

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КУЛІНІЧ АНДРІЙ ГРИГОРОВИЧ

УДК 629.1

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ
КОМПОЗИТІВ ДЛЯ РЕМОНТУ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

Спеціальність 275 Транспортні технології
Галузь знань 27 Транспорт

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ А.Г. Кулініч

Науковий керівник Букетов Андрій Вікторович, д.т.н., професор
Науковий керівник Гусєв Віктор Миколайович, к.т.н., доцент

Херсон – 2021

АНОТАЦІЯ

Кулініч А.Г. Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту транспортних засобів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – транспортні технології (за видами). Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні ресурсу роботи устаткування транспортних засобів за рахунок використання розроблених модифікованих полімерних композитів. Вирішення наукової задачі полягає в удосконаленні методу спрямованого і наперед заданого підвищення характеристик композитів за рахунок обґрунтованого керування процесами структуроутворення, що дозволяє збільшити міжремонтний період експлуатації захисних покриттів, призначених для ремонту засобів водного транспорту.

Актуальність даного напрямку досліджень зумовлена тим, що на сьогодні приділяють значну увагу напрямку створення нових технологій щодо розробки полімерних композитів, які можна широко застосовувати у виробництві і ремонті деталей та об'єктів у різних галузях промисловості, у тому числі й у водному транспорті. Інтенсивність обсягів перевезення вантажів, збільшення умов навантаження транспортних засобів, повсякчасна робота в умовах впливу агресивних середовищ висувають вимоги до покращення показників ресурсозбереження агрегатів транспортних засобів та скорочення термінів ремонтних робіт. У цьому контексті одними з перспективних, які б відповідали вимогам сучасної транспортної промисловості, є епоксидні композитні матеріали, які за своїми експлуатаційними характеристиками у більшості випадків є кращими порівняно з традиційними металами та сплавами. При цьому фізична модифікація епоксидних матеріалів дає змогу створювати композити із

заданим комплексом властивостей. Тому з метою створення нових епоксидних матеріалів з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик, зниження вартості композитів, поліпшення технологічних властивостей, вирішення екологічних проблем у зв'язувач додатково вводять активні до міжфазової взаємодії модифікатори та наповнювачі різної природи за гомеопатичної кількості. Виходячи з цього, проведення досліджень у напрямку розробки нових епоксидних матеріалів для ремонту засобів транспорту є актуальною задачею сьогодення.

Метою роботи є збільшення ресурсу деталей транспортних засобів шляхом підвищення їх стійкості до спрацювання в умовах впливу гідроабразиву внаслідок використання захисних епоксидних покриттів із наперед заданими властивостями.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Здійснити аналіз проблем сьогодення стосовно підвищення ресурсу роботи засобів транспорту і напрямків їх вирішення за рахунок застосування полімерних композитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною стійкістю до гідроабразивного спрацювання.

2. Підвищити ресурс деталей транспортних засобів внаслідок використання захисних покриттів, при формуванні яких встановлено закономірності впливу модифікатора 4-амінобензойної кислоти, мікродисперсних наповнювачів та дискретних волокон на властивості та структуру матеріалів.

3. Розробити математичну модель, яка враховує оптимізацію вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів функціонального призначення.

4. Встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями і стійкістю до гідроабразивного спрацювання за наявності модифікатора, мікродисперсних добавок та дискретних волокон.

5. Розробити рекомендації щодо технології формування і складу

модифікованих полімерних композитів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю для ремонту транспортних засобів.

При вирішенні завдань здобувачем вибрано об'єкт і предмет дослідження, застосовано новітні методики випробувань, а також теоретично обґрунтовано, узагальнено і описано отримані результати, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розроблених матеріалів у виробництво.

Об'єктом дослідження є процеси збільшення ресурсу деталей транспортних засобів у результаті використання захисних покриттів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю. Предметом дослідження є показники властивостей захисного покриття, що містить модифікатор, мікродисперсні добавки і дискретні волокна.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Удосконалено метод збільшення міжремонтного періоду роботи транспортних засобів за рахунок використання модифікованих полімерних композитів з підвищеною стійкістю до дії гідроабразиву, формування яких передбачає обґрунтоване керування процесами структуроутворення за наявності активних до міжфазової взаємодії інгредієнтів.

2. Розроблено математичну модель, яка враховує оптимізацію вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю, а також нові закономірності підвищення ресурсу і експлуатаційних характеристик деталей транспортних засобів залежно від особливостей формування матеріалів.

3. Удосконалено технологію формування покриттів для деталей засобів водного транспорту, яка відрізняється від відомих можливістю спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволяє підвищити ресурс роботи транспортних засобів і поліпшити гідроабразивну зносостійкість композитів.

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні композитів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Як

модифікатор використано 4-амінобензойну кислоту. Для полімеризації композицій використано твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78).

Для поліпшення властивостей епоксидних композитів у зв'язувач вводили мікродисперсні наповнювачі та дискретні волокна. Як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану порошкову титано-алюмінієву суміш (Ti (70 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (15 %)) ($d = 15 \dots 18$ мкм), порошкову суміш (TiH_2 (65 %), FeSiMn (30 %), B_4C (5 %)) ($d = 63$ мкм), а також додатково у зв'язувач вводили дискретні вуглецеві волокна FC-H ($d = 9 \dots 11$ мкм, $l = 20 \dots 30$ мкм).

За результатами проведених експериментальних досліджень обґрунтована можливість підвищення ресурсу роботи устаткування засобів транспорту за рахунок використання у захисному покритті модифікатора 4-амінобензойної кислоти і доведено, що при введенні добавки у кількості $q = 0,1$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 формується матеріал з такими показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 41,8$ МПа; адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,2$ МПа; залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,3$ МПа. Така модифікація забезпечує формування полімеру, який, порівняно з вихідною матрицею, характеризується вищими показниками адгезійної міцності при відриві (у 1,7 разів), а залишкові напруження зростають у 1,6 разів. Це вказує на ефективність введення у епоксидний олігомер синтезованого модифікатора для поліпшення властивостей полімерної матриці як основи при формуванні покриттів для відновлення транспортних засобів.

Розроблено математичну модель щодо оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для ремонту засобів транспорту. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст дисперсного і волокнистого дискретного наповнювачів: порошкова титано-алюмінієва суміш – 0,3...0,5 мас.ч., дискретні вуглецеві волокна – 0,05 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості

епоксидних композитів від $W = 7,4$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 22,8...23,2$ кДж/м². Отримані результати дозволяють створити матеріали з поліпшеними у комплексі показниками фізико-механічних властивостей. Розроблені композити доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення ресурсу експлуатації і ремонту деталей транспортної техніки.

Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден водного транспорту за рахунок використання розробленого матеріалу на основі модифікованої 4-амінобензойною кислотою епоксидної матриці, наповненої активними дисперсними частками у вигляді синтезованої порошкової титано-алюмінієвої суміші (Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %)) ($d = 15...18$ мкм), порошкової суміші (TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %), B₄C (5 %)) ($d = 63$ мкм), а також дискретних вуглецевих волокон FC-H ($d = 9...11$ мкм, $l = 20...30$ мкм) за оптимального вмісту, який у 2,4...3,6 разів має кращі показники інтенсивності спрацювання в умовах дії гідроабразиву порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого покриття для підвищення гідроабразивної зносостійкості деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та підвищених температур.

Розроблений композитний матеріал, захисне покриття і технологію його формування та нанесення впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів. При цьому застосування розробленого захисного покриття дозволяє: зменшити інтенсивність спрацювання до дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів, а періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 2,0...2,5 разів.

Додатково розробки використовують в освітньому процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Ключові слова: ресурс, модифікатор, наповнювач, стійкість до спрацювання, покриття, засоби транспорту.

ABSTRACT

Kulinich A.G. Development of modified polymer composites for the repair of vehicles. – Manuscript of qualifying scientific work.

Dissertation in support of candidature for a doctor of philosophy in specialty 275 Transport technologies (by types). The dissertation was prepared at the Kherson State Maritime Academy, Kherson. Filed for defence at the Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2021.

The thesis is dedicated to the decision of a scientific and technical objective, which involves increasing of a resource of work of the equipment of vehicles use the developed modified polymeric composites. The solution of scientific objective is to improve the method of directed and pre-determined improving of the properties of composites due to sound management of structural processes, which allows to increase the service life of protective coatings intended for repair of water transport.

The relevance of this research area is specified by the fact that as for today significant attention is paid to the development of new technologies regarding polymeric composites which can be widely used in the manufacturing and repairing of details and its component in different branches of industry including water transport. Intensity of cargo transportation goods, increase of loading conditions of vehicles, constant work in the conditions of influence of aggressive environments put forward requirements to improvement of values of resource saving of units of vehicles and reduction of terms of repair work.

In this context, one of the most promising, which would meet the requirements of the modern transport industry, are epoxy composite materials, which in their performance characteristics in most cases are better than traditional metals and alloys. Thus, physical modification of epoxy materials allows to create composites with the set up properties. Therefore, in order to create new epoxy materials with set up performance characteristics, the composite cost reduction, technological properties improvement, and to solve environmental problems, modifiers and fillers of different nature in a homeopathic amount are added to the

binder in addition to the interphase interaction. Based on this, conducting research in the direction of new epoxy materials development for repairs of vehicles is an urgent task today.

The aim of the thesis is to increase the operational life of the vehicles component by increasing their resistance to wear under the influence of hydroabrasive due to the use of protective epoxy coatings with predetermined properties.

To achieve this aim it was necessary to solve the following scientific and practical tasks:

1. To analyze the problems of today in terms of increasing the service life of vehicles and ways for their solution due to use of polymer composites and protective coatings based on them with increased resistance to hydroabrasive wearing.

2. To increase the service life of vehicle parts due to the use of protective coatings, in the formation of which the patterns of influence of the modifier of 4-aminobenzoic acid, microdisperse fillers and discrete fibers on the properties and structure of materials were established.

3. To develop a mathematical model that takes into account the optimization of ingredient content in the formation of protective coatings for functional purposes.

4. To determine the regularities of interrelation of protective coating structure with their adhesion, physical and thermophysical properties and resistance to the hydroabrasive wearing in the presence of modifier, microdisperse additives and discrete fibers.

5. To develop recommendations on the technology of formation and composition of modified polymer composites with high water-abrasive wear resistance for vehicle repair.

In solving these tasks the object and the subject of research were selected by postgraduate student, the newest methods of examining were applied and obtained results were theoretically sound, generalized and described, practical

recommendations for the developed material implementation into manufacturing process were formulated.

The object of the research are processes of increasing of the service life of details of vehicles as a result of usage of protective coatings with improved hydroabrasive wearing. The subject of the research is the indicators of the properties of the protective coating which contain the modifier, microdisperse additives and discrete fibers.

Scientific novelty of the obtained results.

1. The method of increasing the service life of vehicles due to use of modified polymer composites with increased resistance to hydroabrasive, the formation of which involves sound management of structural processes in the presence of active to the interfacial interaction ingredients were improved.

2. A mathematical model that takes into account the optimization of the content of ingredients in the formation of protective coatings with high water-abrasive wear resistance, and new regularities of increasing the service life and operational characteristics of vehicles depending on the peculiarities of the formation of materials have been developed.

3. The technology of forming coatings for parts of water transport vehicles has been improved, which differs from the known ones by the possibility of directional control of interaction processes between epoxy polymer components, which allows to increase the service life of vehicles and improve hydroabrasive wear resistance of composites.

An epoxy diene oligomer ED-20 (GOST 10587-84) was chosen as the main component for the binder in the formation of composites. 4-aminobenzoic acid was used as a modifier. Polyethylene polyamine (TU 6-05-241-202-78) was used for polymerization of the compositions.

Microdisperse fillers and discrete fibers were introduced into the binder to improve the properties of the epoxy composites. As a microdisperse filler for experimental studies the synthesized powder titanium-aluminum mixture (Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %)) ($d = 15...18 \mu\text{m}$), powder mixture

(TiH₂ (65 %), FeSiMn (30%), B₄C (5%)) ($d = 63 \mu\text{m}$) were used, and additionally, discrete carbon fibers FC-H ($d = 9...11 \mu\text{m}$, $l = 20...30 \mu\text{m}$) were introduced into the binder.

Based on the results of experimental research, the possibility of increasing the service life of vehicle equipment through the use of 4-aminobenzoic acid modifier in the protective coating and proved that the introduction of the additive in the amount of $q = 0,1$ wt.pts. per 100 wt.pts. of ED-20 oligomer is formed material with the following properties: adhesive strength at break – $\sigma_a = 41,8$ MPa; shear strength – $\tau = 8,2$ MPa; residual stresses – $\sigma_r = 2,3$ MPa. This modification provides the formation of a polymer, which, compared with the original matrix, is characterized by higher adhesion strength at break (1,7 times), and residual stresses increase 1,6 times. This indicates the effectiveness of the introduction of the synthesized modifier into the epoxy oligomer to improve the properties of the polymer matrix as a basis for the formation of coatings for the restoration of vehicles.

A mathematical model for optimizing the content of components in the formation of protective coatings for vehicle repair has been developed. By the method of mathematical planning of the experiment the optimal content of dispersed and fibrous discrete fillers were determined: powder titanium-aluminum mixture – 0,3...0,5 wt.pts., discrete carbon fibers – 0,05 wt.pts. per 100 wt.pts. of the ED-20 epoxy oligomer. The introduction of such ingredients into the epoxy binder allows to increase the impact strength of epoxy composites from $W = 7,4 \text{ kJ/m}^2$ (for epoxy matrix) to $W = 22,8...23,2 \text{ kJ/m}^2$. The obtained results allow to create materials with improved in the complex indicators of physical and mechanical properties. The developed composites should be used in the form of protective coatings to increase the service life and repair of parts of transport equipment.

Recommendations for improving the efficiency and service life of water transport vessels were developed through the use of the developed material on the basis of modified 4-aminobenzoic acid epoxy matrix filled with active dispersed

particles in the form of synthesized powder titanium-aluminum mixture (Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %)) ($d = 15...18 \mu\text{m}$), powder mixture (TiH₂ (65%), FeSiMn (30%), B₄C (5%)) ($d = 63 \mu\text{m}$), and discrete carbon fibers FC -H ($d = 9...11 \text{ мкм}$, $l = 20...30 \text{ мкм}$) at the optimal content, which is 2,4...3,6 times better than the intensity of operation under the conditions of hydroabrasive compared to known world counterparts. This is evidence of the need to use the developed coating to increase the water-abrasive wear resistance of the parts of water transport that operate under the influence of mechanical loads and elevated temperatures.

Developed composite material, protective coating and the technology of their formation and application is implemented in the LLC «SRZ» (Mariupol), which allows you to avoid the use of traditional and well-known coatings. Thus application of the developed protective coating allows to reduce intensity of wearing to the action of a hydroabrasive of details in 2,4...3,6 times, and periodicity of restoration of defective sites of details in 2,0...2,5 times.

Additionally, the developments are used in the educational process at the Kherson State Maritime Academy in the preparation of masters and postgraduate students.

Key words: service life, modifier, filler, wear resistance, coating, vehicles.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Гусєв, В.М., Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів. Вісник ХНТУ. **2** (65), 19–26 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
2. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Гусєв, В.М., Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів. Наукові нотатки. **63**, 34–39 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження адгезійних властивостей і залишкових напружень, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
3. Букетов, А.В., Гусєв, В.М., **Кулініч, А.Г.**, Якущенко, С.В., Житник Д.В.: Оптимізація вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів. Науковий вісник ХДМА. **2** (23), 58–67 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: розроблення моделі методом математичного планування експерименту).

Статті у наукових фахових виданнях України,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Buketov, A.V., Smetankin, S.A., Akimov, A.V., **Kulinich, A.G.**: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* **26**, 403–411 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.15407/fm26.02.403)* (Внесок дисертанта: обговорення одержаних результатів дослідження).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., Smetankin, S., **Kulinich, A.**, Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. SAE Int. J. Mater. Manuf. **13**, 05-13-01–0006 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi: 10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
2. Buketov, A.V., **Kulinich, A.G.**, Akimov, A.V., Smetankin, S.O., Gusev, V.N., Levkivskiy, R.N.: Research of activation energy of thermal breakdown of polymer composites modified by 4-aminobenzoic acid. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. **11**, 99–112 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження ефективної енергії активації, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
3. Buketov, A.V., Sapronova, A.V., Sapronov, O.O., Buketova, N.M., Sotsenko, V.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Smetankin, S.O., **Kulinich, A.G.**, Kulinich, V.G.: Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. **11**, 113–127 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031192)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

Тези наукових доповідей:

1. Букетов, А.В., Сапронова, А.В., Лещенко, О.В., **Кулініч, А.Г.**: Аналіз поверхні руйнування нанокompозитних матеріалів методом електронної мікроскопії. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». pp. 168–169., Вінниця, 22-24

- травня (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
2. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., **Кулинич, А.Г.**, Амелин, М.Ю.: Анализ процессов термической деструкции модифицированных эпоксикомпозитов. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». pp. 170–172., Вінниця, 22-24 травня (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
 3. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Дослідження енергії активації термічної деструкції полімерних композитів, модифікованих 4-амінобензойною кислотою (4-aminobenzoic acid). Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р. 32., Тернопіль, 22–24 травня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження ефективної енергії активації).
 4. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Сапронов, А.А., Юренин, К.Ю., Кулинич, В.Г., **Кулинич, А.Г.**, Безбах, О.Н., Негруца, Р.Ю.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбаматом). Матеріали IV-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації – 2018». р. 96., Херсон (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
 5. Buketov, A., Smetankin, S., Sapronov, A., Yurenin, K., Kulinich, V., **Kulinich, A.**, Bezbakh, O., Negrutsa, R.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles. 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies. pp. 74., Ninghai, China, 24–26 October (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
 6. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Негруца, Р.Ю., Амелін, М.Ю., Безбах, О.М.: Вплив модифікатора на фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Матеріали – Всеукраїнської наукової конференції «Сучасні технології обробки матеріалів». р. 28., Миколаїв, 1-2 листопада (2018).

(Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження фізико-механічні властивості епоксидних композитів).

7. **Кулинич, А., Гусев, В., Левковский, Р.:** Исследование адгезионных свойств модифицированных полимерных композитов. Материалы Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики». pp. 189–190., Караганда, 12–13 июня (2019). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження адгезійних властивостей модифікованих полімерних композитів).

ЗМІСТ

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ Й ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ	25
1.1. Загальні відомості про полімери та їх модифікація.....	26
1.2. Полімерні композити з дисперсними та волокнистими наповнювачами, їх властивості	32
1.3. Висновки та основні напрямки дослідження.....	40
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	43
2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів	43
2.2. Методи дослідження полімерних композитів	49
2.2.1. Методи дослідження адгезійних властивостей та залишкових напружень..	49
2.2.2. Методи дослідження руйнівних напружень, модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості.	51
2.2.3. Вивчення теплофізичних властивостей.	51
2.2.4. Аналіз структури полімерних матеріалів.	52
2.2.5. Дослідження енергії активації епоксидних композитів.....	52
2.2.6. Дослідження стійкості композитів до гідроабразивного спрацювання.	54
2.3. Оптимізація складу композитів методом математичного планування експерименту.....	55
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНОЇ МАТРИЦІ З ПОКРАЩЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	58
3.1. Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів.....	59
3.2. Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико- механічні властивості епоксидних композитних матеріалів	62

3.3. Особливості впливу модифікатора на теплофізичні властивості епоксидних композитів в умовах зростання температури	70
3.4. Дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованих полімерних композитів.....	81
3.5. Висновки.....	92
РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ВПЛИВУ МІКРОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТНОЇ ТЕХНІКИ.....	96
4.1. Дослідження впливу модифікованої високовольтним електророзрядом порошкової суміші на властивості полімерних композитних матеріалів	96
4.2. Вплив модифікованого високовольтним електророзрядом наповнювача на теплофізичні властивості епоксикомпозитів.....	104
4.3. Дослідження впливу вуглеволокна FC-N на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів	117
4.4. Вивчення теплофізичних властивостей наповнених порошковою сумішшю композитів.....	123
4.5 Використання методу математичного планування експерименту з метою визначення оптимального вмісту компонентів для полімерних композитів	134
4.6. Дослідження інтенсивності спрацювання в умовах впливу гідроабразиву полімерних композитів для засобів транспорту.....	144
4.7. Зносостійкі модифіковані епоксикомпозити для підвищення експлуатаційних характеристик засобів транспорту	148
4.8. Висновки.....	152
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ	157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	161
ДОДАТКИ.....	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ПКМ	полімерний композитний матеріал
ПКП	полімеркомпозитне покриття
ЕПК	епокси-поліефірний композит
ПЕПА	поліетиленполіамін
УЗО	ультразвукова обробка
ДТА	диференціально-термічний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
T	теплостійкість (за Мартенсом)
δ	усадка
ТКЛР, α	термічний коефіцієнт лінійного розширення
T_c	температура склування
T_n	початкова температура екзо ефекту
T_k	кінцева температура екзо ефекту
Δm	втрата маси
σ_a	адгезійна міцність при відриві
σ_z	залишкові напруження
E	модуль пружності при згинанні
σ_{z2}	руйнівні напруження при згинанні
W	ударна в'язкість

ВСТУП

Актуальність роботи. Провідні науковці України та країн світу приділяють значну увагу напрямку створення нових технологій щодо розробки полімерних композитів, які можна широко застосовувати у виробництві і ремонті деталей та об'єктів у різних галузях промисловості, таких як судно-, машино-, авто- та авіабудування. Фундаментальність дослідження зумовлюється тим, що вказані галузі належать до провідних в світовій економіці, а річковий та морський транспорт широко використовується у сфері транспортних вантажних перевезень. Інтенсивність обсягів перевезення вантажів, збільшення умов навантаження транспортних засобів, технологічного обладнання, повсякчасна робота в умовах впливу агресивних природних середовищ висувають вимоги до покращення показників ресурсозбереження агрегатів транспортних засобів та скорочення термінів ремонтних робіт. Цим пояснюють тісну співпрацю промисловості та науки у напрямку розроблення та створення нових матеріалів з підвищеними техніко-експлуатаційними характеристиками, а саме – композитних матеріалів на основі полімерів.

Одними з перспективних, які б відповідали вимогам сучасної транспортної промисловості, є епоксидні композитні матеріали, що за своїми експлуатаційними характеристиками у більшості випадків є кращими порівняно з традиційними металами та сплавами. Такі матеріали привертають підвищену увагу, оскільки на їх основі відносно технологічно нескладно і з незначними витратами можна створювати композити з необхідними й наперед заданими властивостями. Потенціал епоксидних матеріалів досить великий завдяки різноманітності природи, форми, розміру і вартості інгредієнтів, невичерпної варіабельності складів композитів на їх основі та методів модифікації. При цьому фізична модифікація епоксидних матеріалів дає змогу створювати композити із заданим комплексом властивостей. Тому з метою створення нових епоксидних матеріалів з

комплексом необхідних експлуатаційних характеристик, зниження їх вартості, поліпшення технологічних властивостей, вирішення екологічних проблем у зв'язувач додатково вводять активні до міжфазової взаємодії модифікатори та наповнювачі різної природи за гомеопатичної кількості. Виходячи з цього, проведення досліджень у напрямку розробки нових епоксидних матеріалів для ремонту засобів транспорту є актуальною задачею сьогодення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Основні наукові результати дисертації отримано у процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Закономірності створення антикорозійних і зносостійких полімерних нанокompозитів для відновлення засобів водного та наземного військового транспорту» (№ д.р. 0119U103636), «Дослідження і розробка нових матеріалів та технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д.р. 0117U000443 22i/17). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – збільшити ресурс деталей транспортних засобів шляхом підвищення їх стійкості до спрацювання в умовах впливу гідроабразиву внаслідок використання захисних епоксидних покриттів із наперед заданими властивостями.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Здійснити аналіз проблем сьогодення стосовно підвищення ресурсу роботи засобів транспорту і напрямків їх вирішення за рахунок застосування полімерних композитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною стійкістю до гідроабразивного спрацювання.

2. Підвищити ресурс деталей транспортних засобів внаслідок використання захисних покриттів, при формуванні яких встановлено

закономірності впливу модифікатора 4-амінобензойної кислоти, мікродисперсних наповнювачів та дискретних волокон на властивості та структуру матеріалів.

3. Розробити математичну модель, яка враховує оптимізацію вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів функціонального призначення.

4. Встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями і стійкістю до гідроабразивного спрацювання за наявності модифікатора, мікродисперсних добавок та дискретних волокон.

5. Розробити рекомендації щодо технології формування і складу модифікованих полімерних композитів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю для ремонту транспортних засобів.

Об'єкт дослідження – процеси збільшення ресурсу деталей транспортних засобів у результаті використання захисних покриттів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю.

Предмет дослідження – показники властивостей захисного покриття, що містить модифікатор, мікродисперсні добавки і дискретні волокна.

Методи дослідження. Методи дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень, модуля пружності, руйнівних напружень при згинанні, ударної в'язкості і стійкості до спрацювання в умовах впливу гідроабразиву епоксидних композитів та захисних покриттів. Додатково використано методи дослідження теплофізичних (диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість) властивостей та структури (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels)) матеріалів. Для оптимізації інгредієнтів у захисному покритті застосовані методи статистичної обробки результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Удосконалено метод збільшення міжремонтного періоду роботи

транспортних засобів за рахунок використання модифікованих полімерних композитів з підвищеною стійкістю до дії гідроабразиву, формування яких передбачає обґрунтоване керування процесами структуроутворення за наявності активних до міжфазової взаємодії інгредієнтів.

2. Розроблено математичну модель, яка враховує оптимізацію вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю, а також нові закономірності підвищення ресурсу і експлуатаційних характеристик деталей транспортних засобів залежно від особливостей формування матеріалів.

3. Удосконалено технологію формування покриттів для деталей засобів водного транспорту, яка відрізняється від відомих можливістю спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволяє підвищити ресурс роботи транспортних засобів і поліпшити гідроабразивну зносостійкість композитів.

Практичне значення роботи.

1. Розроблено метод збільшення міжремонтного періоду роботи деталей транспортних засобів, який ґрунтується на використанні технології формування стійких до дії гідроабразиву захисних покриттів шляхом введення у епоксидний зв'язувач модифікатора 4-амінобензойної кислоти, мікродисперсного наповнювача у вигляді часток синтезованої титано-алюмінієвої суміші та порошкової суміші, а також дискретних вуглецевих волокон за оптимального вмісту.

2. З метою прогнозування і оцінки динаміки властивостей захисних покриттів для деталей транспортних засобів розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні адгезивів, яка враховує комплексний вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти та синтезованої титано-алюмінієвої суміші.

3. Розроблено рекомендації щодо підвищення міжремонтного ресурсу роботи засобів транспорту. Композитний матеріал, захисне покриття і технологію його формування та нанесення впроваджено в ТОВ

«Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів. При цьому застосування розробленого захисного покриття дозволяє: зменшити інтенсивність спрацювання до дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів, а періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 2,0...2,5 разів. Додатково розробки використовують у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Особистий внесок автора. У дисертаційну роботу увійшли наукові результати, отримані автором особисто. Автору належать постановка задачі і вибір методик дослідження. Автор приймав безпосередню участь при проведенні та обробці результатів експерименту, аналізі та узагальненні результатів досліджень. Запропоновано об'єкти, методи дослідження та основні напрямки практичного впровадження розробок, викладених у дисертаційній роботі. Здобувачем виготовлено експериментальні зразки для дослідження властивостей полімерних композитів, узагальнено та описано отримані результати. Постановку мети, завдань дослідження, обговорення результатів експериментів та висновків дисертант виконав у співпраці з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: VI-й Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (м. Вінниця, 2018), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м. Тернопіль, 2018), IV-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації – 2018» (м. Херсон, 2018). 10-th International Conference «Advanced Materials and Technologies» (Ninghai, China, 2018), Всеукраїнській науковій конференції «Сучасні технології обробки матеріалів» (м. Миколаїв, 2018), Международной научной конференции «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (г. Караганда, 2019).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 14 наукових праць, включаючи 4 статті у міжнародних журналах та журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 3 статті у фахових виданнях, 7 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозіумах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота виконана на 148 сторінках машинописного тексту, включає 46 рисунків, 31 таблицю, список використаних джерел із 170 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації – 186 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ Й ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

На сьогодні транспорт і транспортні перевезення є одним з основних напрямків обслуговування в глобальній світовій економіці. Особливо, це стосується такої важливої та потужної галузі як річковий і морський транспорт, яка є одним з ключових аспектів в організації роботи українських та зарубіжних логістичних компаній. Широке використання річкового і морського транспорту в сфері обслуговування обумовлено ефективністю, оперативністю, можливістю доставки нестандартних, в тому числі великогабаритних та хімічно агресивних вантажів, економічною доцільністю та іншими факторами. Однак, в той же час, необхідно зазначити, що річковий і, особливо, морський транспорт піддаються постійним, часто критичним навантаженням на корпус, механізми, устаткування та обладнання. Серед основних негативних чинників можна виділити практично безперервний вплив атмосферних середовищ (підвищена або знижена температура повітря і води, в тому числі солоної, висока вологість, постійна зміна кліматичних поясів та ін.), а також механічні та динамічні навантаження (наприклад, вібрація), які надають істотний вплив на безперебійну роботу механізмів та устаткування морських суден і призводять до зменшення тривалості міжремонтного періоду. Розробка нових полімерних композитних матеріалів (КМ) з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями, які успішно використовують в галузі суднобудування, а також для ремонту річкового і морського транспорту, в тому числі й у процесі експлуатації, – важливий напрямок сучасної науки та техніки, особливо в таких галузях як транспорт і механічна інженерія [1-16].

1.1 Загальні відомості про полімери та їх модифікація

Відомо [17-28], що одним з основних класів матеріалів, які відповідають жорстким, часто суперечливим вимогам, таким як забезпечення мінімальної маси конструкцій, максимальної міцності, жорсткості, надійності, зносостійкості, довговічності при роботі у критичних умовах навантаження, при високих температурах і в агресивних середовищах є полімерні КМ. Розвиток технології формування полімерних КМ на сьогодні визначається науковими дослідженнями в області полімерного матеріалознавства, оскільки проблема взаємодії модифікаторів, наповнювачів та зв'язувачів дуже багатогранна [29-36].

Полімери та модифіковані композити на їх основі знайшли широке використання як конструкційні матеріали. До таких матеріалів ставлять підвищені вимоги щодо їх фізико-механічних і теплофізичних властивостей, які насамперед залежать від надмолекулярної структури полімерів [37-54].

Загальновідомо [55-65], що полімери – це хімічні високомолекулярні сполуки, які за своєю природою поділяються на неорганічні (скло, алмаз та ін.) та органічні (поліетилен, целюлоза та ін.), а за походженням – на природні (утворюються за рахунок процесів, що відбуваються у природному середовищі) та синтетичні (утворюються в результаті хімічної реакції полімеризації та синтезуються з хімічних сполук).

Значна варіативність та багатокомпонентність хімічних з'єднань полімерних матеріалів дають змогу створювати нові матеріали, які за своїми фізико-механічними та теплофізичними властивостями суттєво перевищують традиційні матеріали (метали, скло, деревина та ін.). Це, поза всяким сумнівом, розширює спектр їх використання в різних галузях промисловості, особливо в річковому та морському транспорті.

Дуже часто завдяки своїм високим експлуатаційним характеристикам у вигляді основного компоненту полімерних композицій використовують епоксидні смоли, які характеризуються чималим спектром поліпшених

властивостей. Серед основних з них можна відзначити температуру тверднення, добру взаємодію смоли і пластифікаторів чи модифікаторів, які є рідкими компонентами та характеризуються низькою в'язкістю й усадкою в процесі тверднення, що, у свою чергу, позначається на показниках залишкових напружень. Також необхідно відмітити діапазон відомих епоксидних смол і твердників, що надає можливість формувати полімерні матеріали з прогнозованим комплексом властивостей. При цьому у процесі хімічної реакції полімеризації не виділяється вода або будь-які летючі речовини. Внаслідок цього епоксидні КМ мають поліпшені адгезійні властивості до великої кількості металевих та неметалевих компонентів, значну водо- та хімічну стійкість та ін. [55-66].

Епоксидні смоли складаються з компонентів, які вступають у хімічну реакцію і полімеризуються твердником під час змішування. Діанові епоксидні смоли (ЕД-8, ЕД-10, ЕД-14, ЕД-16, ЕД-20 та ін.) поділяються на низькомолекулярні епоксидіанові смоли та олігомери середньої молекулярної маси [19].

Чимало полімерних матеріалів створюють на основі діанових епоксидних зв'язувачів. Зазначимо, що при формуванні КМ як основний компонент для зв'язувача досить часто обирають епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який широко застосовують на транспорті у вигляді покриттів, клеїв та ін. Це обґрунтовано тим, що епоксидні смоли та матеріали, основним компонентом у яких є саме епоксидні олігомери характеризуються значною адгезійною та когезійною міцністю (тобто, високою здатністю до хімічної взаємодії з поверхнею багатьох органічних і мінеральних добавок), відносною нескладністю формування, спроможністю протистояти впливу атмосферного середовища та механічних навантажень, еластичністю і, в той же час, жорсткістю та міцністю, незначними показниками усадки в процесі твердіння, достатньо високим рівнем технологічності при нанесенні на поверхні складного профілю, широкою функціональністю використання, помітно підвищеними

характеристиками зносостійкості, а також значною економічною ефективністю [67-74].

Загальновідомо [75-83], що епоксидні КМ – одні з найпоширеніших сучасних матеріалів, які знайшли практичне застосування в різних галузях промисловості, що зумовлено цілим комплексом функціональних та експлуатаційних характеристик. Але, поряд з великим спектром позитивних характеристик, епоксидні полімерні матеріали мають також деякі недоліки, до яких можна віднести недостатню пластичність, іноді значні залишкові напруження в затверджених системах, що, у свою чергу, призводить до утворення мікротріщин та зниження механічної міцності зразків [78]. Незважаючи на значну кількість досліджень та наукових праць щодо усунення вказаних недоліків з метою підвищення експлуатаційної надійності полімерів актуальним на сьогодні є пошук шляхів, які спрямовані на якісну зміну їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Одним з фундаментальних напрямів є метод модифікування композицій [77], який спрямований на зміну властивостей полімерів [84-104] за рахунок прогнозованого регулювання їх надмолекулярної структури.

На сьогодні загальноприйнятими або класичними методами модифікації полімерних матеріалів є хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи модифікації.

Під хімічною модифікацією розуміють регулювання хімічного складу полімеру і його молекулярної маси під впливом хімічно активної компоненти, різні форми полімеризації і поліконденсації, зшивання полімерних ланцюгів та ін.

Фізико-хімічна модифікація, в свою чергу, спрямована на зміну молекулярної структури полімерних матеріалів шляхом регулювання міжмолекулярної взаємодії в багатокомпонентних полімерних системах.

Фізична модифікація полімерів – це трансформація структури надмолекулярних утворень без зміни хімічного складу полімеру під впливом різних фізичних полів (електричного, магнітного та ін.), ультразвуковою,

вібраційною, термохімічною обробкою і підвищеним тиском, різними видами випромінювань (струми високої частоти, ультрафіолетове, інфрачервоне та ін.).

У праці [105] досліджено вплив на фізико-механічні та теплофізичні властивості полімерних матеріалів реакційноздатного до взаємодії з макромолекулами діанового олігомеру завдяки значній кількості активних груп модифікатора 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропіоаміду (МТЦФПА). Встановлено, що за вмісту модифікатора $q = 1,00$ мас.ч. поліпшуються адгезійні властивості у 1,4...1,6 рази, а когезійні властивості за вмісту МТЦФПА у кількості $q = 0,10...0,25$ мас.ч. – у 1,1...1,6 рази. Також про інтенсивну хімічно активну взаємодію модифікатора МТЦФПА з епоксидним зв'язувачем свідчать підвищені показники теплостійкості та знижені залишкові напруження модифікованої епоксидної матриці. Встановлено ефективність використання 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропіоаміду для збільшення ресурсу роботи деталей вузлів тертя.

У працях [106-109] запропоновано використання модифікаторів оксиду та карбонату срібла для підвищення зносостійкості вузлів тертя. Зазначено концентрацію модифікатора карбонату срібла (КС) у складі композиції «епоксидний зв'язувач – модифікатор», за якої встановлено максимальні значення показників адгезійних властивостей, при цьому підвищення залишкових напружень незначне. Також за присутності модифікаторів суттєво зростають показники фізико-механічних властивостей КМ: модуль пружності підвищується на 20 %, руйнівні напруження при згинанні – на 40...150 %, ударна в'язкість – на 50...120 %. Результати дослідження модифікованого оксидом срібла (ОС) епоксидного КМ так само показують ефективність впливу модифікатора на поліпшення властивостей композитів. При майже стабільних значеннях залишкових напружень за різного вмісту добавки відмічено підвищення показників адгезійної міцності при відриві та зсуві. Зазначено несуттєвий вплив оксиду срібла на руйнівні напруження при

згинанні за незначного вмісту ОС та зростання показників когезійної міцності при збільшенні концентрації модифікатора у КМ. У свою чергу, значення модуля пружності при згинанні демонструють зворотну тенденцію – підвищення характеристики при незначному вмісті ОС та зниження жорсткості при збільшенні концентрації оксиду срібла у складі полімерної композиції. У той же час експериментально встановлено мінімальний вплив на теплофізичні властивості КМ модифікатора оксиду срібла та суттєве їх поліпшення при введенні у зв'язувач карбонату срібла. У результаті дослідження визначено оптимальний вміст вказаних модифікаторів у полімерній композиції.

У працях [110-112] вивчено фізико-механічні і теплофізичні властивості модифікованих парааміноазобензолом (ПААБ) епоксидних композитів для захисних покриттів та ремонту засобів транспорту. Визначено оптимальну концентрацію у епоксидному зв'язувачі модифікатора парааміноазобензолу, за якої КМ демонструє стабільні, порівняно з модифікованою ультразвуковою обробкою вихідною епоксидною матрицею, значення руйнівних напружень при згинанні, а показники адгезійних властивостей збільшуються у 1,2...1,8 рази, когезійні – у 1,4...1,6 рази і водночас покращуються показники теплофізичних характеристик матеріалів (теплостійкість, температура склування та ін.).

У працях [113-115] наведено результати дослідження модифікованих полімерних композитів для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів транспорту, які показали покращення адгезійних властивостей, зростання фізико-механічних характеристик і теплостійкості, що свідчить про суттєвий вплив модифікатора бензен-1,3-діаміну не лише на механічні, але й теплофізичні властивості епоксидної матриці. Отримані результати дозволяють рекомендувати використання КМ у вигляді покриттів на довговимірних поверхнях складного профілю, які працюють у різних діапазонах підвищених температур.

У наукових публікаціях [116, 117] наведено технологічні схеми

формування модифікованих епокси-поліефірних композитів (ЕПК). Додатково досліджено адгезійні, фізико-механічні та теплофізичні властивості епокси-поліефірних матриць, модифікованих ароматичним діізоціанатом метилендифенілдіізоціанатом (4,4–MDI). На підґрунті наведених результатів дослідження властивостей епокси-поліефірних композитів констатовано ефективність застосування модифікатора 4,4–MDI при формуванні епокси-поліефірної матриці. При цьому забезпечується збільшення показників адгезійних, а також поліпшення фізико-механічних та теплофізичних властивостей КМ і покриттів на їх основі. Закономірно, що використання поліефірної компоненти у епоксидному зв'язувачі у поєднанні з модифікатором метилендифенілдіізоціанатом при формуванні композитів вважається доволі ефективним для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів.

У праці [118] проведено комплексне дослідження впливу різноманітних модифікаторів на властивості епоксидної матриці. Досліджено адгезійні та когезійні властивості модифікованої матриці від вмісту модифікаторів 4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-діетилдитіокарбамату) (МФЕТК) [118, 119], 3,3¹-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрилу) (ФБХПП) [118, 120] та 1,4-біс(N,N діетилдитіокарбамато)бензену (ДЕТКБ) [118, 121]. Отриманні результати свідчать про високий ступінь зшивання епоксидної матриці, що підтверджено підвищеними показниками її фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями запропоновано оптимальний вміст модифікаторів 4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-діетилдитіокарбамату), 3,3¹-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрилу) та 1,4-біс(N,N діетилдитіокарбамато)бензену.

Враховуючи зазначене вище, перспективним є дослідження впливу нових синтезованих і активних до міжфазової взаємодії модифікаторів на фізико-механічні та теплофізичні властивості КМ на основі епоксидного зв'язувача.

1.2 Полімерні композити з дисперсними та волокнистими наповнювачами, їх властивості

Сучасний розвиток науки і технологій вимагає створення нових матеріалів з комплексом необхідних властивостей. Підґрунтям для отримання сучасних полімерних КМ є результати досліджень, спрямованих на створення наукових основ технології одержання наповнених полімерів. Основними напрямками таких досліджень можна зазначити: вивчення адгезії полімерів до наповнювачів, поверхневих явищ на межі поділу фаз «полімер – добавка»; дослідження взаємодії полімеру й дисперсних часток та волокон, яка визначає механізм зміцнювання і умови, за яких реалізується оптимальний комплекс фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей наповнених полімерів [17, 18, 122-131].

Досягнути покращення властивостей полімерних композитів можна за рахунок зміни режимів процесів полімеризації, а також корегуючи природу наповнювачів та їх вміст у складі композицій. Як наповнювачі для виготовлення КМ можуть бути використані практично всі природні матеріали, а також добавки, створені людиною в процесі її життєдіяльності. Розміри і форму дисперсних часток змінюють залежно від прогнозованих і необхідних властивостей створюваних композитів.

Широкого поширення як наповнювачі для КМ набули такі матеріали:

– порошкоподібні, серед яких відзначимо матеріали природного (тальк, крейда, кварц, каолін та ін.) і штучного (метали, силікати, технічні вуглеці та ін.) походження;

– волокнисті, до яких відносять матеріали природного походження (азбест, волластоніт та ін.), а також створені людиною (метали, полімери, скло, кристали, ниткоподібні та ін.).

Як зазначено вище, при створенні нових КМ конструкційного призначення у вигляді матриці найчастіше застосовують епоксидні полімери. З метою досягнення максимального ступеня реалізації фізико-механічних

характеристик наповнювачів у властивостях створюваних полімерних матеріалів на основі епоксидної матриці, вміст часток у складі композицій іноді може досягати 85 % [132].

При введенні наповнювача у зв'язувач власне добавка забезпечує досягнення основних конструктивних і функціональних властивостей КМ. Через це при формуванні КМ із заданими необхідними властивостями основною вимогою є правильний вибір наповнювача, тому що навіть незначний вміст добавки може привести до суттєвих змін фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів.

Для поліпшення властивостей епоксидних КМ широкого застосування отримали дисперсні та волокнисті наповнювачі природного і штучного походження, які характеризуються досить високими показниками фізико-механічних та теплофізичних характеристик порівняно з епоксидною матрицею.

Волокнисті наповнювачі можуть бути у вигляді дискретних чи неперервних волокон та тканин, а дисперсні наповнювачі – у вигляді часток з розмірами мікронних і нанорозмірних величин – мають різноманітну форму (кубічну, кулясту, неозначену форму).

До основних ознак дисперсних наповнювачів зазвичай відносять розмір часток та форму. У свою чергу, за формою часток дисперсні наповнювачі підрозділяють на такі групи: ізометричні або блокові (які за своєю формою є близькими до сферичної або кубічної форми); анізометричні волокнисті або голкові (мають форму, яка подібна до циліндричної чи призматичної); анізометричні пластинчасті або лускові (їх форма схожа до форми диска або плоского паралелепіпеда) [133, 134].

За впливом на властивості КМ наповнювачі поділяються на інертні та активні. Інертні наповнювачі майже не впливають на властивості полімерного композиту. Активні наповнювачі, навпаки, демонструють значний вплив на властивості полімерних КМ.

Для отримання високих показників когезійних характеристик при формуванні КМ з волокнистими або дисперсними наповнювачами важливе

значення мають такі фізико-хімічні процеси як змочування, адсорбція та адгезія на межі поділу фаз «полімер – наповнювач». Наповнювачі за своєю спроможністю до змочування, яка визначається співвідношенням вільних поверхневих енергій епоксидної матриці та добавки, поділяють на наповнювачі з високою (коли майже повністю змочується поверхня наповнювача епоксидними зв'язувачами) або низькою (у цьому випадку поверхні наповнювача практично не змочуються) поверхневою енергією. До першої групи наповнювачів можна віднести металеві, скляні, кварцові, вуглецеві, а до другої – практично всі синтетичні та штучні матеріали [133, 134].

Найкраще змочування полімерами твердих тіл буде мати місце за умови сильної адсорбційної взаємодії полімеру й наповнювача чи основи, за якої сили взаємодії на межі поділу фаз мали би змогу розгорнути полімерну молекулу. Отже, вибір способу модифікації поверхні наповнювача повинен передбачати забезпечення міцного зв'язку полімерних молекул з поверхнею наповнювача. Зміцнення взаємодії поверхні твердого тіла з полімером можна досягнути різними шляхами, з яких найбільше значення має поверхнева хімічна модифікація наповнювача або фізична модифікація зв'язувача органічними та неорганічними добавками. Має місце також хімічне прищеплення полімеру до неорганічної поверхні [17, 18].

Авторами [133, 134] зазначено, що для досягнення високо ступеня змочування при формуванні КМ, яке сприятиме поліпшенню фізико-механічних властивостей, на початкових стадіях доцільно використовувати наповнювачі з високою поверхневою енергією. Також зауважено, що додаткове введення у зв'язувач поверхнево-активних речовин знижує поверхневий натяг олігомеру та підвищує енергію змочування. Тобто, за умови, коли поверхневий натяг армуючого матеріалу високий, можна досягнути підвищення поверхневого натягу матриці. Інакше кажучи, термодинамічна робота когезії компоненту композита, який характеризується меншим значенням поверхневого натягу, визначатиме мінімальну термодинамічну роботу адгезії КМ. Отже, при формуванні КМ та при виборі

армуючого наповнювача, важливо враховувати поверхневий натяг зв'язувача і наповнювача залежно від молекулярної маси полімеру й розміру часток, а також співвідношення фізико-механічних властивостей інгредієнтів. Особливо на це необхідно звертати увагу при створенні композитів, до складу яких вводять дисперсні та волокнисті наповнювачі одночасно або дисперсні чи волокнисті наповнювачі різної хімічної природи. Зауважено, що при спільному використанні різних груп наповнювачів, на межі поділу фаз «волокнистий наповнювач – діановий олігомер» або «дисперсний наповнювач – діановий олігомер» відбувається перерозподіл макромолекул компонентів залежно від їх термодинамічної та кінетичної активності, а також від розміру часток та молекулярної маси полімеру.

Показано [133, 134], що при експлуатації армованих композитних конструкцій однією з причин руйнування адгезійного контакту є деструкція зовнішніх поверхневих шарів, які можуть виникати на межі поділу фаз. Вони можуть бути «м'якими», оскільки формуються в результаті впливу різних технологічних і фізико-хімічних факторів та незначної адсорбції, що зумовлює невисоку міцність зчеплення компонентів матриці. Серед причин, які можуть призводити до формування «м'яких» поверхневих шарів вказано наявність атмосферних природних чинників при формуванні КМ, забруднення поверхонь дисперсних часток та волокон, що передбачає недостатнє змочування наповнювача зв'язувачем. Вказаних причин можна позбутися перед процесом формування композитів за рахунок корегування методів попередньої підготовки часток і волокон. Однак, термодинаміку взаємодії на межі поділу фаз, поряд із наведеними факторами, визначають також фізико-хімічні процеси, які спричиняють зміну властивостей зовнішніх «м'яких» поверхневих шарів під час формування КМ. Водночас до утворення «жорстких» поверхневих шарів при зшиванні КМ, що забезпечує покращення когезійних властивостей та експлуатаційних характеристик матеріалів в цілому, приводить формування надмолекулярних структур у полімері за рахунок активації міжфазової взаємодії в результаті значної

рухливості макромолекул на початкових етапах формування КМ.

На підставі наукових праць [133, 134] автором праці [135] стосовно обґрунтування механізмів взаємодії на межі поділу фаз «олігомер – наповнювач» запропоновано чотири основні гіпотези щодо впливу на геометрію та структурні характеристики зовнішніх поверхневих шарів наповнювача у вигляді дисперсних часток.

1. Хімічна гіпотеза. Зазначено, що формування фізичних і хімічних зв'язків на межі поділу фаз «олігомер – наповнювач» залежить від швидкості перебігу процесів взаємодії макромолекул олігомеру з активним центрами на поверхні наповнювача. Структурні характеристики та геометрія зовнішніх поверхневих шарів навколо наповнювача в полімерному композиті при його зшиванні залежить від рухливості сегментів макромолекул зв'язувача та, зважаючи на обмеження у часі, впливає на швидкість процесів міжфазової взаємодії. Кількість фізичних і хімічних зв'язків на межі поділу фаз «олігомер – наповнювач» залежить від перебігу процесів взаємодії, адсорбції макромолекул на поверхні часток, що визначає кінетичні та термодинамічні параметри структуроутворення.

2. Фізико-хімічна гіпотеза. Віддалені від поверхні наповнювача зовнішні поверхневі шари зв'язувача впливають на зміну властивостей адсорбційного шару, що можна пояснити обмеженням конформаційного набору макромолекул. Поверхня часток наповнювача зумовлює обмеження рухливості сегментів, ланцюгів і бокових груп макромолекул та впливає на стеричні ефекти, змінюючи структуру зовнішніх поверхневих шарів.

3. Деформаційна гіпотеза. Ця гіпотеза ґрунтується на припущеннях, що зовнішні поверхневі шари довкола часток наповнювача деформовані або «розтягнуті». Це може бути спричинено тим, що макромолекули олігомеру здатні приймати різні геометричні форми при перебуванні його у в'язко-текучому стані, у якому відбувається формування поверхневих шарів навколо часток у зв'язувачі. Залежно від природи наповнювача формування деформованих зовнішніх поверхневих шарів з дефектами відбувається

внаслідок мікроруйнування фізичних зв'язків під впливом залишкових напружень в процесі усадки полімеру при зшиванні матриці. Зауважимо, що залежно від дисперсності, природи і вмісту наповнювачів, впливу зовнішніх факторів, таких як попереднє хімічне або фізичне модифікування дисперсних часток, дія різноманітних фізичних полів, випромінювання та ін., температурні режими, тривалість процесу полімеризації КМ, залежить ступінь зшивання і об'єм зовнішніх поверхневих шарів.

4. Теплофізична гіпотеза. Загальновідомо, що теплопровідність полімеру є незначною, а безпосередньо процес полімеризації в основному визначається екзотермічними ефектами. Тому для захисних покриттів, які формуються у вигляді тонкого шару, процес полімеризації є близьким до ізотермічного, а виникнення дефектів є незначним. У той же час, у КМ із відносно значним об'ємом, завдяки значному градієнту температур при структуроутворенні формуються зовнішні поверхневі шари з дефектами. Цим можна пояснити суттєву відмінність структури і властивостей полімеру у об'ємі та у зовнішніх поверхневих шарах.

У працях [136, 137] досліджено ефективність впливу нанодобавок на залишкові напруження, адгезійні та теплофізичні властивості епоксидних композитів. Як нанодисперсний наповнювач використано порошки, які є сумішшю нанодисперсних сполук (СНДС). Виконано оптимізацію складу СНДС та зернистості часток. У результаті дослідження встановлено підвищення показників адгезійної міцності при відриві КМ у 1,2...1,5 рази, адгезійної міцності при зсуві у 1,1...1,3 рази, при цьому залишкові напруження зменшуються у 2,2...2,3 рази в результаті введення у зв'язувач наночасток за оптимального вмісту. Визначено наповнювач, який доречно використовувати у захисному покритті для деталей та механізмів з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик, а також добавку для адгезивів на деталях, які при експлуатації зазнають інтенсивного впливу тангенціальних напружень.

У праці [138] обґрунтовано доцільність відновлення деталей

транспорту полімерними композитами. Показано, що введення у полімер нанодисперсних часток дозволяє суттєво підвищити експлуатаційні характеристики КМ і захисних покриттів на їх основі. Як нанодисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано порошок, який є сумішшю нанодисперсних сполук.

У праці [139] проаналізовано ефективність відновлення деталей транспорту епоксидними покриттями. Обґрунтовано доцільність введення до складу полімерної матриці як наповнювачів часток порошків Agocel S-2000 (АС), Waltrop (ВТ) і залізної окалини (ЗО). Експериментально доведено, що при формуванні адгезійного шару захисних покриттів для деталей транспорту доцільно використовувати наповнювачі різної фізичної природи. Це доказово забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності у 1,4...1,6 разів, а залишкових напружень у 1,7...2,6 разів. Визначено, що введення у епоксидний зв'язувач залізної окалини приводить до максимального порівняно з іншими наповнювачами підвищення значень фізико-механічних властивостей КМ. Приміром, з'ясовано, що введення дисперсних часток залізної окалини забезпечує, порівняно з полімерною матрицею, підвищення показників фізико-механічних характеристик, а також теплостійкості КМ у 1,2...1,9 разів. Отож, на підставі результатів експериментальних випробувань можна констатувати, що використання досліджуваних наповнювачів у комплексі (за умови різної зернистості) забезпечує додаткове покращення властивостей КМ і, як наслідок, надійність засобів транспорту в результаті синергетичного ефекту.

У праці [140] досліджено вплив вмісту нанодисперсного наповнювача на адгезійні і фізико-механічні властивості захисних покриттів. З'ясовано, що поліпшення адгезійних властивостей КМ зумовлено перебігом фізико-хімічних процесів при його структуроутворенні, що активуються під впливом попередньої ультразвукової обробки. Умотивовано, що використання попередньої ультразвукової обробки дозволяє вирішити проблему рівномірного розподілу наночасток за об'ємом і водночас покращити

властивості полімерних композитів. Обґрунтовано, що оптимальний вміст нанотрубок у зв'язувачі зумовлює формування ізотропного адгезійного матеріалу.

У праці [141] показано ефективний спосіб використання відходів від киснево-конвертерного способу виробництва сталі для забезпечення необхідного комплексу властивостей епоксидних композитів. Як наповнювач було використано частки конвертерного шламу (КвШ). Дисперсність часток становить $d = 60 \dots 63$ мкм. На основі проведених досліджень можна констатувати, що використання відходів киснево-конвертерного способу виробництва сталі є досить ефективним. При цьому забезпечується їх утилізація та водночас суттєве поліпшення показників адгезійної міцності створюваних матеріалів та їх фізико-механічних властивостей, а також можна стверджувати про максимальний ступінь зшивання таких композитів і можливість тривалої експлуатації.

У праці [142] за результатами експериментальних досліджень оптимізовано склад захисних покриттів, призначених для відновлення і ремонту елементів транспортних енергетичних установок, що приводить до підвищення ефективності їх експлуатації. У результаті оптимізації отримані оптимальні значення вмісту наповнювачів в трикомпонентних бідисперсних захисних полімеркомпозитних покриттях (ПКП) з поліпшеними адгезійними, фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

Авторами [143] доведено, що для захисту елементів металевих поверхонь від корозії та зношення ефективним є використання захисних полімерних композитних покриттів. Встановлено, що для створення полімерного КМ з поліпшеними когезійними властивостями потрібно вводити в епокси-поліефірний зв'язувач наповнювачі різної природи та дисперсності, модифікатори та пластифікатори. Експериментально встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач двокомпонентного наповнювача різної природи та дисперсності забезпечує підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ. Розроблені матеріали

доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик і ремонту деталей транспорту.

Авторами [144] як наповнювачі для епоксидних КМ було використано частки двоокису цирконію (ZrO_2) і оксиду алюмінію (Al_2O_3) з дисперсністю 63 мкм. Ці наповнювачі широко застосовують при виробництві матеріалів з підвищеною вогнетривкістю. Крім того, матеріали, до складу яких входить оксид алюмінію мають високу твердість та антифрикційні властивості. Результати дослідження показують поліпшення фізико-механічних та теплофізичних властивостей КМ, які доцільно використовувати для підвищення характеристик підйомно-транспортних механізмів суден.

Отже, важливою умовою при формуванні КМ є необхідність врахування адсорбції зв'язувача до поверхні наповнювача, поверхневу енергію добавок та їх хімічну природу, термодинамічну та кінетичну активність. За рахунок виконання цієї умови можна забезпечити корегування утворення «м'яких» і «жорстких» поверхневих шарів навколо часток наповнювача, фізико-хімічну взаємодію компонентів на межі поділу фаз, що дозволить формувати КМ з поліпшеними когезійними властивостями й експлуатаційними характеристиками в цілому.

1.3 Висновки та основні напрямки дослідження

Загальновідомо, що перспективним напрямком розвитку сучасного полімерного матеріалознавства є розробка нових композитних матеріалів на основі епоксидного діанового олігомеру із заданими характеристиками, такими як поліпшені фізико-механічні та теплофізичні властивості, підвищені показники зносостійкості.

Полімерні композитні матеріали, які використовують для захисту деталей машин та механізмів судно-, машинобудівної, транспортної та інших галузей, при експлуатації постійно піддаються впливу механічних і динамічних навантажень, теплового поля, агресивних середовищ та інших

факторів, тому дослідження фізико-механічних, теплофізичних властивостей і зносостійкості композитів має важливе теоретичне та практичне значення.

Однак, епоксидна матриця характеризується незначними фізико-хімічними, механічними та теплофізичними властивостями. Отже, для усунення вказаних недоліків до складу епоксидної композиції вводять різноманітні за своєю структурою, дисперсністю та формою модифікатори та наповнювачі. Це дозволяє суттєво покращити техніко-експлуатаційні характеристики композитних матеріалів.

Одним з основних технологічних прийомів створення полімерних композитів є механічне поєднання модифікатора, наповнювача і полімерного зв'язувача. Вплив на властивості полімерних матеріалів незалежно модифікаторів і наповнювачів різної природи, які надають композитам необхідні властивості та зменшують негативний вплив чинників навколишнього середовища, вивчено в достатній мірі. Однак, наукові дослідження, спрямовані на вивчення індивідуального вкладу модифікаторів, наповнювачів і волокон, а також їх сукупний вплив на властивості полімерних композитних матеріалів є актуальним з наукової і практичної точки зору.

Враховуючи викладене вище, вважали актуальним і перспективним напрямком дослідження властивостей композитів, які містять епоксидну смолу ЕД-20, твердник поліетиленполіамін (ПЕПА), синтезований модифікатор у вигляді 4-амінобензойної кислоти, дискретні вуглецеві волокна, а також різні за природою і дисперсністю наповнювачі у вигляді порошкових сумішей. Вважали, що введення до складу полімерного композиту зазначеного модифікатора і наповнювачів забезпечить істотне поліпшення фізико-хімічних, механічних і теплофізичних властивостей композитних матеріалів. Застосування таких інгредієнтів, на наш погляд, забезпечить формування матеріалів з підвищеними показниками зносостійкості, що передбачає збільшення безперебійного і міжремонтного періодів роботи деталей, що приведе до збільшення техніко-експлуатаційних

характеристик машин і механізмів транспортних засобів, технологічного устаткування та обладнання судно-, машинобудівної та інших галузей.

З огляду на зазначене вище, у роботі необхідно вирішити наступні теоретичні та практичні завдання:

1. Здійснити аналіз проблем сьогодення стосовно підвищення ресурсу роботи засобів транспорту і напрямків їх вирішення за рахунок застосування полімерних композитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною стійкістю до гідроабразивного спрацювання.

2. Підвищити ресурс деталей транспортних засобів внаслідок використання захисних покриттів, при формуванні яких встановлено закономірності впливу модифікатора 4-амінобензойної кислоти, мікродисперсних наповнювачів та дискретних волокон на властивості та структуру матеріалів.

3. Розробити математичну модель, яка враховує оптимізацію вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів функціонального призначення.

4. Встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями і стійкістю до гідроабразивного спрацювання за наявності модифікатора, мікродисперсних добавок та дискретних волокон.

5. Розробити рекомендації щодо технології формування і складу модифікованих полімерних композитів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю для ремонту транспортних засобів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі аргументовано доцільність застосування складових при розробці полімерних композитів для ремонту транспортних засобів. Відображено структурну формулу і модель модифікатора, наведено характеристики і властивості мікродисперсних та дискретних наповнювачів. Описано методи проведення дослідження адгезійних властивостей та залишкових напружень, руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні, ударної в'язкості, а також методи аналізу структури полімерних матеріалів. Також описано метод вивчення теплофізичних властивостей та спосіб розрахунку ефективної енергії активації епоксидних композитів.

2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів

При формуванні полімерних композитів як основний компонент було обрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Низькомолекулярному олігомеру притаманні значні показники адгезійних властивостей, руйнівних напружень при згинанні, ударної в'язкості та інших фізико-механічних властивостей, незначна усадка в процесі твердіння [104, 145]. Структурна формула епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 наведена на рис. 2.1.

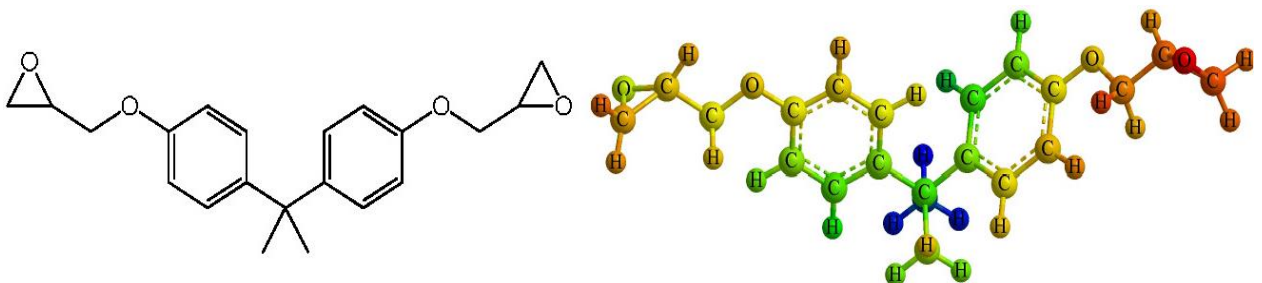


Рис. 2.1. Структурна формула фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 [20].

Для зшивання полімерних композитів при кімнатних температурах застосовано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Формула ПЕПА є наступною: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$ [146] і її структуру зображено на рис. 2.2. Характеристики епоксидного олігомеру і твердника описано у табл. 2.1.

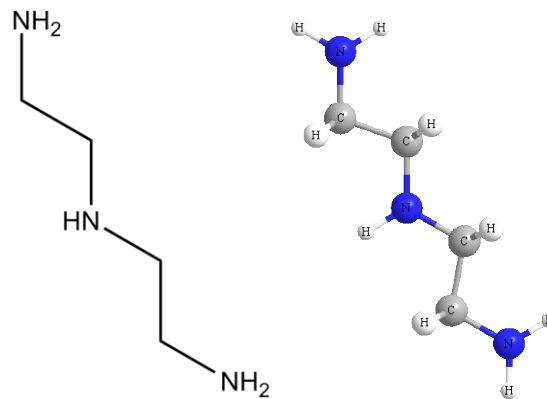


Рис. 2.2. Структурна формула фрагменту твердника ПЕПА [20].

Таблиця 2.1

Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача [55]

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	—
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	—
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	—
Вміст вуглецю, %	—	—
Вміст водню, %	—	—
Вміст азоту, %	—	19,5...22,0
Вміст кисню, %	—	—
В'язкість, η , Па·с	13...20	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	1,05

Як модифікатор використано 4-амінобензойну кислоту. Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,1 до 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас.ч. приводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Інші назви модифікатора – параамінбензойна кислота (ПАБК); *p*-амінбензойна кислота; вітамін В₁₀; бактеріальний вітамін Н¹. Зовнішній вигляд – біло-сірі кристали. Властивості 4-амінобензойної кислоти: молекулярна формула – C₇H₇NO₂; молярна маса – 137,14 г/моль; густина – 1,374 г/мл; температура плавлення – 187...189 °С; температура кипіння – 340 °С; розчинність у воді – 1 г / 170 мл (за температури 25 °С) та 1 г/90 мл (за температури 90 °С). Вона стійка при нагріванні та зберігає активність при довгій тепловій обробці продуктів. Структурну формулу модифікатора наведено на рис. 2.3.

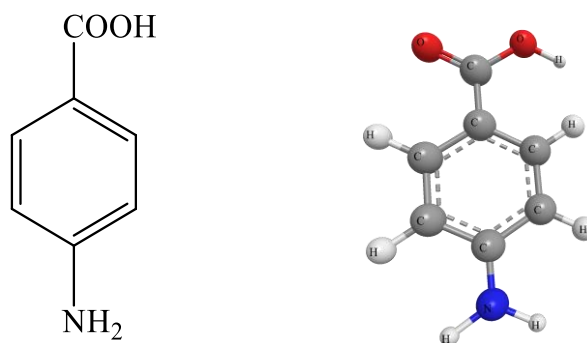


Рис. 2.3. Структурна формула модифікатора 4-амінобензойної кислоти.

Як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану порошкову титано-алюмінієву суміш (ПТАС). Формування наповнювача проводили високовольтним електророзрядним (ВЕР) синтезом. Для ВЕР синтезу наповнювача використовували дослідний стенд, описаний у працях [147-150]. У вигляді вихідного матеріалу використовували суміш порошоків наступного вихідного складу: Al (15 %) + Ti (85 %). При синтезі накопичена енергія одиничного розряду (W_1) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія обробки ($W_{\text{пит}}$) становила 25 МДж/кг. У процесі досліджень виконували варіювання розподілом електричного поля та плазмових утворень у об'ємі розрядної камери шляхом

використання різних типів електродних систем [147]. У даній роботі використано 15-вістрійну конструкцію електродної системи (рис. 2.4).



Рис. 2.4. 15-вістрійна конструкція електродної системи [147].

Використання різних електродних систем дозволило керувати розподілом інтенсивності впливу основних факторів ВЕР [147, 148]. Зокрема, якщо у випадку використання 1-вістрійної системи більша частка накопиченої енергії трансформувалась у ударні хвилі, то використання 15-вістрійної системи дозволяє підвищити інтенсивність впливу термічних та струмових факторів. Результати досліджень показали, що у результаті ВЕР-обробки відбулось подрібнення усіх оброблених часток та зміна їх фазового складу із синтезом високомодульних сполук Al_3Ti і Ti_3AlC_2 (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Результати ВЕР-синтезу наповнювача

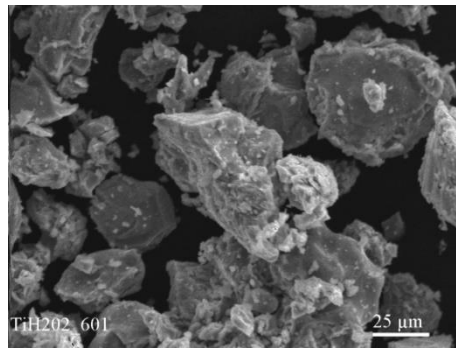
Вихідний склад	Склад після обробки	Електродна система	Діаметр після обробки, d , мкм		
			d_{\min}	d_{\max}	$d_{\text{сер}}$
Al (15 %) + Ti (85 %)	Ti (70 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (15 %)	15	~1	107	15,5

Дослідження фазового складу порошків до та після ВЕР-обробки виконували методом кількісного рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометру ДРОН-4-07 при $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні [147-149]. Ідентифікацію фаз на отриманих дифрактограмах здійснювали згідно відкритих баз POW_COD. Кількісний фазовий склад визначали за методами RIR (Reference Intensity Ratio) із застосуванням ПО QualX і повного профільного аналізу із застосуванням ПО Maud. Для визначення інструментальної функції використовували кварцевий еталон.

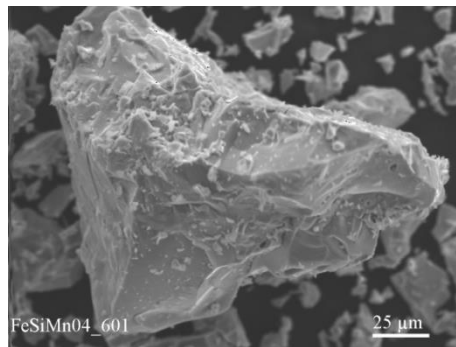
При дослідженні впливу на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів у роботі використано вуглеволокно FC-H, що складається з тонких ниток діаметром до 10 мкм, утворених переважно атомами вуглецю. Атоми вуглецю об'єднані в мікроскопічні кристали, вирівняні паралельно один одному. Вирівнювання кристалів надає волокну велику міцність на розтяг. Вуглеволокна характеризуються високою силою натягу, низькою питомою масою, низьким коефіцієнтом температурного розширення і хімічної інертністю. Вуглеволокно, завдяки структурі, характеризується розвиненою поверхнею, що і забезпечує необхідні сорбційні характеристики. Характеристики вуглеволокна FC-H: густина наповнювача 200 ± 10 г/м²; вміст активного вуглецю > 50 г/м²; адсорбція по чотирьохлористому вуглецю – 37 %; адсорбція по бензолу – 27,3 %; адсорбція по йоду > 1000 мг/г; адсорбція по метиленовому блакитному – 165 мг/г.

Для поліпшення теплофізичних властивостей полімерних КМ додатково застосовано порошкову суміш. До складу порошкової суміші входять: гідрид титану марки ПТХ-80 (розмір часток ≤ 63 мкм); феросилікомарганець марки МнС-17 (розмір часток ≤ 80 мкм); карбід бору (розмір часток ≤ 50 мкм). Склад суміші порошків (% мас.): TiH_2 (65 %), FeSiMn (30 %), B_4C (5 %).

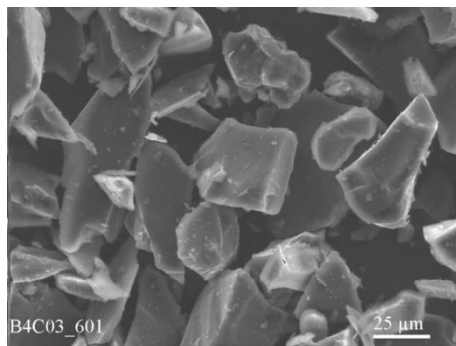
Морфологію вихідних порошків наведено на рис. 2.5. Основним компонентом наповнювача порошкової суміші є феросилікомарганець, хімічний склад якого наведено у табл. 2.3.



а)



б)



в)

Рис. 2.5. Морфологія вихідних порошків: а) гідрид титану; б) феросилікомарганець; в) карбід бору [151].

Таблиця 2.3

Хімічний склад феросилікомарганцю (% мас.) [152]

Марка	Mn	Si	Fe	C
Феросилікомарганець МНС-17	62,5	14,1	21	2,1

2.2 Методи дослідження полімерних композитів

У роботі з використанням загальновідомих методів досліджено адгезійну міцність при відриві та зсуві, залишкові напруження у КМ, фізико-механічні та теплофізичні властивості полімерних матеріалів, проаналізовано перебіг процесів структуроутворення при формуванні композитів. Також використано модернізований нами метод розрахунку ефективної енергії активації епоксидних композитів.

2.2.1. Методи дослідження адгезійних властивостей та залишкових напружень. Адгезійні властивості та залишкові напруження – одні з надважливих характеристик, що визначають довговічність матеріалів [153, 154]. Досліджували вплив вмісту модифікатора та наповнювачів на адгезійну міцність при відриві та зсуві композитів від металевої основи. Відповідно до ГОСТ 14760-69 (рис. 2.6) на автоматизованій розривній машині УМ-5 за швидкості навантаження $v_H = 10$ Н/с здійснювали вимірювання руйнівних напружень при рівномірному відриві пари металевих (сталь марки Ст 3) склесених зразків «метод грибків». Діаметр робочої частини сталевих зразків марки Ст 3 при відриві становив – $d_3 = 25$ мм [146].

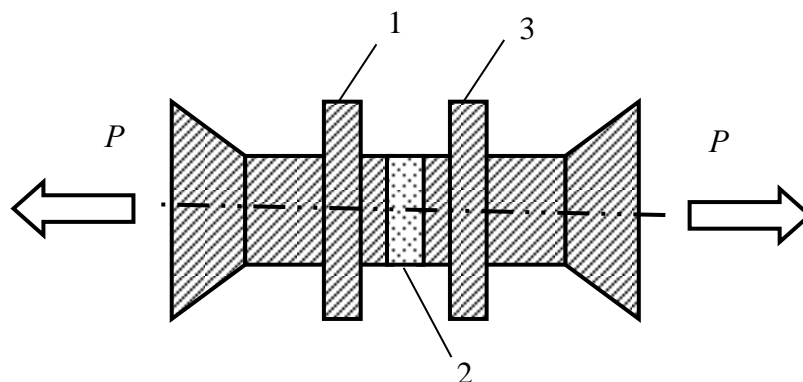


Рис. 2.6. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція [146].

Консольним методом [47] проводили аналіз залишкових напружень. Даний метод полягає в наступному. Покриття з товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм наносили на сталеві пружні пластини. Розміри сталевих пластин: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. Один кінець пластини (без нанесеного покриття) закріплювали в тримачі приладу і фіксували початкове положення сталеві пластини. Полімеризація нанесеного покриття призводить до відхилення пружної пластини від початкового положення. Після повного завершення процесу полімеризації впродовж часу $t = 72$ год фіксували відхилення незакріпленого кінця сталеві пружної пластини (рис. 2.7).

Величину залишкових напружень σ_3 розраховували за формулою:

$$\sigma_3 = \frac{HE\delta^3}{3l^3(\delta + \delta^*)\delta^*}, \quad (2.1)$$

де: H – відхилення вільного кінця сталеві пластини від початкового положення, м; E – модуль пружності сталеві пластини ($E = 2,1 \times 10^8$ Па); l – довжина сталеві пластини з нанесеним покриттям, м; δ – товщина сталеві пластини, м; δ^* – товщина покриття, м [47].

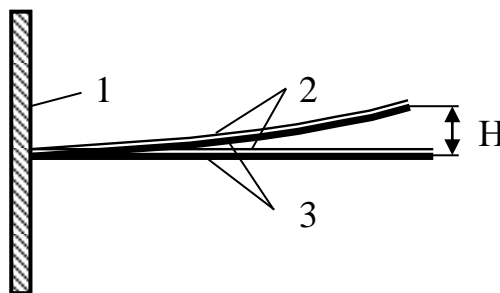


Рис. 2.7. Схема визначення залишкових напружень на сталевій основі: 1 – стійка з тримачем, до якого кріпиться сталеві пружна пластина; 2 – покриття; 3 – сталеві пружна пластина (в початковому положенні та після відхилення вгору) [146].

2.2.2. Методи дослідження руйнівних напружень, модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості. У роботі проведено дослідження руйнівних напружень при згинанні згідно з ГОСТ 4648-71. Розміри зразків, що досліджували: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм. Випробування показників модуля пружності при згинанні виконано відповідно до ГОСТ 9550-81. Розміри досліджуваних зразків тотожні розмірам зразків, які застосовували при дослідженні руйнівних напружень при згинанні.

Дослідження ударної в'язкості полімерних композитів проводили за методом Шарпі (ГОСТ 4647-80). Для оцінки міцності випробовуваних зразків під дією ударних навантажень, а також з метою аналізу крихкості або в'язкості матеріалів виконували випробування на удар маятником. Відзначимо, що вісь удару маятника сконцентрована між двома опорами, на яких розміщували випробуваний зразок. Параметри досліджуваних зразків: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між двома опорами становить $40 \pm 0,5$ мм [128].

2.2.3. Вивчення теплофізичних властивостей. Додатково досліджено теплофізичні властивості модифікованих та наповнених дисперсними частками й дискретними волокнами КМ. Дослідження теплостійкості (за Мартенсом) виконували згідно з методикою, зазначеною у ГОСТ 21341-75. Визначали температуру, при якій досліджуваний зразок, що знаходиться під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа та в результаті рівномірного нагрівання зі швидкістю $v_T = 3$ К/хв, деформується на задану величину ($h = 6$ мм) [129].

Відповідно до ГОСТ 15173-70 за кривою залежності відносної деформації від температури, розраховували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) досліджуваних матеріалів. За зміною довжини зразка при підвищенні температури (швидкість піднімання температури становила $v = 2$ К/хв) у стаціонарних умовах визначали відносну його відносну

деформацію. Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм. Поверхня шліфованих зразків рівна, без тріщин, сколів та інших дефектів, непаралельність торців – не більше 0,02 мм. Перед проведенням дослідження розміри зразків вимірювали з точністю $\pm 0,01$ мм [155].

Дослідження термічних перетворень у полімерних композитах проводили методами термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного (ДТА) аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2»,. Дослідження зразків проводили у кварцових тиглях з об'ємом $V = 0,5$ см³ у діапазоні температур $\Delta T = 298 \dots 873$ К та зв швидкістю підвищення температури $\nu = 10$ К/хв. Еталонна речовина – Al_2O_3 ($m = 0,3$ г). Маса досліджуваних зразків – $m = 0,3$ г. При цьому похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К, а точність оцінювання теплових ефектів та зміни маси зразків становила $E = 3$ Дж/г та $\Delta m = 0,02$ г відповідно [156].

2.2.4. Аналіз структури полімерних матеріалів. Дослідження структури поверхонь зламу композитних матеріалів проводили методом оптичної мікроскопії, використовуючи металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT. Даний мікроскоп обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення становить від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки отриманих цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

2.2.5. Дослідження енергії активації епоксидних композитів. Для вивчення фізичних і хімічних перетворень в речовинах, які відбуваються під впливом теплового поля, використовують термоаналітичні методи. Фізико-хімічні процеси досить часто супроводжуються зміною маси, яку можна зафіксувати за допомогою термогравіметричного аналізу [157]. Процес термогравіметрії заснований на методі безперервного зважування досліджуваної речовини в процесі зміни температури.

Суть термічного аналізу полягає в дослідженні фізико-хімічних

перетворень, які відбуваються в полімерних композитах, за тепловими ефектами, котрі супроводжують ці перетворення. Такі ефекти можна досить достовірно вивчити методом диференціально-термічного аналізу, фіксуючи зміну температури зразка при рівномірному нагріванні термічного блоку, в який він поміщений. Усі термічні ефекти виявляються у вигляді піків на реєстрованій кривій ДТА.

Знаючи втрати маси (Δm) зразка при температурі T , графічно будували пряму, у якій E виражали тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T [158]. Тоді значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою (2.2):

$$E = -R \cdot \operatorname{tg}(\varphi), \quad (2.2)$$

$$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i / x_i, \quad (2.3)$$

$$E = R \times y_i / x_i, \quad (2.4)$$

де: $x_i = x_n - x_k$ – довжина лінії по осі абсцис; $y_i = y_n - y_k$ – довжина лінії по осі ординат; $[x_n; y_n]$ и $[x_k; y_k]$ – координати початку і кінця лінії відповідно.

Для визначення енергії активації будували графік у вигляді прямої, за тангенсом кута нахилу φ якої розраховували енергію активації E (рис. 2.8).

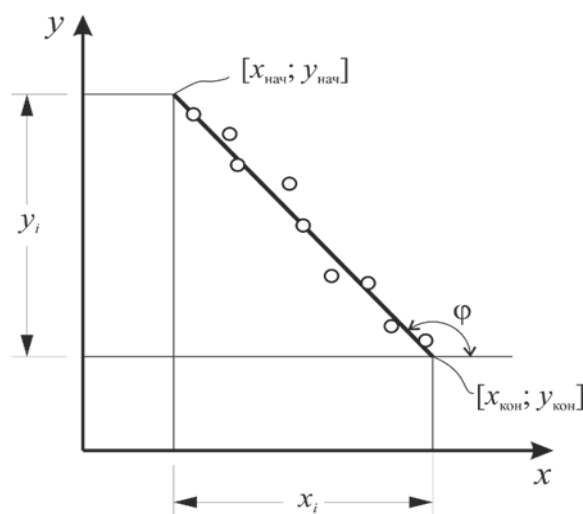


Рис. 2.8. Графічне визначення енергії активації [159].

Далі будували графіки логарифмічної залежності Δt від зворотної температури $1000/T$. На підставі отриманих рівнянь, за допомогою графіків, були розраховані значення енергії активації досліджуваних композитів.

2.2.6. Дослідження стійкості композитів до гідроабразивного спрацювання. Відносну стійкість КМ до дії гідроабразиву визначали за методикою випробування матеріалів і покриттів на газоабразивне зношування з використанням відцентрового прискорювача (ГОСТ 23201-78). Методика дозволяє моделювати реальні процеси зношування деталей механізмів під дією гідроабразиву. Швидкість обертання ротора відцентрового прискорювача становила 3000 об/хв. Як гідроабразивну суспензію використано суміш технічної води і абразивних часток кварцового піску (5:1 за об'ємом). Випробування зразків з розміром $30 \times 20 \times 4$ мм проводили при зміні куті атаки гідроабразивної суміші, який становить $\alpha = 45^\circ$ (рис. 2.9). Для порівняння отриманих результатів експериментальних досліджень як еталон використано зразки зі сталі Ст 3. Маса використаного при дослідженні кварцового піску становить $m = 9 \pm 0,1$ кг.

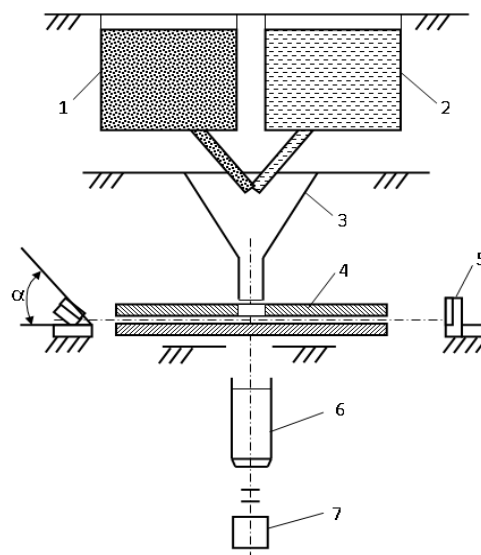


Рис. 2.9. Схема відцентрового прискорювача: 1 – резервуар з абразивними частками; 2 – резервуар з технічною водою; 3 – бункер для змішування абразивних часток з водою; 4 – ротор; 5 – зразок з покриттям; 6 – електродвигун; 7 – тахометр.

Відносну інтенсивність спрацювання визначали за формулою:

$$I = \frac{m_0 - m_k}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де: m_0 – маса зразка на початку дослідження, кг; m_k – маса зразка у кінці дослідження, кг.

Зважування зразків перед і після випробувань проводили на електронних вагах DRS-8000 «SHIMADZU» з точністю $0,02 \pm 0,001$ г.

2.3 Оптимізація складу композитів методом математичного планування експерименту

Для оптимізації складу захисних покриттів використовували метод математичного планування експерименту [160-162]. Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали п'ять разів ($p = 5$) при дослідженні адгезійних і тричі ($p = 3$) – когезійних властивостей, з метою виключення системних помилок.

Математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ формували у вигляді рівняння регресії:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (2.6)$$

де: y_i – показник досліджуваної властивості; x_1x_2 – вміст основного і додаткового наповнювачів; $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ – коефіцієнти регресії.

Коефіцієнти регресії визначали за формулами:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4} \quad (2.7)$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{N \sum_{u=1}^m S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)} \quad (2.8)$$

де: S_{ui}^2 – дисперсія адекватності; $S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій в рядах плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (2.9)$$

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}, \text{ де } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad (2.10)$$

$$\sigma^2\{y_{\text{сер}}\} = \frac{\sigma^2\{\gamma\}}{N} \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}. \quad (2.11)$$

При цьому розрахункові значення порівнювали з табличними.

$$G_{\text{розр}} = \frac{S_{u \max}^2}{N \sum_{i=1}^m S_{ui}^2} \quad (2.12)$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії визначали за формулами:

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}; S_{b_1}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2); S_{b_2}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); S_{b_{11}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2); S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2);$$

$$S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2) \quad (2.13)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [161, 162]. Залежно від ступеня вільності f визначали табличні значення критерію Стьюдента (t_T). Розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p) визначали за формулами:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; t_{ijp} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; t_{iip} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2} \quad (2.14)$$

Після цього визначали значущість коефіцієнтів:

$$t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T \quad (2.15)$$

Адекватність отриманих моделей перевіряли за критерієм Фішера [161, 162]:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)} \quad (2.16)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N} \quad (2.17)$$

де: $S_{u \max}^2$ – розрахункове значення дисперсії адекватності; S_y^2 – дисперсія відтворення.

Якщо розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, яке шукали для 95 % довірчого рівня, вважали, що рівняння адекватно описує склад композиції.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНОЇ МАТРИЦІ З ПОКРАЩЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Провідні галузі транспорту і промисловості постійно ставлять нові вимоги щодо розробки та впровадження у виробництво матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Основні задачі застосування таких матеріалів – це надійність при експлуатації машин та механізмів технологічного устаткування, а також висока ефективність при ремонті і відновленні деталей транспортних засобів. Одними з перспективних, які б відповідали вимогам сучасності, є полімерні композитні матеріали (КМ), які за своїми експлуатаційними характеристиками у більшості випадків є кращими порівняно з традиційними металами та сплавами. Такі матеріали привертають підвищену увагу, оскільки на їх основі відносно технологічно нескладно з незначними витратами можна створювати необхідні захисні покриття з наперед заданими властивостями. Це дасть змогу задовольнити потреби промисловості в нових матеріалах. У даний час полімери та композити на їх основі ґрунтовно потіснили такі конструкційні матеріали, як метал, дерево, залізобетон. Потенціал полімерних матеріалів дуже великий завдяки різноманітності мономерів і наповнювачів, невичерпній варіабельності складів композитів на їх основі та методів їх модифікації. При цьому фізична модифікація полімерних матеріалів дає змогу створювати КМ із заданим комплексом властивостей. Тому з метою створення нових полімерних матеріалів з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик, зниження їх вартості, поліпшення технологічних властивостей, вирішення екологічних проблем у зв'язуєч додатково вводять модифікатори різної природи при гомеопатичній кількості.

3.1 Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів

Вводячи добавки до епоксидних смол, можна отримати епоксидні композити, що мають різноманітні властивості. Застосування КМ на основі епоксидних смол передбачає направлене і наперед задане регулювання експлуатаційних характеристик гетерогенних систем науково-обґрунтованим введенням структурно-активних модифікаторів та наповнювачів [19]. Тому перспективним є використання модифікатора 4-амінобензойної кислоти для поліпшення адгезійних властивостей КМ на основі епоксидного олігомеру.

Експериментально встановлено, що адгезійна міцність модифікованої епоксидної матриці при відриві становить $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,5$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,4$ МПа (рис. 3.1).

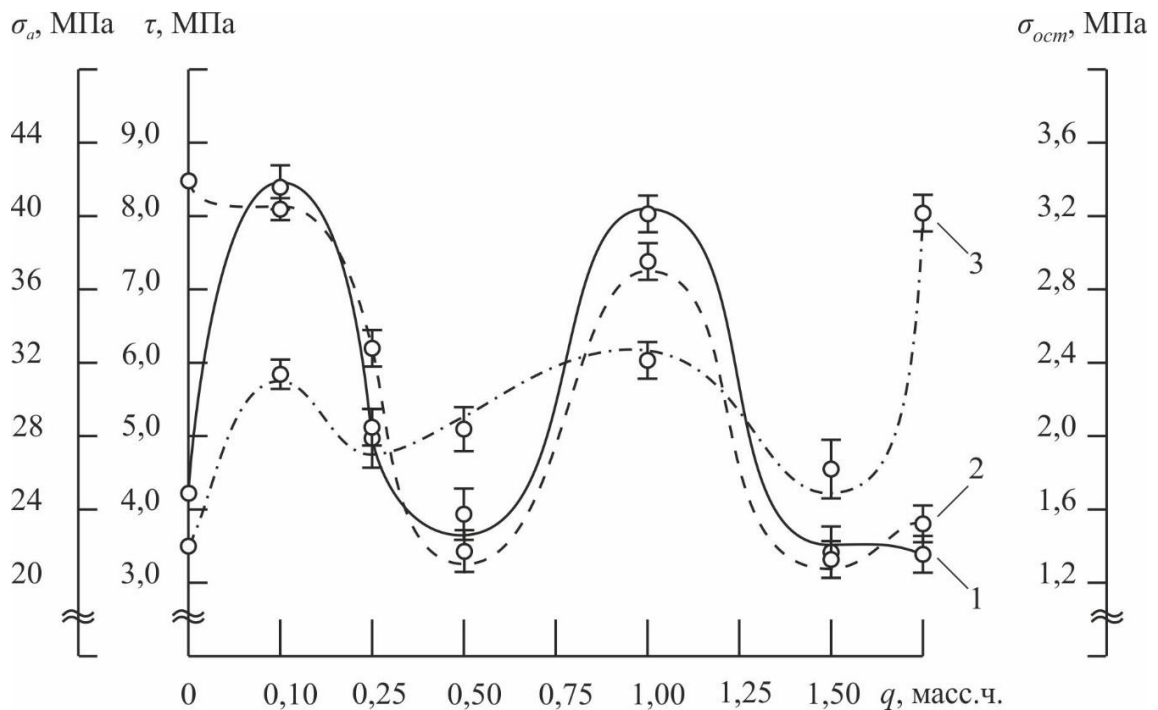


Рис. 3.1. Залежність адгезійної міцності та залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$): 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Доведено, що введення модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидний олігомер ЕД-20 приводить до зміни адгезійних властивостей досліджуваних матеріалів. Зокрема (рис. 3.1, крива 1), при введенні модифікатора $C_7H_7NO_2$ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. у епоксидний олігомер спостерігали максимальне збільшення показників адгезійної міцності при відриві досліджуваних КМ порівняно з матрицею, попередньо обробленою ультразвуком. У цьому випадку формуються КМ, які мають адгезійну міцність – $\sigma_a = 41,8$ МПа. Вважали, що отриманні результати дають змогу стверджувати про суттєву фізичну взаємодію полімеру та модифікатора, що свідчить про міцний зв'язок молекул полімеру з поверхнею основи. При введенні 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 0,50$ мас.ч. значення адгезійної міцності знижуються до $\sigma_a = 27,8$ МПа та $\sigma_a = 22,6$ МПа відповідно, але знаходяться у межах показників епоксидної матриці. Наступне збільшення вмісту модифікатора $C_7H_7NO_2$ до $q = 1,00$ мас.ч. спричиняє появу на кривій залежності адгезійної міцності при відриві від вмісту модифікатора другого піка. У цьому випадку формується КМ, що відзначається адгезійною міцністю – $\sigma_a = 40,4$ МПа. Отримані результати дозволяють констатувати, що за даного вмісту модифікатора у КМ відбуваються фізико-хімічні процеси активації міжфазової взаємодії при структуроутворенні полімеру у присутності добавки. При подальшому збільшенні кількості модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидному олігомері ($q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч.) виявлено значне зниження адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 20,5$ МПа та $\sigma_a = 21,3$ МПа відповідно). Відповідно до отриманих результатів адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці від сталеві основи марки Ст 3 можна стверджувати, що у КМ формуються елементи надмолекулярних утворень з дефектною структурою, а це, у свою чергу, показує на перенасичення вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти у матеріалах.

Аналіз кривої залежності адгезійної міцності при зсуві епоксидної матриці від сталеві основи марки Ст 3 (рис. 3.1, крива 2) дає можливість

відзначити, що при введенні модифікатора відбувається погіршення адгезійної міцності при зсуві. Однак, слід зазначити, що за вмісту модифікатора $q = 0,10$ мас.ч. зниження показників є несуттєвим, причому міцність становить $\tau = 8,2$ МПа (значення адгезійної міцності при зсуві епоксидної матриці – $\tau = 8,5$ МПа). Також незначне зниження можна відмітити при введенні у олігомер 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. Показники адгезійної міцності при зсуві знижуються до $\tau = 6,2$ МПа та $\tau = 7,2$ МПа відповідно. Вважали, що за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,10$ мас.ч., $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. активуються фізико-хімічні процеси структуроутворення КМ. Суттєве зниження результатів отримано при кількості модифікатора $C_7H_7NO_2$ $q = 0,50$ мас.ч., $q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч. Зокрема, за вмісту модифікатора $q = 0,50$ мас.ч. адгезійна міцність при зсуві становить – $\tau = 3,3$ МПа, за вмісту $q = 1,50$ мас.ч. – $\tau = 3,2$ МПа та за вмісту $q = 2,00$ мас.ч. – $\tau = 3,8$ МПа. Наведені результати адгезійної міцності КМ за вмісту модифікатора у кількості $q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч. дають змогу припустити про недоцільність введення у епоксидний зв'язувач модифікатора понад вмісту $q = 1,00$ мас.ч. Необхідно відзначити, що найвищі показники адгезійної міцності при зсуві та максимальні результати адгезійної міцності при відриві було отримано для КМ за вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,10$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч.

На наступному етапі досліджено залишкові напруження у КМ за різного вмісту модифікатора (рис. 3.1, крива 3). Порівнюючи результати дослідження впливу вмісту модифікатора на адгезійну міцність при відриві та зсуві й залишкові напруження, визначили, що отримані дані корелюють між собою. При збільшенні адгезійної міцності КМ залишкові напруження у матеріалах, в основному, також зростають. Експериментально встановлено, що епоксидна матриця, попередньо оброблена ультразвуком, має залишкові напруження $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення модифікатора $C_7H_7NO_2$ забезпечує утворення композитів, які мають залишкові напруження, абсолютні значення

яких знаходяться у межах $\sigma_3 = 1,7 \dots 3,2$ МПа залежно від вмісту добавки. Зниження залишкових напружень на межі поділу фаз є критерієм збільшення довговічності захисних покриттів. Однак, зростання залишкових напружень є показником підвищення когезійних характеристик епоксикомпозитних покриттів за рахунок покращення структуроутворення на межі поділу фаз. Відомо [27, 28], що кінетика зміни залишкових напружень на межі поділу фаз показує, що природа модифікатора та його кількісний вміст значно впливають на фізико-хімічні процеси при формуванні композитів.

Отже, експериментально встановлено, що максимальні значення адгезійної міцності КМ при відриві від сталевій основи марки Ст 3 отримано за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,10$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. Отримані результати свідчать про підвищення ступеня гелеутворення у матриці при введенні модифікатора за оптимального вмісту за рахунок наявності у структурі добавки активних функціональних груп, які здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами епоксидної смоли. Це у свою чергу забезпечує підвищення адгезійної міцності модифікованої матриці порівняно з вихідною.

3.2 Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів

На сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують для захисту обладнання від зношування та з метою поліпшення фізико-механічних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості [75, 76]. Відомо [75-77], що КМ мають підвищені характеристики зносостійкості, довговічності, вони достатньо витривалі до впливу хімічно-активних речовин, мають підвищені антикорозійні властивості порівняно з такими матеріалами як метали та сплави на їх основі. Тому їх все більше застосовують в судно- та машинобудуванні для суттєвого збільшення ресурсу роботи обладнання і устаткування, у тому числі для

збільшення терміну експлуатації та міжремонтного періоду деталей машин й механізмів [77]. З метою покращення фізико-механічних властивостей КМ на основі епоксидного діанового олігомеру ЕД-20, останній модифікують різноманітними хімічними сполуками.

Проаналізовано вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості та структуру полімерного КМ. Попередньо встановлено властивості вихідної матриці на основі епоксидного діанового олігомеру ЕД-20, яка характеризується такими показниками: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 48,0$ МПа; модуль пружності при згинанні – $E = 2,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 7,4$ кДж/м².

На початковому етапі (рис. 3.2, крива 1) встановлено, що введення модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. приводить до поетапного суттєвого збільшення когезійної міцності матеріалів, а саме: від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 54,3 \dots 62,7$ МПа. При цьому максимум ($\sigma_{32} = 62,7$ МПа) на кривій залежності « $\sigma_{32} - q$ » спостерігали за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,50$ мас.ч. Подальше збільшення вмісту модифікатора ($q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.) призводить до монотонного зменшення показників руйнівних напружень при згинанні КМ до $\sigma_{32} = 45,0 \dots 49,5$ МПа. Зауважимо, що показники когезійних властивостей модифікованих матриць у деяких випадках є нижчими за показники руйнівних напружень при згинанні вихідного (ненаповненого) полімеру. Зокрема, для матеріалів із вмістом добавки у кількості $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. показники руйнівних напружень при згинанні становлять $\sigma_{32} = 45,0 \dots 45,3$ МПа, тоді як для вихідної матриці – $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Отримані результати дослідження можна пояснити тим, що за незначного вмісту добавки ($q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.) у полімері інтенсифікуються процеси міжфазової взаємодії при структуроутворенні матриці, внаслідок чого, на наш погляд, відбувається взаємодія карбоксильних (COOH) і аміних (NH₂) груп модифікатора з епоксидними і гідроксильними групами епоксидного олігомеру. При цьому твердник ПЕПА є ініціатором такої взаємодії у системах із вмістом добавки лише до

критичної концентрації останнього, яка становить $q = 0,50$ мас.ч. (у цьому випадку показники руйнівних напружень при згинанні КМ є максимальними). Надалі збільшення вмісту модифікатора призводить до зниження показників руйнівних напружень при згинанні через надмірний вміст у системах добавки. Останнє передбачає недостатнє зшивання макромолекул інгредієнтів систем, що зумовлює збільшення вмісту золь-фракції у них і, відповідно, погіршення показників фізико-механічних властивостей композитів.

Експериментально проведено дослідження залежності модуля пружності при згинанні від вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти (рис. 3.2, крива 2). Встановлено, що при введенні незначної кількості модифікатора ($q = 0,10$ мас.ч.) отримали несуттєве збільшення модуля пружності від $E = 2,8$ ГПа (вихідна матриця) до $E = 3,9$ ГПа (перший максимум на кривій залежності). Наступне поступове збільшення вмісту 4-амінобензойної кислоти до $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до зниження показників модуля пружності ($E = 3,5$ ГПа при $q = 0,25$ мас.ч. та $E = 3,2$ ГПа при $q = 0,50$ мас.ч.). Необхідно відмітити, що незважаючи на динаміку показників, ці значення є більшими, порівняно з модулем пружності вихідної епоксидної матриці. При подальшому збільшенні концентрації модифікатора до $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. знову спостерігали підвищення значень модуля пружності до $E = 3,7 \dots 3,9$ ГПа (другий максимум на кривій залежності). Вважали, що збільшення модуля пружності при згинанні порівняно з вихідною матрицею можна пояснити посиленням міжмолекулярної взаємодії між функціональними групами модифікатора та епоксидного діанового олігомеру.

На завершальному етапі дослідження аналізували вплив вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти на ударну в'язкість КМ. Ударна в'язкість є важливою властивістю, позаяк вона характеризує здатність матеріалу протистояти зовнішнім динамічним навантаженням. Результати дослідження (рис. 3.2, крива 3) свідчать, що за вмісту модифікатора –

$q = 0,10$ мас.ч. та $q = 0,25$ мас.ч. отримано підвищення ударної в'язкості КМ від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 7,9$ кДж/м² (максимум на кривій залежності) та $W = 7,7$ кДж/м² відповідно. При введенні модифікатора за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. спостерігали зниження показника до $W = 7,0$ кДж/м², який практично не відрізняється від аналогічного показника для вихідної матриці ($W = 7,4$ кДж/м²). Подальше збільшення концентрації модифікатора $C_7H_7NO_2$ до $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до суттєвого зниження досліджуваної характеристики. Отримано наступні значення ударної в'язкості:

- для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,00$ мас.ч. – $W = 4,6$ кДж/м²;
- для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,50$ мас.ч. – $W = 3,6$ кДж/м²;
- для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. – $W = 3,0$ кДж/м².

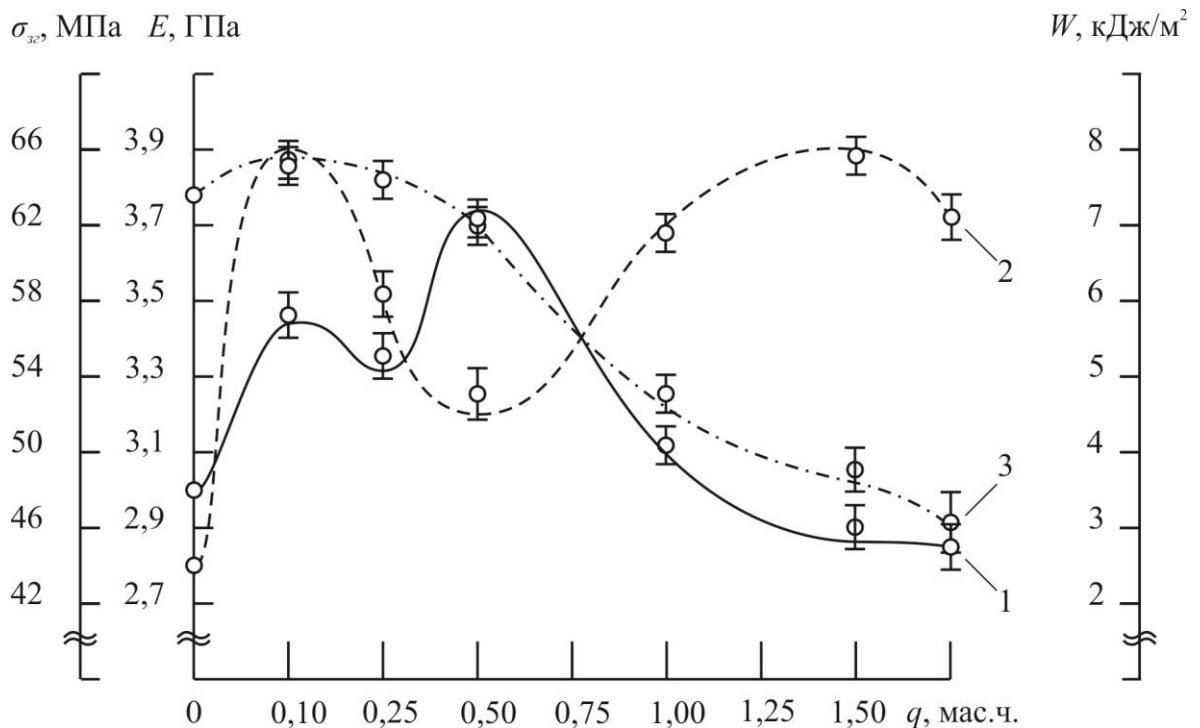


Рис. 3.2. Залежність фізико-механічних властивостей від вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W).

Вважали, що наведенні дані свідчать про недоцільність подальшого збільшення вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидному олігомері ЕД-20 для формування КМ з поліпшеними показниками фізико-механічних властивостей.

З метою підтвердження експериментально отриманих результатів фізико-механічних властивостей КМ додатково методом оптичної мікроскопії дослідили поверхню зламу вихідної та модифікованих (за різного вмісту добавки) епоксидних матриць. Діапазон збільшення зображення: $\times 250$ та $\times 400$ разів.

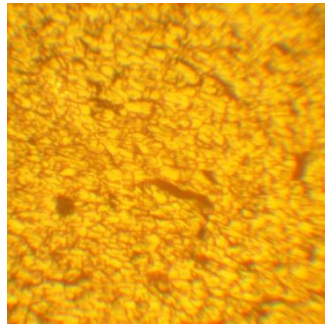
У результаті аналізу отриманих фрактограм можна стверджувати наступне. Поверхня зламу немодифікованої матриці при збільшенні зображення $\times 250$ (рис. 3.3, а) має однорідну структуру з незначними за розмірами заглибленнями. При збільшенні зображення $\times 400$ (рис. 3.3, б) спостерігали однотипні прямі неглибокі лінії сколювання. Це свідчить про напружений стан та підвищення крихкості матеріалу.

Аналіз топології зламу КМ за вмісту модифікатора $q = 0,10$ мас.ч. (рис. 3.3, в, г) дозволяє констатувати про зменшення напруженого стану матеріалу. На поверхні присутні характерні заглиблення у вигляді незначних кратерів, лінії зламу не є глибокими, що свідчить про підвищену когезійну міцність матеріалу та підвищення його стійкості до руйнування під час удару. Для КМ із модифікатором у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. (рис. 3.3, г, д, е, є) спостерігали поверхні зламу, які практично не відрізняються. Поверхня матеріалів майже однорідна, однак відзначається сіткою розгалужених ліній сколювання, кратероподібні утворення збільшуються (порівняно з іншими матеріалами) та є глибшими. При цьому структура поверхонь зламу характеризується плавними переходами, що свідчить про формування в'язкого матеріалу, який відзначається незначними залишковим напруженнями.

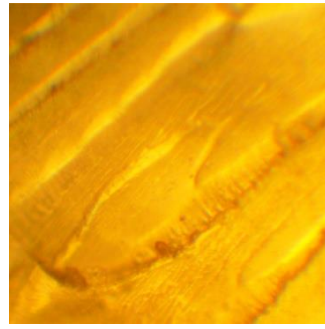
Отже, доведено, що результати дослідження поверхонь зламу вихідної і модифікованих матриць (за вмісту 4-амінобензойної кислоти у кількості

$q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.) добре корелюють з результатами експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей КМ (рис. 3.2). Саме у цьому діапазоні концентрацій добавки формуються КМ, які характеризуються найвищими показниками руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}), модуля пружності при згинанні (E) та ударної в'язкості (W).

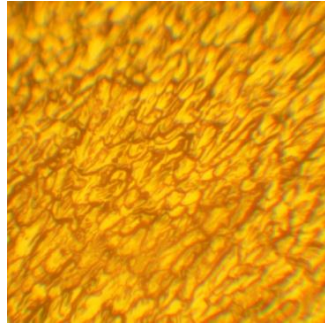
Надалі збільшення вмісту модифікатора до $q = 1,00$ мас.ч. приводить до формування КМ, поверхня зламу яких характеризується дещо іншою структурою порівняно з матеріалами, описаними вище (рис. 3.3, ж, з). Зокрема, поверхня композиту характеризується лініями сколювання, які з прямих неглибоких (як було показано вище) трансформуються у хаотичні за формою та у деяких місцях з суттєвими заглибленнями. Можна припустити, що це викликано погіршенням перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні КМ. При подальшому введенні в епоксидний олігомер 4-амінобензойної кислоти за вмісту $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. зберігається тенденція до зростання напруженого стану та крихкості матеріалів, а також до погіршення однорідності структури зразків. Аналіз поверхні зламів КМ (рис. 3.3, и, і, ї, й) свідчить про значне зниження однорідності структури, ширина та глибина ліній сколювання значно збільшується, площа кратероподібних утворень суттєво зростає, рельєф поверхні нерівномірний, а у деяких місцях поверхня має характерну форму сходинок. Необхідно відмітити, що аналіз топології поверхні зламу КМ за вмісту модифікатора $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. дозволяє стверджувати про формування матеріалів із складним напруженим станом. Це додатково підтверджує результати дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих матеріалів (рис. 3.2), які характеризуються незначними показниками руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) та ударної в'язкості (W).



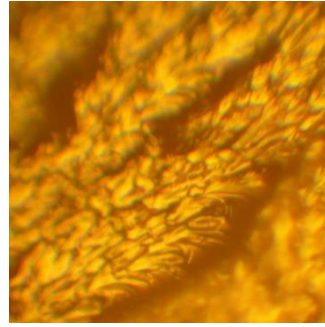
a)



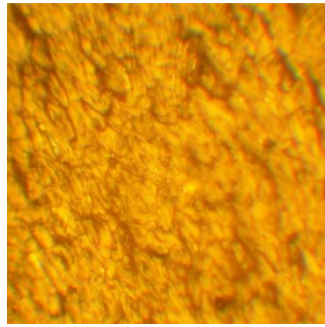
б)



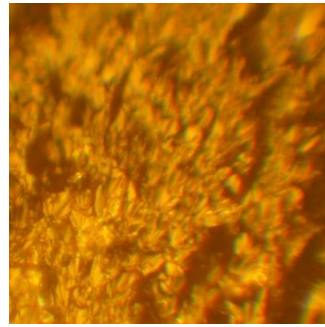
в)



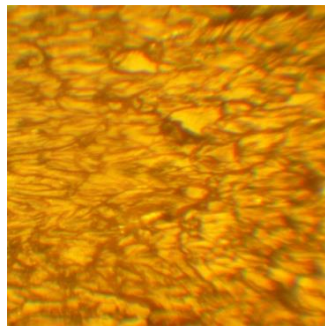
г)



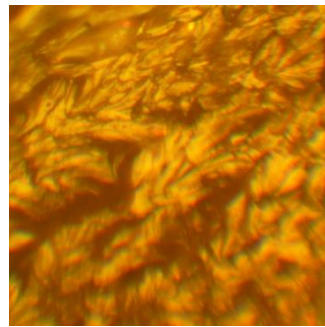
д)



е)



е)



е)

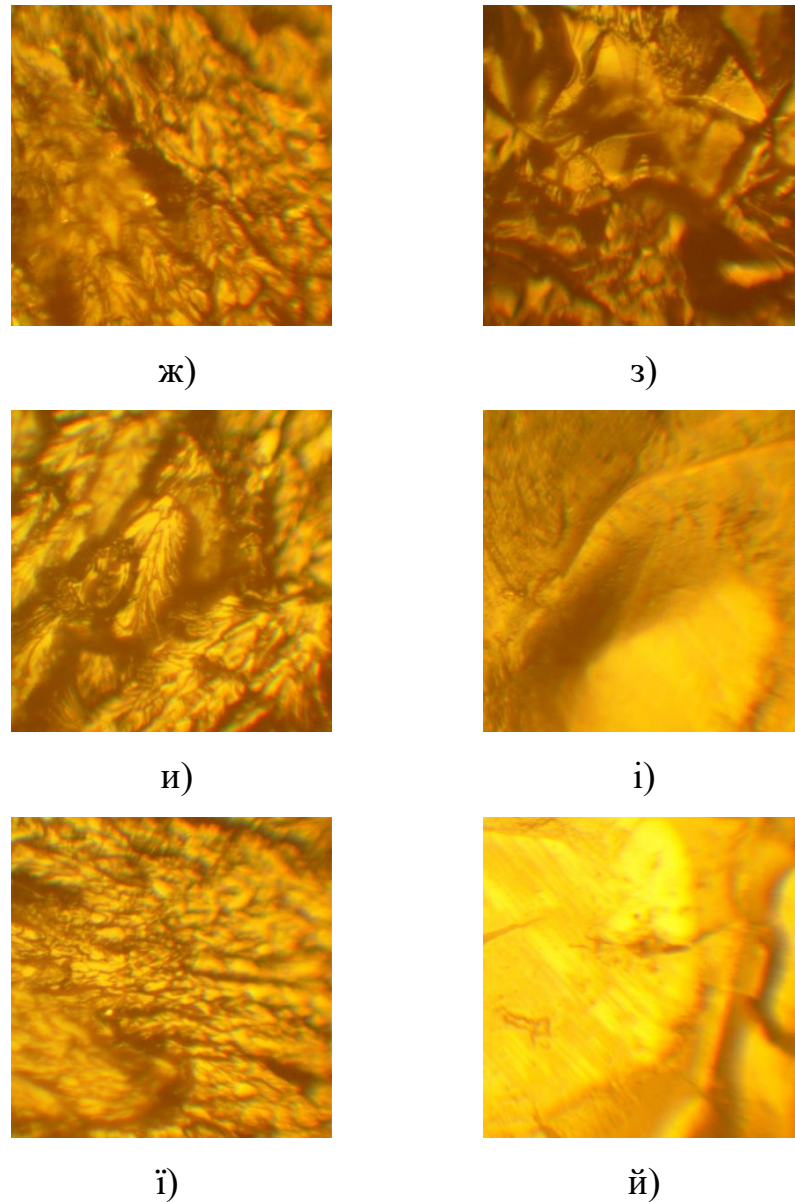


Рис. 3.3. Фрактограми зламу вихідної матриці (a^1, b^2) та КМ за вмісту модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: $v^1, \gamma^2 - 0,10$; $\Gamma^1, d^2 - 0,25$; $e^1, e^2 - 0,50$; $ж^1, z^2 - 1,00$; $и^1, i^2 - 1,50$; $ї^1, й^2 - 2,00$ (1 при збільшенні зображення $\times 250$; 2 при збільшенні зображення $\times 400$).

Отже, експериментально обґрунтовано вплив модифікатора на фізико-механічні властивості досліджуваних композитів. Встановлено, що введення 4-амінобензойної кислоти приводить до збільшення показників руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні розроблених матеріалів. Додатково доведено покращення показників ударної в'язкості композитів за незначного вмісту модифікатора.

3.3 Особливості впливу модифікатора на теплофізичні властивості епоксидних композитів в умовах зростання температури

Переважає більшість матеріалів на основі епоксидних олігомерів характеризуються поліпшеними показниками міцності, жорсткості, хімічної та термічної стійкості порівняно з іншими матеріалами. Однак, в той же час, вони відрізняються крихкістю [163]. Тому однією з основних задач сучасної науки та промисловості є пошук і створення нових матеріалів, які будуть відзначатися підвищеними показниками фізико-хімічних і теплофізичних характеристик. Це, у свою чергу, приведе до поліпшення експлуатаційних характеристик устаткування в умовах впливу критичних температур [115], що передбачає збільшення міжремонтного та експлуатаційного терміну роботи обладнання, здатність працювати тривалий час без зниження таких властивостей КМ як еластичність, міцність, пружність та ін. [95], а також стійкість до дії агресивних хімічних середовищ. Одним із вирішень даної задачі є фізична модифікація епоксидного діанового олігомеру для отримання на його основі КМ, які б задовольняли переліченим вище вимогам.

Для визначення здатності виробів безперебійно працювати тривалий час в умовах високих, а часто й змінних температур, без зниження експлуатаційних властивостей, проведено дослідження теплофізичних характеристик КМ.

Одним з основних показників КМ, які істотно впливають на їх довговічність та експлуатаційні характеристики, є теплостійкість. Дослідження теплостійкості КМ, модифікованих 4-амінобензойною кислотою, проводили за Мартенсом.

Експериментально визначено теплостійкість ($T = 341 \text{ K}$) попередньо модифікованої УЗО епоксидної матриці. У досліджуваних зразках вміст модифікатора $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ змінювали від $q = 0,1$ мас.ч. до $q = 2,0$ мас.ч. Експериментальні дослідження впливу модифікатора свідчать про збільшення теплостійкості КМ на 2,6...5,6 % залежно від вмісту $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ (табл. 3.1,

рис. 3.4). Зокрема, за вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,10$ мас.ч. значення теплостійкості складає $T = 360$ К (максимум на графіку залежності теплостійкості від вмісту модифікатора), що свідчить про збільшення ступеня хімічного зшивання в епоксидному полімері. Наступне поступове збільшення вмісту модифікатора до $q = 0,25$ мас.ч. призводить до зниження теплостійкості КМ на $\Delta T = 5$ К. Відзначимо, що за вмісту $C_7H_7NO_2$ у кількості $q = 1,00$ мас.ч. та $q = 1,50$ мас.ч. фіксували мінімальне зниження показників досліджуваної властивості КМ (до $T = 353$ К). При подальшому збільшенні кількості добавки до $q = 2,00$ мас.ч. формується КМ, теплостійкість якого знижується до $T = 350$ К. Це вказує на зменшення кількості реакційноздатних функціональних груп, які беруть участь при полімеризації матеріалів.

Таблиця 3.1

Результати дослідження теплофізичних властивостей КМ

Характеристика	Вміст модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$), q , мас.ч.						
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	341	360	355	353	353	353	350
Температура склування, T_c , К	327	326	327	328	317	295	303

Однією з найважливіших експлуатаційних і фізичних характеристик КМ є температура склування T_c . Температура склування – це температура переходу полімеру з високоеластичного або в'язкотекучого у склоподібний стан в умовах впливу теплового поля.

Експериментально встановлено, що температура склування T_c модифікованого УЗО епоксидного олігомеру становить $T_c = 327$ К.

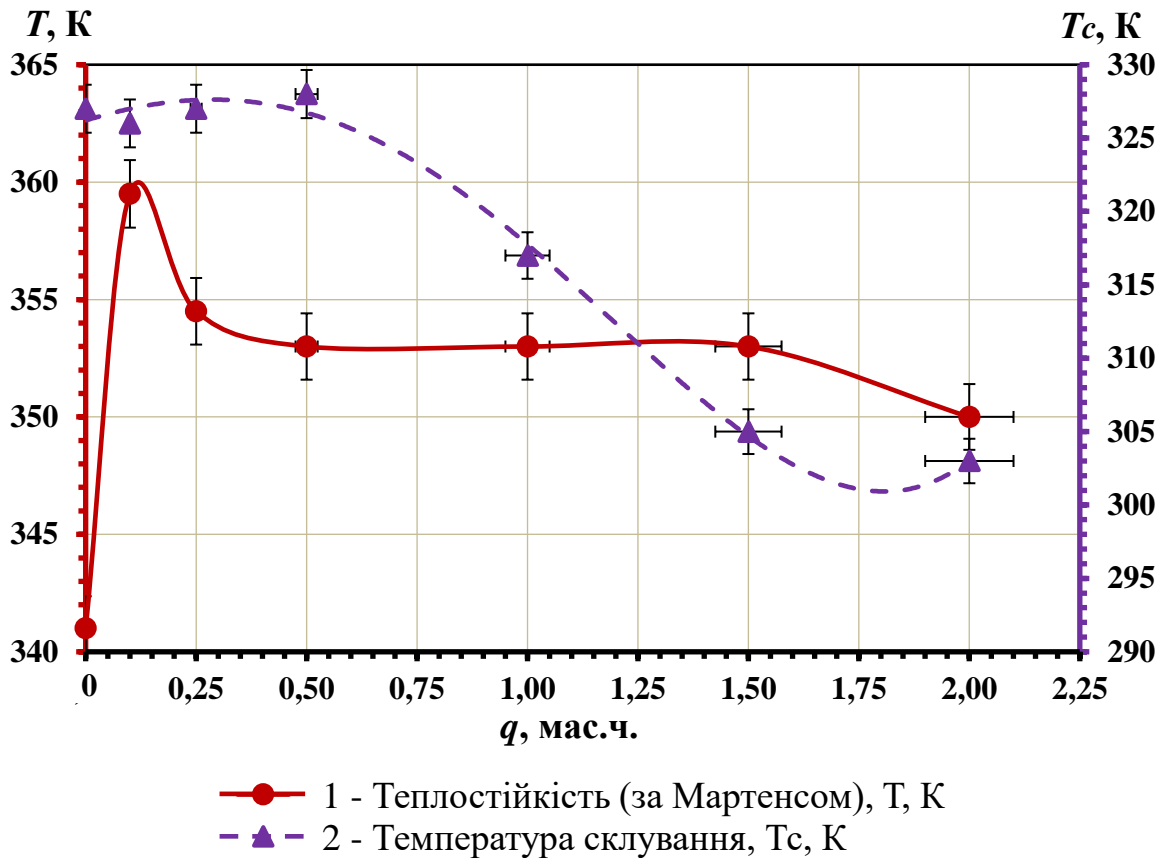


Рис. 3.4. Залежність теплофізичних властивостей КМ від концентрації модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$).

Отримані дані показують, що температура склування КМ залежно від вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти становить $T_c = 295...328$ К (табл. 3.1, рис. 3.4). При цьому значення досліджуваної характеристики КМ за вмісту модифікатора $q = 0,10$ мас.ч., $q = 0,25$ мас.ч., $q = 0,50$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. демонструють майже однакові показники порівняно з епоксидною матрицею, значення якої становить $T_c = 327$ К. При подальшому збільшенні вмісту модифікатора в КМ спостерігали зниження показників теплофізичних характеристик. Зокрема, за вмісту добавки $q = 1,50$ мас.ч. температура склування складає $T_c = 295$ К, а при концентрації $q = 2,00$ мас.ч. – $T_c = 303$ К. Вважали, що підвищення температури склування епоксидного олігомеру відбувається в результаті збільшення щільності хімічної сітки в модифікованому полімері, а також за рахунок вищих показників теплостійкості модифікатора $C_7H_7NO_2$ порівняно з матрицею КМ.

Не менш важливою технологічною характеристикою є усадка КМ. Значення, які були отримані експериментальним шляхом, знаходяться в межах $\delta = 0,11 \dots 0,16$ % (табл. 3.2, рис. 3.5). Це не перевищує значення попередньо модифікованої УЗО епоксидної матриці $\delta = 0,32$ %. Свідченням цього є фізико-хімічна взаємодія складових полімерної композиції при зшиванні, внаслідок чого збільшується термостабільність і знижується ймовірність появи тріщин при дії теплового поля на КМ.

Таблиця 3.2

Результати дослідження усадки КМ

Характеристика	Вміст модифікатора						
	4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$), q , мас.ч.						
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Усадка, δ , %	0,32	0,15	0,16	0,16	0,15	0,11	0,11

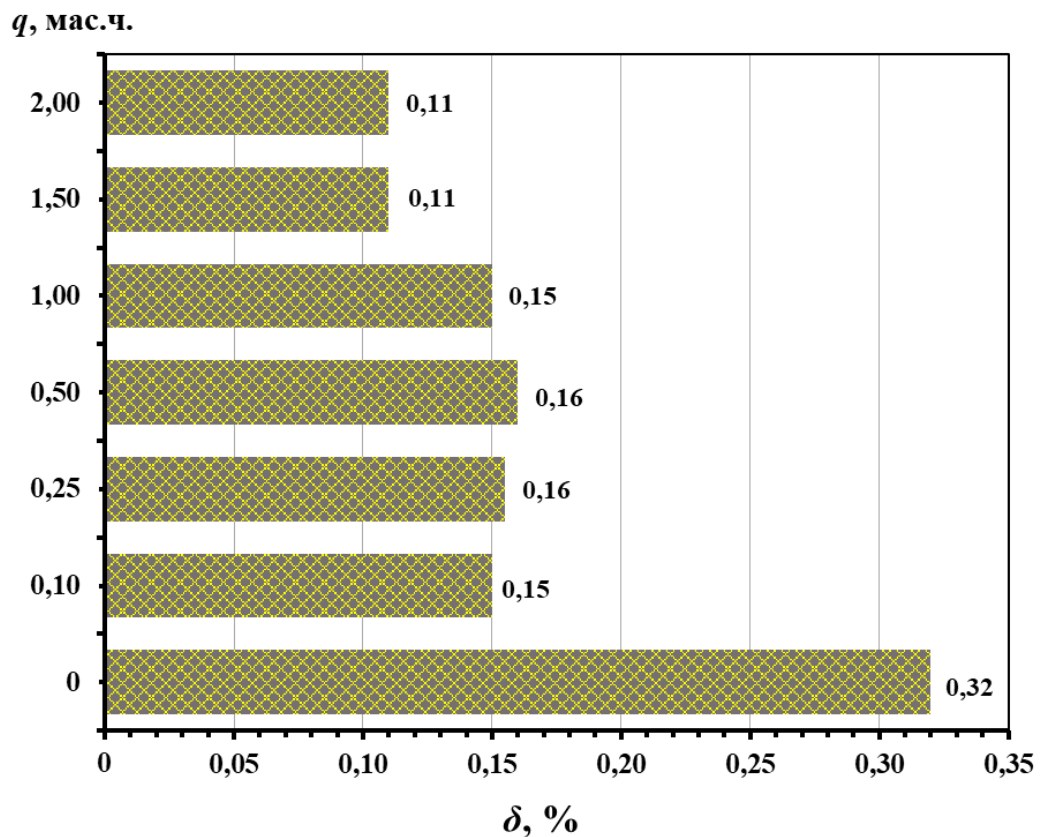


Рис. 3.5. Залежність усадки (δ) КМ від концентрації модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$)

На наступному етапі було проведено дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) КМ. Дане дослідження з практичної точки зору є важливим, позаяк значення ТКЛР характеризує вплив температури на розширення КМ, що, у свою чергу, може свідчити про надійність модифікованого матеріалу за підвищення температури.

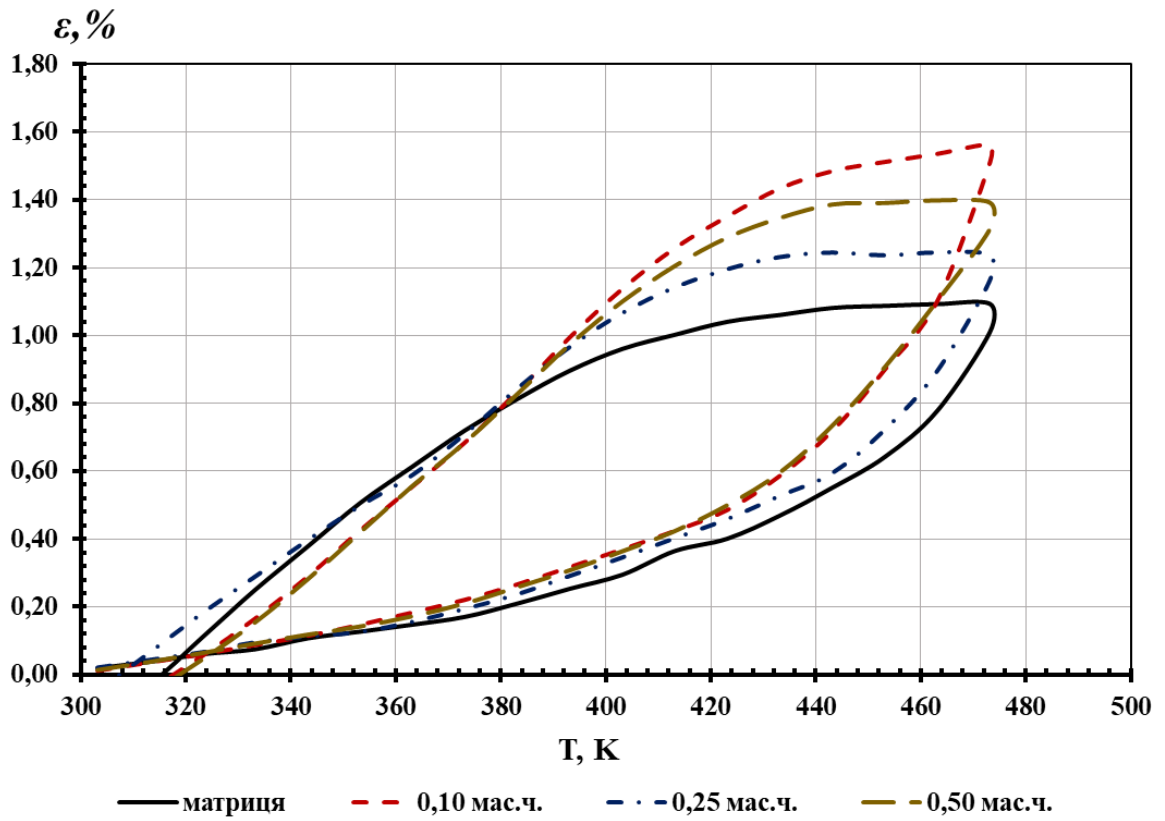
Експериментально отримані дані показують, що зі збільшенням температури на різних діапазонах випробування спостерігали зростання ТКЛР модифікованого КМ (табл. 3.3, рис. 3.6).

Встановлено, що значення ТКЛР КМ при різних концентраціях модифікатора не перевищують значень ТКЛР епоксидної матриці. Особливо заслуговують на увагу результати дослідження полімерних КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,00$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч., що може свідчити про фізичну і хімічну взаємодію між компонентами зв'язувача при структуроутворенні матриці.

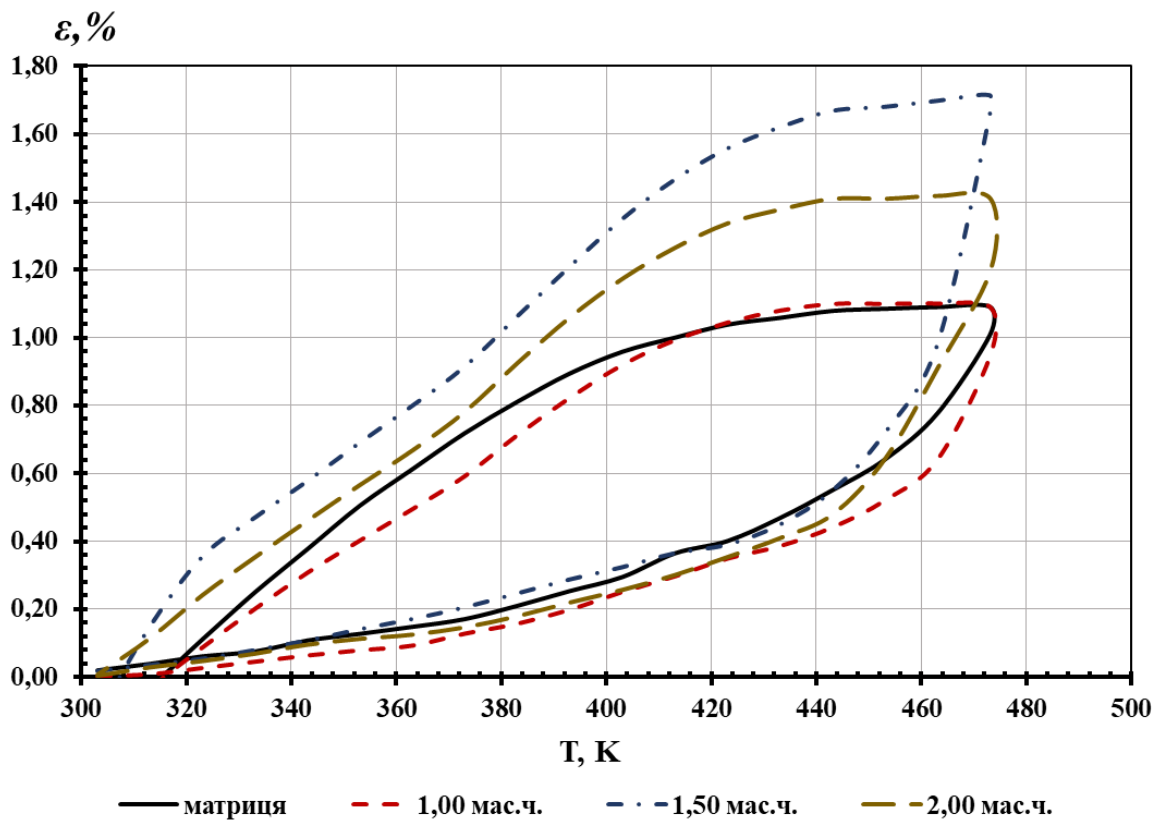
Таблиця 3.3

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР)
КМ на різних температурних діапазонах випробування

Вміст модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
0,10	2,9	3,1	4,0	8,9
0,25	3,2	2,7	3,8	6,8
0,50	3,1	2,9	4,1	7,7
1,00	2,2	2,5	3,6	6,1
1,50	3,0	3,0	3,8	9,7
2,00	2,6	2,6	3,6	7,5



а)



б)

Рис. 3.6. Дилатометричні криві КМ модифікованого $C_7H_7NO_2$: а) від 0,10 до 0,50 мас.ч.; б) від 1,00 до 2,00 мас.ч.

Не менш важливою властивістю КМ є їх термічна стабільність, тобто термостійкість. Термостійкість полімерних КМ – це температурна межа, до якої композит зберігає свою початкову хімічну структуру в умовах впливу теплового поля.

Методами термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференціально-термічного аналізу (ДТА) провели дослідження термостійкості КМ в умовах підвищених температур ($\Delta T = 298 \dots 873$ К), при цьому швидкість підвищення температури епоксидної матриці та модифікованих матеріалів становила $v = 10$ К/хв.

Експериментально отримані дані ТГА і ДТА аналізу (табл. 3.4, рис. 3.7) демонструють, що початок процесу деструкції модифікованих зразків КМ відбувається в області температур $\Delta T = 604 \dots 616$ К, а це незначно перевищує початкову температуру втрати маси для вихідної епоксидної матриці.

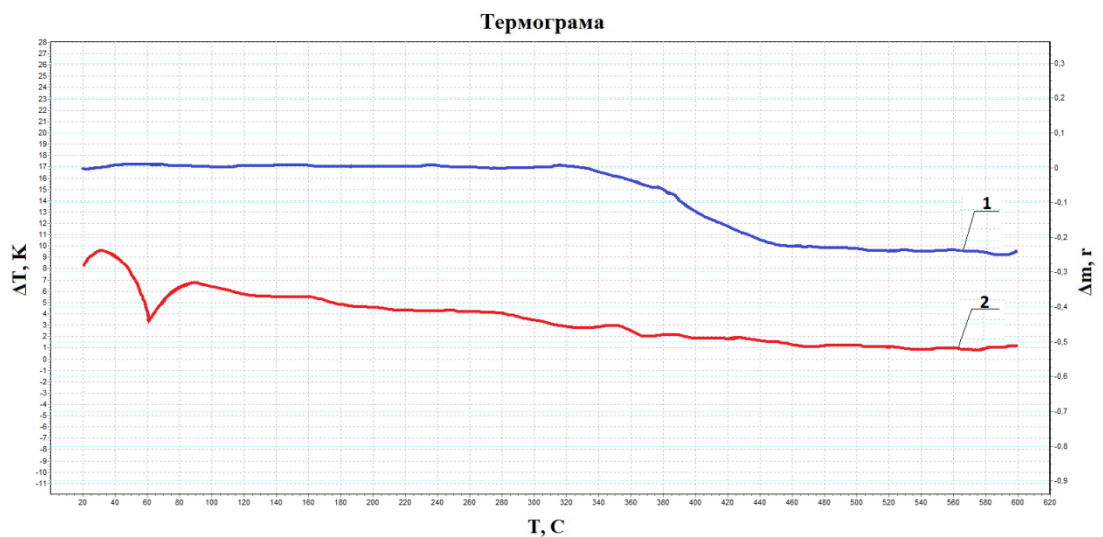
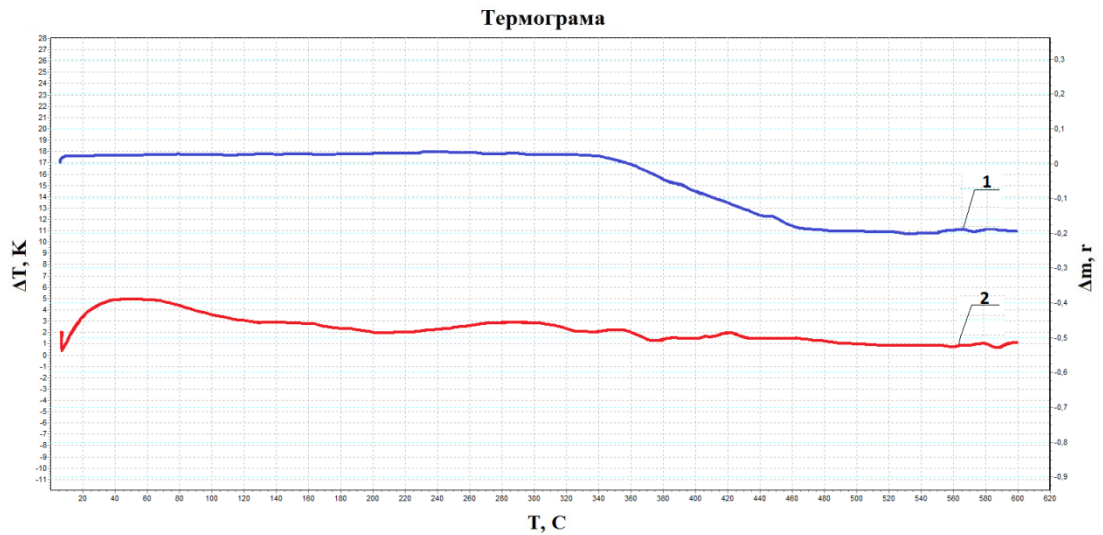
Таблиця 3.4

Термостійкість КМ, модифікованих 4-амінобензойною кислотою ($C_7H_7NO_2$)

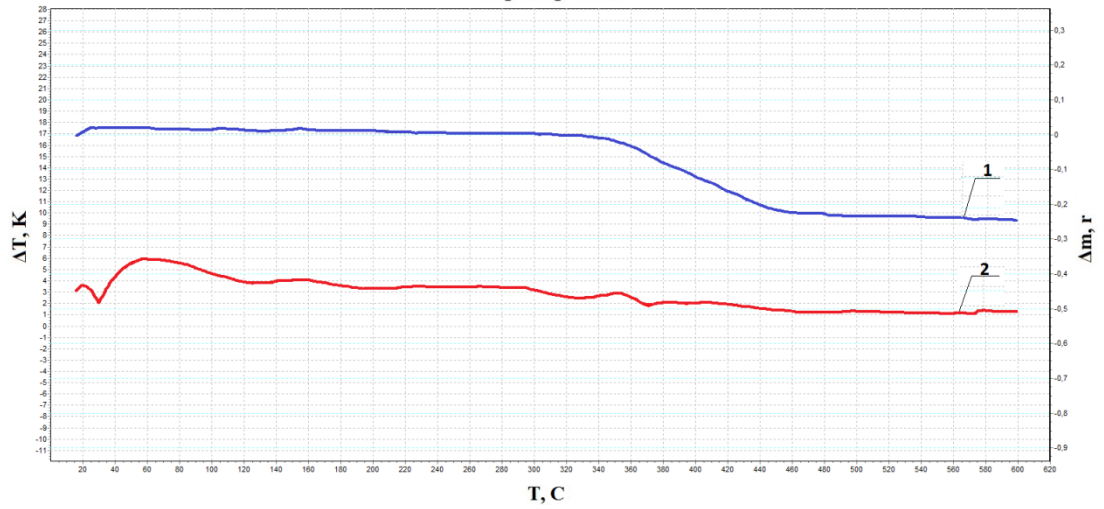
Вміст модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Матриця	600	619	626	645	734	73,3
0,10	604	622	630	653	745	74,0
0,25	604	625	634	645	796	77,0
0,50	604	619	629	652	774	73,7
1,00	615	627	635	644	791	77,3
1,50	608	622	631	642	778	73,0
2,00	615	627	636	649	807	76,0

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Значення температур, при яких відбувається втрата маси (5...20 %), також вищі, ніж у модифікованої полімерної матриці. Хотілося б відзначити, що процес втрати маси КМ при різному вмісті модифікатора $C_7H_7NO_2$ спостерігали в температурній області $T = 619...653$ К. У той же час температурний діапазон для матриці становить $T = 619...645$ К. Завершення процесу деструкції вихідного полімеру – $T_k = 734$ К, що є меншим від значення кінцевої температури втрати маси КМ з різним об'ємом 4-амінобензойної кислоти ($T = 746...808$ К). При цьому, показники відносної втрати маси знаходяться в діапазоні $\epsilon_m = 73,0...77,3$ %. Наведений аналіз свідчить про відносну температурну стабільність КМ, модифікованих 4-амінобензойною кислотою.

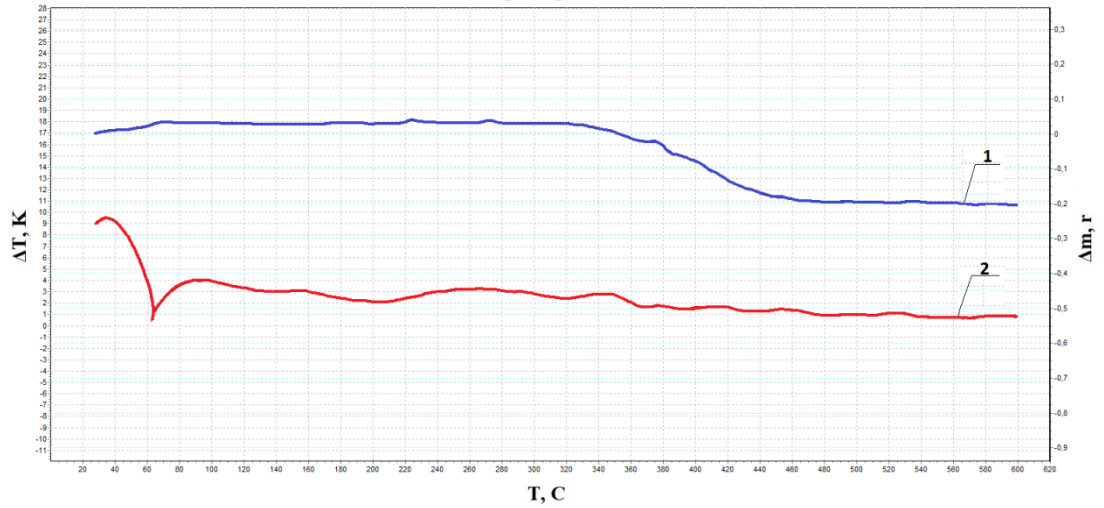


Термограма



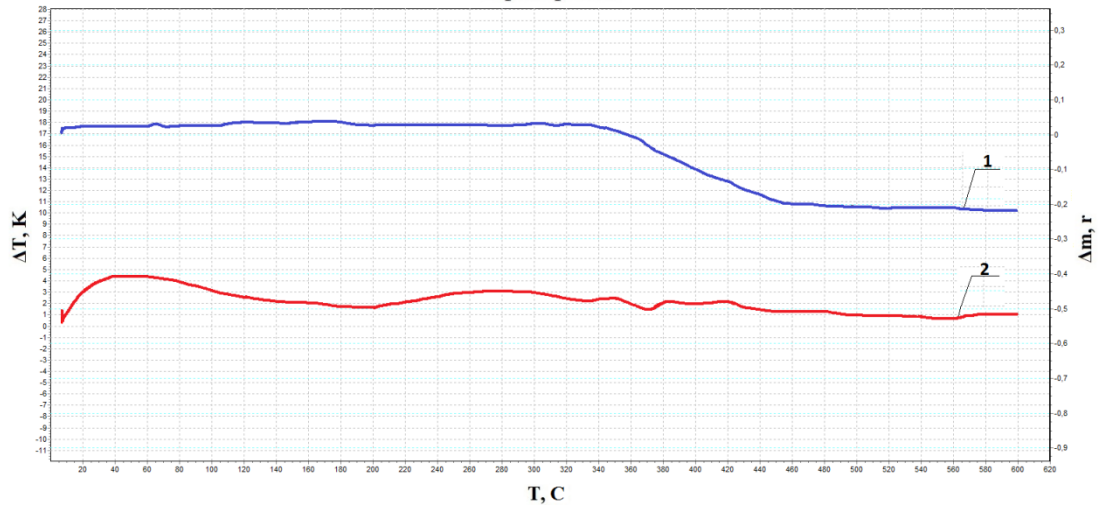
B)

Термограма

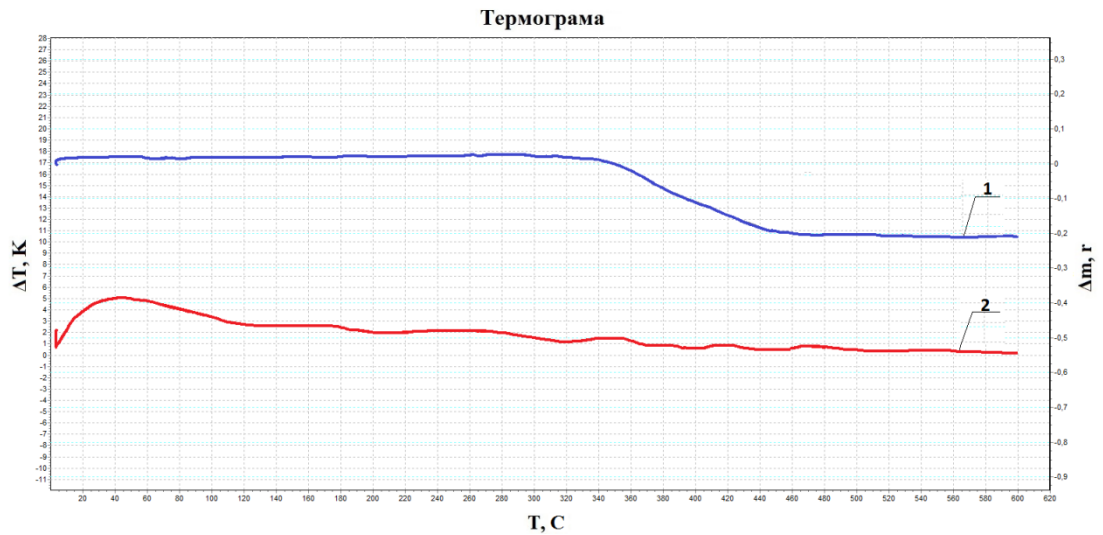


Г)

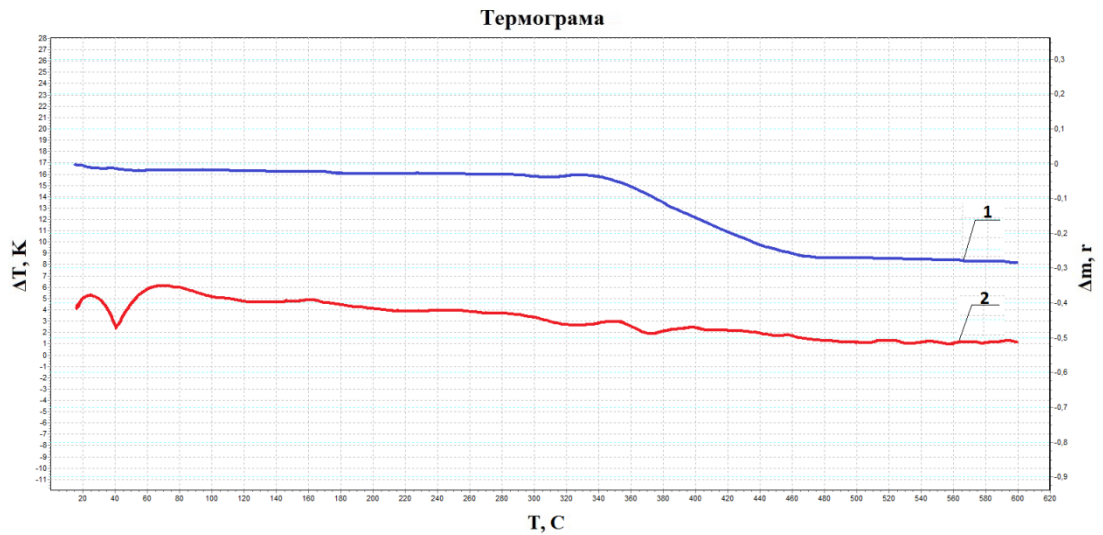
Термограма



Д)



е)



ж)

Рис. 3.7. Термогравіметричний (1) і диференціально-термічний (2) аналіз полімерної матриці та КМ із вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) 0,10; в) 0,25; г) 0,50; д) 1,00; е) 1,50; ж) 2,00.

Також важливою теплофізичною характеристикою полімерних матеріалів є екзотермічні ефекти. Аналіз кривих ДТА показує, що початок і завершення екзотермічних ефектів спостерігали в температурному діапазоні $\Delta T = 593 \dots 683$ К (табл. 3.5). При цьому мінімальне значення початкової температури екзоефекту встановлено для КМ із вмістом модифікатора $q = 0,50$ мас.ч. У свою чергу максимальне значення кінцевої температури

екзоефекту спостерігали для вихідної полімерної матриці. Хотілося б відзначити практично стабільний температурний інтервал екзоефекту модифікованих зразків ($\Delta T_1 = 42 \dots 47$ К), що практично у два рази є меншим стосовно температурного інтервалу матриці ($\Delta T_1 = 86$ К). Максимальне значення екзоефектів досліджуваних зразків становить $T_{max} = 616 \dots 623$ К. При цьому відхилення значень від максимального значення екзоефекту епоксидної матриці $T_{max} = 618$ К становить $\Delta T_{max} = 1 \dots 5$ К. Аналіз температурних інтервалів екзоефектів вихідної епоксидної матриці і модифікованих зразків дає підставу стверджувати, що кращими теплофізичними властивостями характеризується КМ із вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$ – $q = 0,25$ мас.ч. і $q = 2,00$ мас.ч.

Таблиця 3.5

Значення температурних інтервалів екзотермічних ефектів КМ

Вміст модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзотермічних ефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	2	618
0,10	598	641	43	1	621
0,25	601	644	42	1	623
0,50	593	639	46	1	617
1,00	601	643	41	1	616
1,50	597	642	45	1	623
2,00	601	644	43	1	621

Примітка: T_n – початкова температура екзоефекту; T_k' – кінцева температура екзоефекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

3.4 Дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованих полімерних композитів

Розвиток сучасної техніки постійно висуває вимоги щодо створення та виробництва нових матеріалів, які за своїми фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками, такими як термостійкість і довговічність, перевершують традиційні. До перспективних можна віднести полімерні КМ. Полімерні матеріали частіше застосовують в сучасному судо- і машинобудуванні. Особливо важливим є те, що їх можна використовувати у випадках, коли традиційні матеріали не відповідають постійно зростаючим вимогам щодо нової техніки.

Ефективна енергія активації термоокисної деструкції (E) полімерних матеріалів є універсальним і високочутливим параметром. Параметр E зростає при введенні стабілізатора в полімер, а також зі збільшенням його молекулярної маси і при частковій зшивці макромолекул. При цьому вона знижується при введенні пластифікаторів і старінні полімерів. Загальновідомо, що енергія активації є мірою стійкості полімеру до термоокисної деструкції. Тому введення у полімер хімічно і фізично активного модифікатора забезпечує підвищення когезійних характеристик КМ і, як наслідок, енергії активації матеріалів.

Термогравіметричні методи використовують для визначення енергії активації шляхом побудови температурної залежності втрати маси полімерних зразків при їх безперервному нагріванні з постійною швидкістю і подальшою математичною обробкою отриманих графіків. У процесі нагрівання зразків аналізували наступні зміни:

- матеріали втрачають вологу і легколетючі компоненти;
- збільшуються за об'ємом, що констатують за кривими у вигляді характерних екзотермічних піків і вигинів.

У цих інтервалах температур зразки полімерних композитів, зазвичай, зберігають стійкість і не піддаються термічному руйнуванню. Процеси

термоокисної деструкції відбуваються з помітною швидкістю у області високих температур. Здатність полімерної матриці чинити опір впливу високих температур, кисню та інших хімічних речовин (їх термостійкість) є однією з основних властивостей при характеристиці полімерних КМ.

Термостійкість – це стійкість полімерних матриць до хімічного розкладання, яке відбувається під дією енергії теплового руху. Величина термостійкості (термостабільності) залежить від температури розкладання полімерної матриці. При цьому термостійкість полімерної матриці визначається такою температурною межею, при якій починається термічна або термоокисна деструкція, що, у свою чергу, супроводжується виділенням летючих продуктів. У результаті цього відбувається втрата маси зразків, що є основою термогравіметричного аналізу (ТГА) полімерів. Відомості, що ілюструють криві ТГА, інтерпретують за допомогою точок, які відповідають температурам, що використовують для характеристики термостійких полімерних матеріалів [157, 164, 165].

Результати дослідження, отримані методом ТГА, дозволяють проаналізувати криві для визначення температури розкладання і відносної втрати маси при нагріванні КМ до температури $T = 713$ К (рис. 3.8, рис. 3.9).

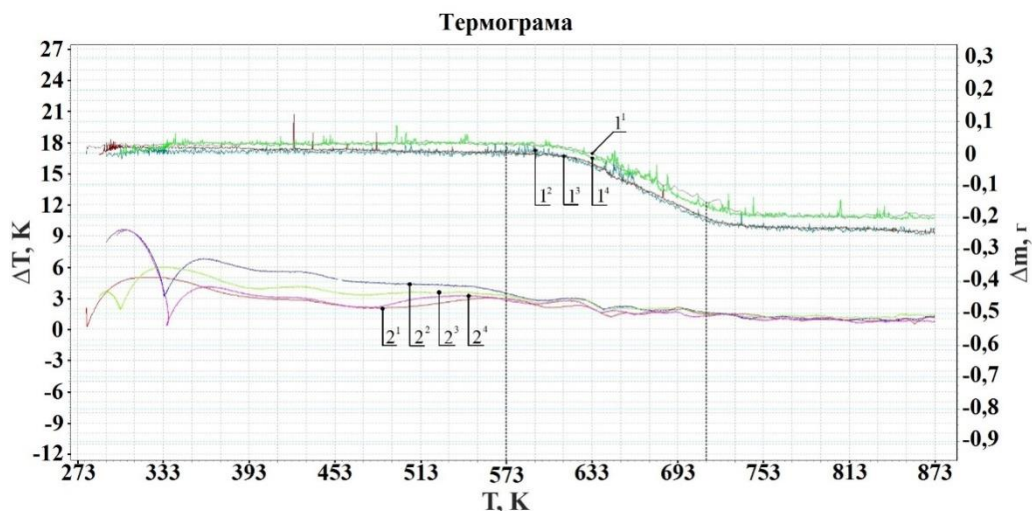


Рис. 3.8. Термогравіметричний (1) і диференціально-термічний (2) аналіз епоксидної матриці і КМ з вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: $1^1, 2^1$ – вихідна матриця; $1^2, 2^2$ – 0,10; $1^3, 2^3$ – 0,25; $1^4, 2^4$ – 0,50.

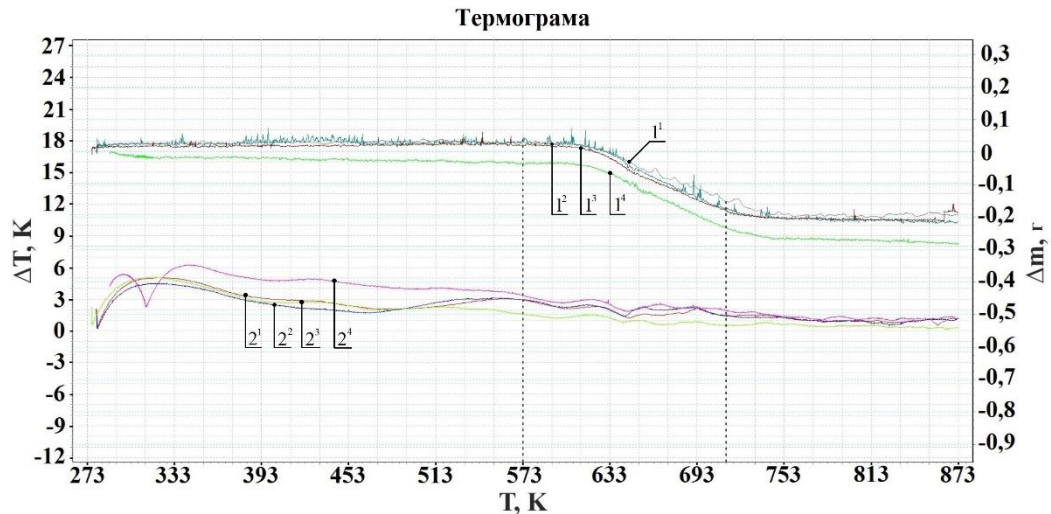


Рис. 3.9. Термогравіметричний (1) і диференціально-термічний (2) аналіз епоксидної матриці і КМ з вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч: $1^1, 2^1$ – вихідна матриця; $1^2, 2^2$ – 1,00; $1^3, 2^3$ – 1,50; $1^4, 2^4$ – 2,00.

Для проведення розрахунків і визначення енергії активації на дериватограмі візуально визначали ділянку, що має характерний вигин, спрямований вниз. Це свідчить про втрату маси зразків. У нашому випадку очевидні реакції термоокисної деструкції, які відбуваються у діапазоні температур – $T = 573...713$ К. При визначенні втрати маси досліджуваних зразків аналізували зазначений температурний діапазон кривих ТГА з інтервалом $T = 10$ К (рис. 3.10, рис. 3.11).

Для розрахунку енергії активації E існують методи, які засновані на математичній обробці кривої ТГА. Найменш трудомісткий і досить точний для полімерних КМ є метод подвійного логарифмування Бройдо. Він ґрунтується на рівнянні [164]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (3.1)$$

де: Δm – втрати маси зразка під час розкладання речовини при кожній з досліджуваних температур у експериментально визначеному діапазоні; %; E – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова постійна, ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)); T – температура, К.

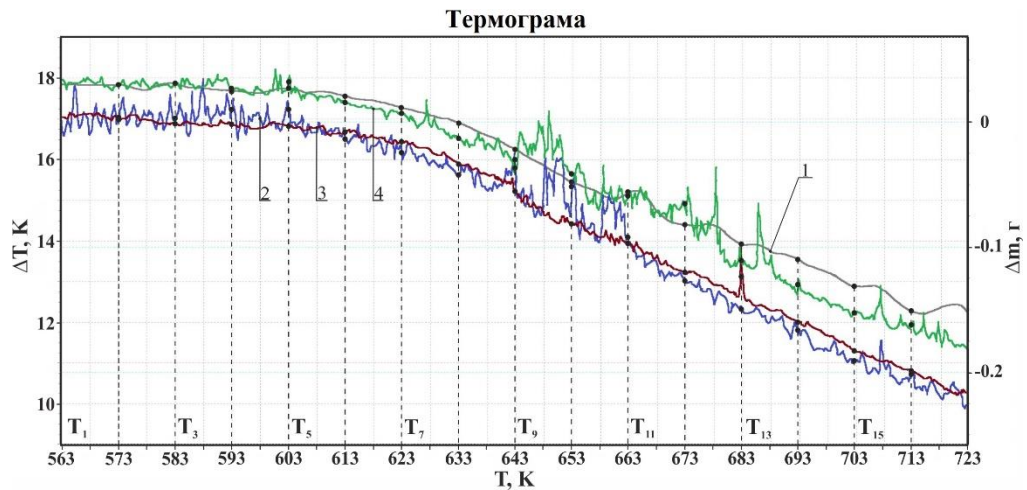


Рис. 3.10. Результати термогравіметричного аналізу (ТГА) епоксидної матриці та КМ із вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: 1) вихідна матриця; 2) 0,10; 3) 0,25; 4) 0,50.

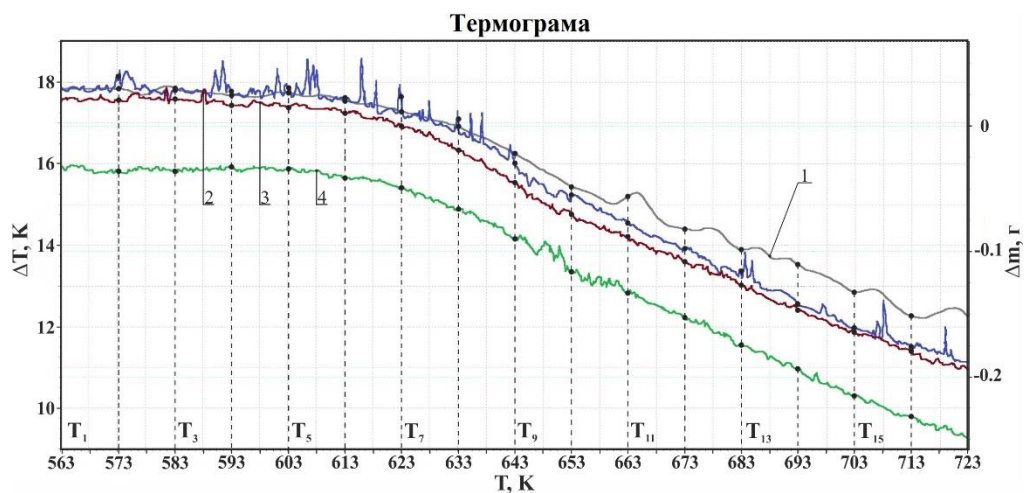


Рис. 3.11. Результати термогравіметричного аналізу (ТГА) епоксидної матриці та КМ з вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: 1) вихідна матриця; 2) 1,00; 3) 1,50; 4) 2,00.

У місцях лінійно окреслених ефектів на кривих диференціального термічного аналізу (ДТА) з тієї її точки, яка змінює форму кривої, проводили перпендикуляр до осі температури. Дана координата надає значення температури початку процесу деструкції. Таким же чином визначали температури досліджуваних переходів. На дериватограмах (рис. 3.10, рис. 3.11), зокрема, – на ділянці температур $\Delta T = 573 \dots 713$ К, визначали

втрату маси зразків у діапазоні – $T = 10$ К. Отримані значення зміни маси зразків (в грамах) переводили у відсотки за формулою (3.2) [164]:

$$(100 - \Delta m)\% = -\frac{\Delta m}{m_n} \times 100\%, \quad (3.2)$$

де: m_n – початкова маса зразка при початковій температурі дослідження – $T_1 = 573$ К, ($m_n = const$), г; Δm – втрати маси зразків, г.

Масу зразків при початковій температурі $T_1 = 573$ К, відповідно до рекомендацій з методики, брали за 100 %.

Зміну маси зразків і результати обробки дериватограм у діапазоні температур – $\Delta T = 573 \dots 713$ К наведено у табл. 3.6-3.8.

Таблиця 3.6

Зміна маси епоксидної матриці та КМ з різним вмістом модифікатора

T, К	Зміна маси зразків, г						
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.						
	матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
573	0,030	0,003	0,005	0,031	0,030	0,020	-0,034
583	0,029	0,003	0,000	0,030	0,028	0,020	-0,034
593	0,026	0,008	-0,002	0,030	0,028	0,018	-0,034
603	0,026	0,000	-0,003	0,026	0,028	0,017	-0,034
613	0,023	-0,008	-0,008	0,019	0,024	0,013	-0,039
623	0,014	-0,020	-0,014	0,008	0,014	0,002	-0,046
633	0,002	-0,035	-0,027	-0,008	0,000	-0,016	-0,062
643	-0,019	-0,049	-0,049	-0,023	-0,025	-0,044	-0,083
653	-0,044	-0,054	-0,078	-0,028	-0,054	-0,069	-0,107
663	-0,059	-0,080	-0,095	-0,059	-0,073	-0,088	-0,128
673	-0,081	-0,123	-0,116	-0,071	-0,094	-0,106	-0,148
683	-0,093	-0,146	-0,134	-0,106	-0,114	-0,125	-0,169
693	-0,107	-0,165	-0,156	-0,129	-0,128	-0,145	-0,190
703	-0,128	-0,187	-0,178	-0,151	-0,157	-0,163	-0,210
713	-0,148	-0,205	-0,197	-0,163	-0,172	-0,180	-0,230

Таблиця 3.7

Результати обробки дериватограм (згідно рис. 3.10, рис. 3.11)
вихідної матриці та КМ, наповнених модифікатором $C_7H_7NO_2$

T, K	Маса зразків, г						
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.						
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
573	0,330	0,30	0,31	0,33	0,33	0,32	0,27
583	0,329	0,30	0,30	0,33	0,33	0,32	0,27
593	0,326	0,31	0,30	0,33	0,33	0,32	0,27
603	0,326	0,30	0,30	0,33	0,33	0,32	0,27
613	0,323	0,29	0,29	0,32	0,32	0,31	0,26
623	0,314	0,28	0,29	0,31	0,31	0,30	0,25
633	0,302	0,27	0,27	0,29	0,30	0,28	0,24
643	0,281	0,25	0,25	0,28	0,28	0,26	0,22
653	0,256	0,25	0,22	0,27	0,25	0,23	0,19
663	0,241	0,22	0,21	0,24	0,23	0,21	0,17
673	0,219	0,18	0,18	0,23	0,21	0,19	0,15
683	0,207	0,15	0,17	0,19	0,19	0,18	0,13
693	0,193	0,14	0,14	0,17	0,17	0,16	0,11
703	0,172	0,11	0,12	0,15	0,14	0,14	0,09
713	0,152	0,10	0,10	0,14	0,13	0,12	0,07

Використовуючи дані табл. 3.6 за формулою (3.2) визначали зміну маси зразків у відсотках.

Результати розрахунків наведено у табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Результати досліджень вихідної матриці та КМ,
наповнених модифікатором $C_7H_7NO_2$

T, К	Зміна маси зразків ($100 - \Delta m$), %						
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.						
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
573	-10,00	-1,00	-1,67	-10,33	-10,00	-6,67	11,33
583	-9,67	-1,00	0,00	-10,00	-9,33	-6,67	11,33
593	-8,67	-2,67	0,67	-10,00	-9,33	-6,00	11,33
603	-8,67	0,00	1,00	-8,67	-9,33	-5,67	11,33
613	-7,67	2,67	2,67	-6,33	-8,00	-4,33	13,00
623	-4,67	6,67	4,67	-2,67	-4,67	-0,67	15,33
633	-0,67	11,67	9,00	2,67	0,00	5,33	20,67
643	6,33	16,33	16,33	7,67	8,33	14,67	27,67
653	14,67	18,00	26,00	9,33	18,00	23,00	35,67
663	19,67	26,67	31,67	19,67	24,33	29,33	42,67
673	27,00	41,00	38,67	23,67	31,33	35,33	49,33
683	31,00	48,67	44,67	35,33	38,00	41,67	56,33
693	35,67	55,00	52,00	43,00	42,67	48,33	63,33
703	42,67	62,33	59,33	50,33	52,33	54,33	70,00
713	49,33	68,33	65,67	54,33	57,33	60,00	76,67

Умовою застосування методу Бройдо є перший порядок реакції розкладання, що справедливо для полімерів.

Втрата маси речовин є процесом 1-го порядку ($n = 1$), якщо дотримується лінійність залежності від зворотної температури $1000/T, K^{-1}$ [164].

За формулою (3.1) розраховували значення подвійного логарифму зміни маси зразків, результати яких наведено у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Результати розрахунків значення
подвійного логарифму зміни маси зразків

<i>T</i> , К	$10^3/T$, К	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$						
		Концентрація модифікатора, <i>q</i> , мас.ч.						
		Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
573	1,75	-	-	-	-	-	-	-2,12
583	1,72	-	-	-	-	-	-	-2,12
593	1,69	-	-	-5,01	-	-	-	-2,12
603	1,66	-	-	-4,60	-	-	-	-2,12
613	1,63	-	-3,61	-3,61	-	-	-	-1,97
623	1,61	-	-2,67	-3,04	-	-	-	-1,79
633	1,58	-	-2,09	-2,36	-3,61	-	-2,90	-1,46
643	1,56	-2,73	-1,72	-1,72	-2,53	-2,44	-1,84	-1,13
653	1,53	-1,84	-1,62	-1,20	-2,32	-1,62	-1,34	-0,82
663	1,51	-1,52	-1,17	-0,97	-1,52	-1,28	-1,06	-0,59
673	1,49	-1,16	-0,64	-0,72	-1,31	-0,98	-0,83	-0,39
683	1,46	-0,99	-0,41	-0,53	-0,83	-0,74	-0,62	-0,19
693	1,44	-0,82	-0,23	-0,31	-0,58	-0,59	-0,42	0,00
703	1,42	-0,59	-0,02	-0,11	-0,36	-0,30	-0,24	0,19
713	1,40	-0,39	0,14	0,07	-0,24	-0,16	-0,09	0,38

Знаючи втрати маси (Δm) зразків за температури T , графічно будували пряму, у якій E виражали тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T .

Тоді значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою (3.3):

$$E = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (3.3)$$

Щоб графічно визначити енергію активації, графік повинен бути у вигляді прямої, згідно тангенсу кута нахилу φ якої розраховували енергію активації E .

Звідси,

$$-tg(\varphi) = y_i/x_i \quad (3.4)$$

Тоді

$$E = R \cdot y_i/x_i, \quad (3.5)$$

де: $x_i = x_H - x_K$ – довжина лінії по осі абсцис; $y_i = y_H - y_K$ – довжина лінії по осі ординат; $[x_H; y_H]$ та $[x_K; y_K]$ – координати початку і кінця лінії відповідно.

Обробку результатів експерименту, яка полягає у виконанні математичного перетворення кривої втрати маси, виконували в MS-Excel. Далі наведено графіки логарифмічної залежності втрати маси зразків Δm від зворотної температури $10^3/T$ (рис. 3.12, рис. 3.13).

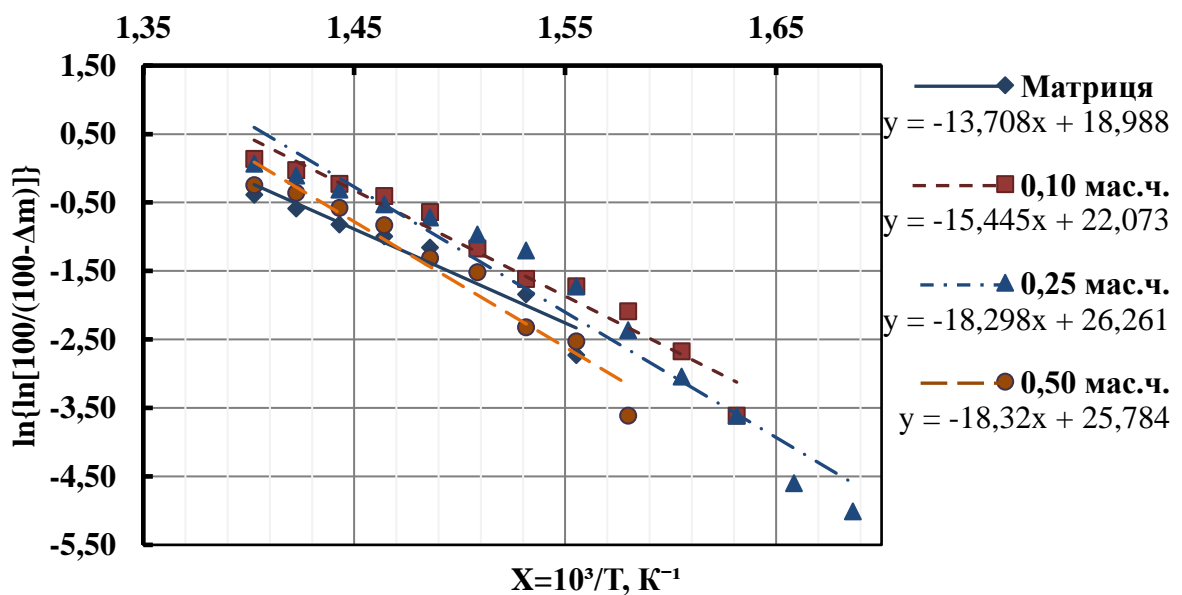


Рис. 3.12. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ при термічній деструкції КМ з модифікатором $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: 1 – вихідна матриця; 2 – 0,10; 3 – 0,25; 4 – 0,50.

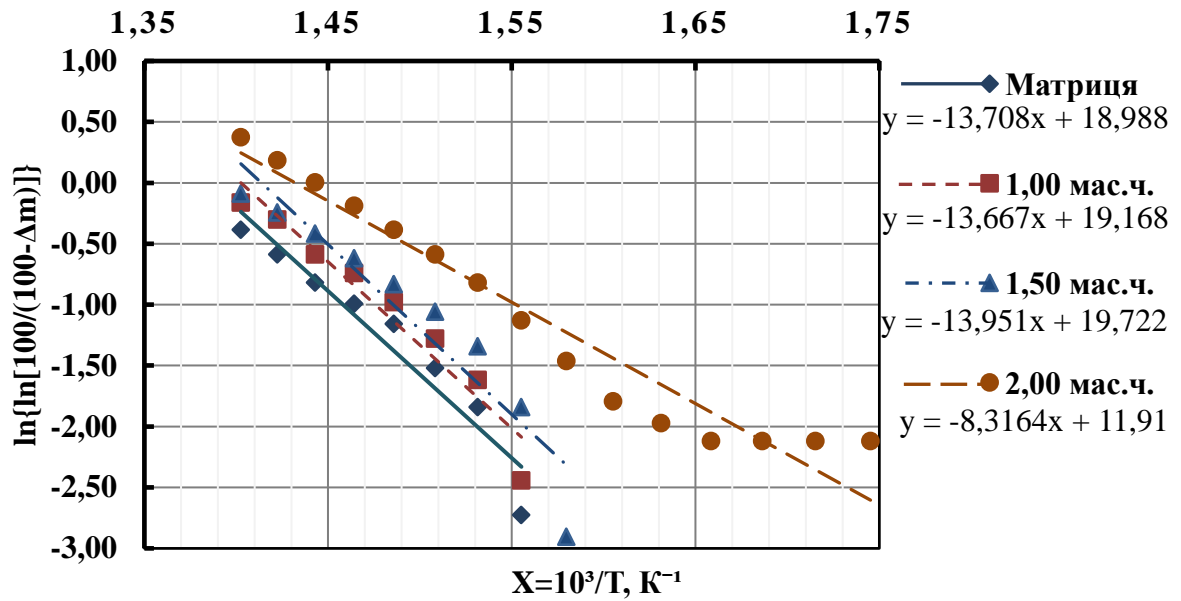


Рис. 3.13. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ при термічній деструкції КМ з модифікатором $C_7H_7NO_2$, q , мас.ч.: 1 – вихідна матриця; 2 – 1,00; 3 – 1,50; 4 – 2,00.

Побудувавши діаграми, отримали рівняння залежності втрати маси зразків Δm від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ епоксидної матриці і КМ з різним вмістом модифікатора $C_7H_7NO_2$. На підставі отриманих рівнянь розраховували енергію активації термоокисної деструкції E досліджуваних композитів. Результати розрахунків наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Результати графічного визначення енергії активації E при термоокисній деструкції КМ з модифікатором $C_7H_7NO_2$

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tg(\varphi)$	E , кДж/моль
Матриця	1,555	1,403	0,152	-0,244	-2,328	2,084	13,708	114,0
0,10	1,631	1,403	0,228	0,404	-3,118	3,521	15,445	128,4
0,25	1,686	1,403	0,283	0,404	-4,589	5,178	18,298	152,1
0,50	1,580	1,403	0,177	0,081	-3,162	3,243	18,320	152,3
1,00	1,555	1,403	0,152	-0,007	-2,084	2,077	13,667	113,6
1,50	1,580	1,403	0,177	0,149	-2,321	2,469	13,951	116,0
2,00	1,745	1,403	0,342	0,242	-2,602	2,844	8,316	69,1

З метою конкретизації результатів експерименту будували графік залежності енергії активації E від концентрації модифікатора в КМ (рис. 3.14).

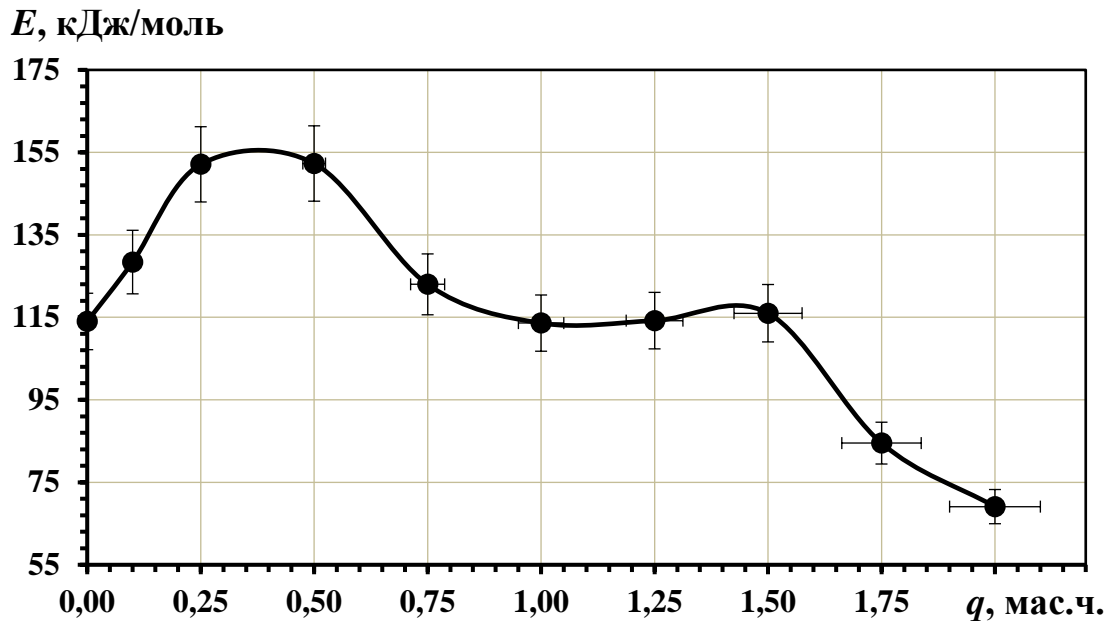


Рис. 3.14. Залежність енергії активації E від концентрації модифікатора в КМ.

Експериментальним шляхом визначили, що енергія активації деструктивних процесів епоксидної матриці становить $E = 114,0 \pm 0,2$ кДж/моль (табл. 3.10, рис. 3.14). Введення модифікатора $C_7H_7NO_2$ в кількості $q = 0,10$ мас.ч. призводить до незначного збільшення енергії активації до $E = 128,4 \pm 0,2$ кДж/моль. Максимальне збільшення досліджуваного параметру відбувається при введенні модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. і $q = 0,50$ мас.ч., що приводить до збільшення значення енергії активації термоокисної деструкції до $E = 152,1 \pm 0,2$ кДж/моль і $E = 152,3 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно. При подальшому введенні модифікатора у кількості $q = 1,00$ мас.ч. і $q = 1,50$ мас.ч. спостерігали зниження досліджуваного параметру до $E = 113,6 \pm 0,2$ кДж/моль і $E = 116,0 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно, що

практично відповідає значенню, характерного для епоксидної матриці ($E = 114,0 \pm 0,2$ кДж/моль). Найбільш значне зниження значення енергії активації відбувається при введенні модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. ($E = 69,1 \pm 0,2$ кДж/моль), що свідчить про зменшення ступеня зшивання макромолекул епоксидного композиту і зниження стійкості полімеру до термоокисної деструкції.

Отримані результати свідчать про взаємодію реакційноздатних функціональних груп макромолекул модифікатора та їх часткове зшивання з активними групами та сегментами епоксидної діанової смоли ЕД-20 в присутності твердника ПЕПА.

Експериментально встановили, що максимальне значення енергії активації отримали при введенні модифікатора $C_7H_7NO_2$ у кількості $q = 0,25$ мас.ч. і $q = 0,50$ мас.ч. Це дозволяє стверджувати про утворення відносно термостійких внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків, їх стійкості щодо впливу температури. У свою чергу, це свідчить про ефективність використання модифікатора як добавки у полімерній матриці.

3.5 Висновки

Результати експериментальних досліджень свідчать про ефективність використання модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$) в епоксидних композиціях. У результаті проведених досліджень розроблено модифіковану епоксидну матрицю з покращеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями.

3.5.1. Аналіз процесів формування композитних матеріалів надав можливість встановити оптимальний вміст модифікатора $C_7H_7NO_2$ у епоксидних композитах з підвищеними адгезійними властивостями до сталюї основи марки Ст 3, який становить $q = 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. За такого вмісту модифікатора формується матеріал з такими показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві –

$\sigma_a = 41,8$ МПа; адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,2$ МПа; залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,3$ МПа. Введення за оптимального вмісту модифікатора забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами добавки та олігомером, а також між зв'язувачем і металевою основою.

3.5.2. Встановлено, що при введенні у діановий олігомер ЕД-20 модифікатора 4-амінобензойної кислоти за вмісту $q = 0,1 \dots 0,5$ мас.ч., порівняно з вихідною матрицею, відбувається суттєве покращення фізико-механічних властивостей КМ. Зокрема, максимальне значення руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{3z} = 62,7$ МПа) спостерігали за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,5$ мас.ч., найбільше значення модуля пружності при згинанні ($E = 3,9$ ГПа) відмічено за вмісту модифікатора – $q = 0,1$ мас.ч. та $q = 1,5$ мас.ч. При цьому необхідно зазначити, що за вмісту добавки у кількості $q = 1,0 \dots 2,0$ мас.ч. спостерігали суттєве зниження таких властивостей як руйнівні напруження при згинанні та ударна в'язкість матеріалів. Отже, можна стверджувати, що оптимальний вміст модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидній матриці з найкращими фізико-механічними властивостями становить $q = 0,1$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. За такого вмісту добавки формується матеріал з такими показниками властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 56,8$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,9$ ГПа та ударна в'язкість – $W = 7,9$ кДж/м². Така модифікація забезпечує формування полімеру, який, порівняно з вихідною (немодифікованою) матрицею, характеризується вищими показниками руйнівних напружень при згинанні (у 1,2 разів), модуля пружності при згинанні (у 1,4 разів). При цьому показники ударної в'язкості при модифікації епоксидного зв'язувача практично не змінюються (значення знаходяться у межах похибки експерименту).

На підставі аналізу фрактограм вихідної матриці встановлено, що поверхня зламу має однорідну структуру, характеризується прямими неглибокими лініями сколювання. Це свідчить про крихкість та напружений

стан у матеріалі. Поверхня композитів за вмісту модифікатора $q = 0,1 \dots 0,5$ мас.ч. відзначається однорідністю, розгалуженістю, незначними лініями зламу та несуттєвими кратероподібними утвореннями, що дозволяє припустити про формування кінетично врівноважених в'язких матеріалів з підвищеною стійкістю до руйнування. Аналіз фрактограм зламу композитів за вмісту модифікатора у кількості $q = 1,0 \dots 2,0$ мас.ч. показує значне зниження однорідності структури, лінії сколювання хаотичні за формою із суттєвими заглибленнями. Напружений стан та крихкість матеріалів зростає, що зумовлено погіршенням фізико-хімічних процесів при їх структуроутворенні. Можна констатувати про недоцільність введення у епоксидний олігомер ЕД-20 модифікатора за вмісту $q = 1,0 \dots 2,0$ мас.ч. Необхідно зазначити, що дослідження топології зламу модифікованих матриць методом оптичної мікроскопії корелюють з результатами експериментальних випробувань фізико-механічних властивостей композитів.

3.5.3. Аналіз впливу модифікатора на показники теплостійкості полімерних композитів засвідчує незначне покращення показників даної властивості. Зокрема, за вмісту 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,1$ мас.ч. теплостійкість композитів становить $T = 360$ К. У свою чергу, за незначного вмісту модифікатора $q = 0,1 \dots 1,0$ мас.ч. спостерігали несуттєву зміну температури склування КМ. При подальшому збільшенні концентрації модифікатора до $q = 1,5$ мас.ч. та $q = 2,0$ мас.ч. реєстрували зниження показників досліджуваної властивості. Експериментально отримані показники усадки матеріалів не перевищують значення для немодифікованої епоксидної матриці. Результати дослідження термічного коефіцієнта лінійного розширення дозволяють стверджувати, що показники ТКЛР композитів за різного вмісту модифікатора не перевищують значень ТКЛР у різних діапазонах температурних випробувань вихідної матриці.

Встановлено, що параметри термостійкості досліджуваних композитів за різного вмісту модифікатора несуттєво відрізняються від показників,

характерних для епоксидної матриці. Таку ж тенденцію (незначне відхилення значень) спостерігали при аналізі експериментально отриманих значень початкової температури екзоєфектів та їх максимального значення. Результати визначення кінцевої температури, температурного інтервалу екзоєфекту та різниці температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає, дозволяють констатувати про зменшення зазначених показників термостійкості розроблених КМ порівняно з вихідною матрицею.

3.5.4. За результатами експериментальних досліджень фізичних і хімічних перетворень у епоксикомпозитах із застосуванням термоаналітичних методів (ТГА і ДТА) аналізували динаміку маси зразків залежно від температури. Визначили, що максимальними показниками енергії активації термоокисної деструкції характеризуються полімерні епоксидні композити із вмістом модифікатора у вигляді 4-амінобензойної кислоти в кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 0,50$ мас.ч. Отримані значення становлять – $E = 152,1 \pm 0,2$ кДж/моль і $E = 152,3 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно. Експериментально встановлені результати розрахунків дозволяють стверджувати про збільшення ступеня зшивання композитів внаслідок утворення термостійких внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків. Вважали, що розрахункові дані енергії активації композитів, наповнених модифікатором $C_7H_7NO_2$ в кількості $q = 0,25$ мас.ч. і $q = 0,50$ мас.ч., свідчать про стійкість фізико-хімічних зв'язків щодо впливу температури. Це, у свою чергу, вказує про ефективність введення у епоксидний олігомер синтезованого модифікатора для поліпшення властивостей полімерної матриці.

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ ВПЛИВУ МІКРОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТНОЇ ТЕХНІКИ

Провідні науковці України та країн світу приділяють значну увагу розробці новітніх полімерних КМ, які можна широко застосовувати у виробництві та ремонті деталей в галузях промисловості, таких як судно- та машинобудування. Фундаментальність дослідження зумовлюється тим, що вказані галузі належать до провідних в світовій економіці, а річковий та морський транспорт широко використовується в сфері транспортних вантажних перевезень. Інтенсивність обсягів перевезення вантажів, збільшення умов навантаження транспортних засобів, технологічного обладнання, повсякчасна робота в умовах агресивних природних середовищ, що безперервно змінюється, висувають вимоги до покращення показників ресурсозбереження агрегатів транспортних засобів та скорочення термінів ремонтних робіт. Цим аргументовано пояснюють тісну співпрацю промисловості та науки у напрямку розроблення та створення нових матеріалів з покращеними техніко-експлуатаційними характеристиками [22, 34, 134], а саме композитних матеріалів на основі епоксидних полімерів.

4.1 Дослідження впливу модифікованої високовольтним електророзрядом порошкової суміші на властивості полімерних композитних матеріалів

Загальновідомо [22, 34, 72], що розробка композитів на основі низькомолекулярних епоксидних олігомерів – один з перспективних векторів створення сучасних матеріалів. Дослідження у цьому напрямку спрямовані на отримання композитів, які характеризуються підвищеними фізико-механічними властивостями, зносостійкістю й надійністю за рахунок

проведення ремонтних робіт та під час експлуатації транспортних засобів. Регулювати вказані властивості можна за рахунок комбінування вмісту композитних систем, а саме – введенням до складу гетерогенних полімерних систем фізично- і хімічноактивних модифікаторів та наповнювачів. Враховуючи зазначене вище, одним із актуальних питань сучасної логістики транспортних технологій є дослідження впливу модифікованої високовольтним розрядом титано-алюмінієвої суміші на адгезійні та фізико-механічні властивості полімерних композитних матеріалів (КМ) на основі епоксидного зв'язувача при створенні виробів для транспортної техніки.

Як зазначено у п. 3.1, адгезійна міцність епоксидної матриці при відриві становить $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,5$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_z = 1,4$ МПа. Показано, що введення наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші (ПТАС) в епоксидний діановий олігомер ЕД-20 приводить до зміни адгезійних властивостей КМ (рис. 4.1).

При введенні у епоксидний олігомер за мінімального вмісту наповнювача ПТАС спостерігали збільшення показників адгезійної міцності при відриві досліджуваних КМ порівняно з матрицею. За вмісту наповнювача у кількості $q = 0,025$ мас.ч. спостерігали значення адгезійної міцності, яке становить $\sigma_a = 33,4$ МПа. При збільшенні вмісту добавки у двічі ($q = 0,050$ мас.ч.) спостерігали значення адгезійної міцності, порівняно з епоксидною матрицею, які залишились майже незмінними – $\sigma_a = 26,0$ МПа. Наступне, відносно незначне, зростання вмісту порошкової суміші до $q = 0,075$ мас.ч. приводить до підвищення показників адгезійної міцності КМ ($\sigma_a = 31,2$ МПа). Максимальне збільшення, більше, ніж у два рази, показників адгезійної міцності при відриві досліджуваних КМ, порівняно з попередньо обробленою ультразвуком матрицею, було встановлено за вмісту порошкової титано-алюмінієвої суміші у кількості – $q = 0,30$ мас.ч. (рис. 4.1, а, крива 1). За цього вмісту ПТАС формуються епоксикомпозити з адгезійною міцністю $\sigma_a = 49,21$ МПа.

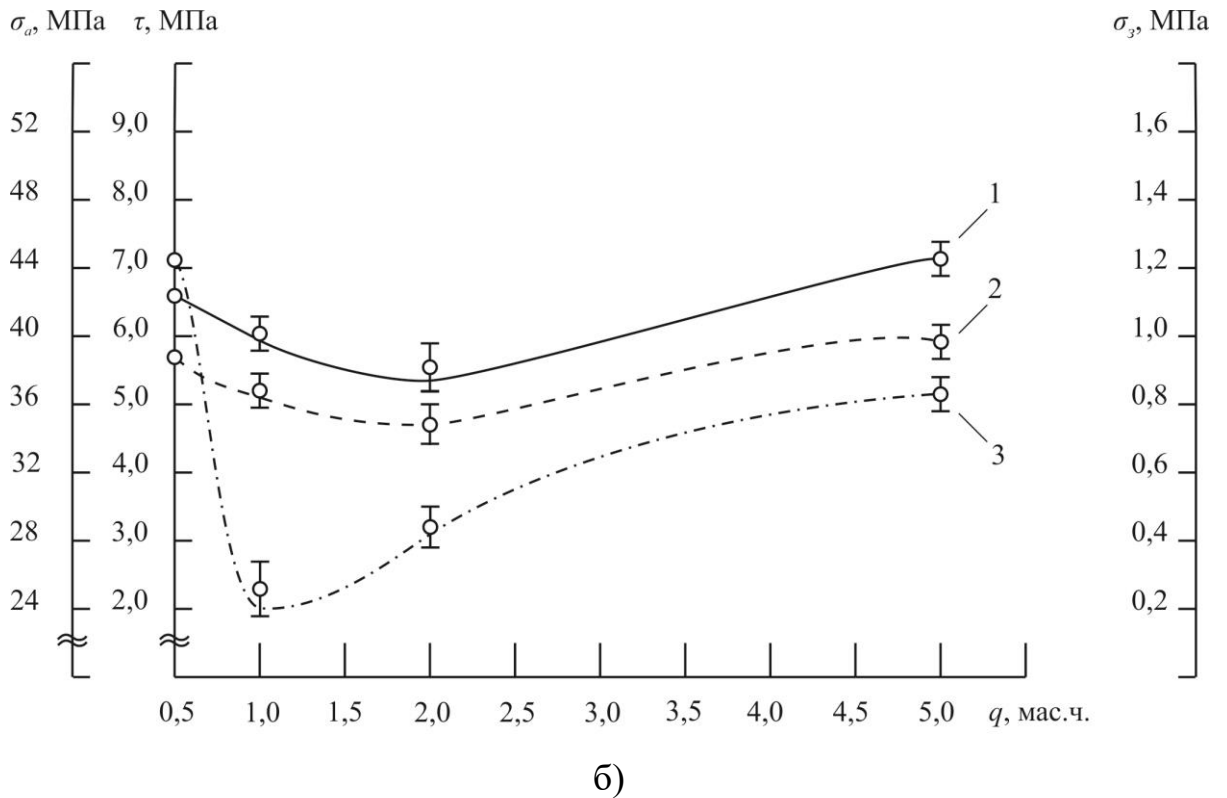
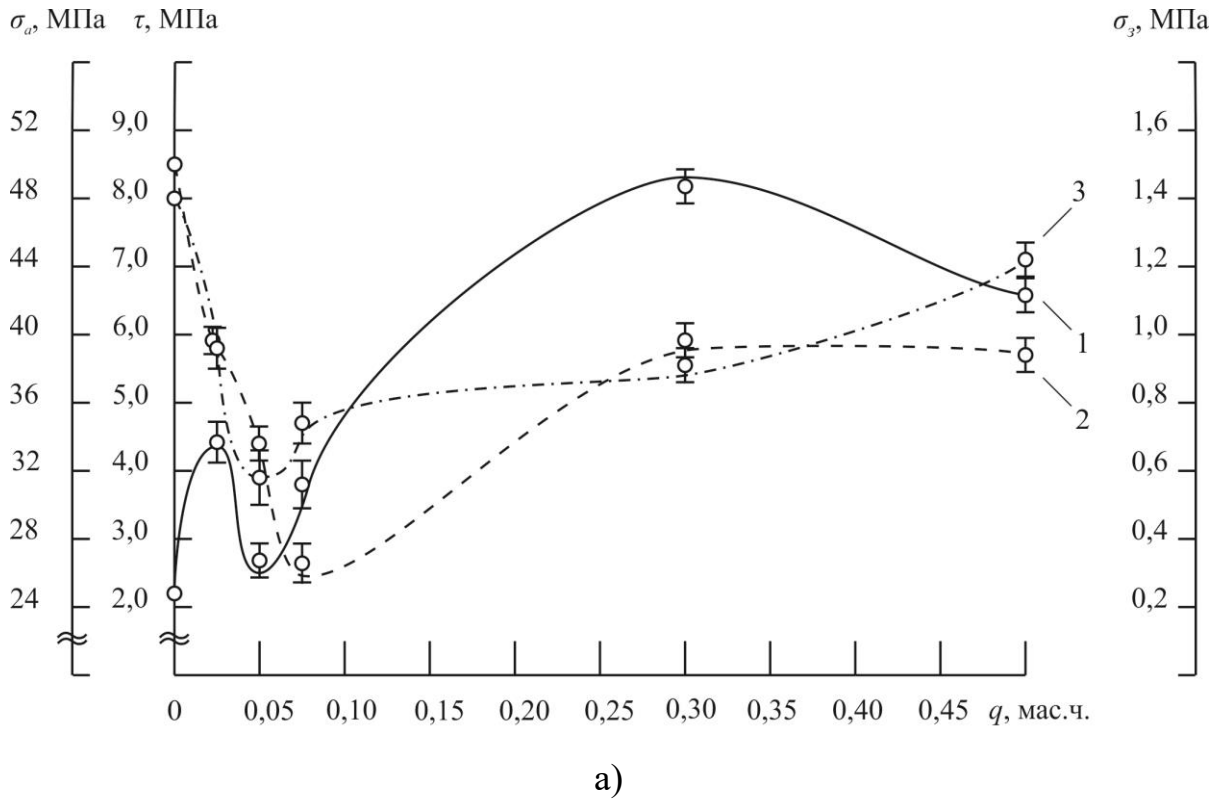


Рис. 4.1. Залежність адгезійної міцності при відриві σ_a (1), адгезійної міцності при зсуві τ (2) та залишкових напружень σ_z (3) від вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші, q , мас.ч.: а) від 0,025 до 0,500 мас.ч.; б) від 0,50 до 5,00 мас.ч.

Вважали, що отриманні результати дослідження свідчать про значну фізичну взаємодію полімеру й наповнювача ПТАС. При подальшому збільшенні кількості титано-алюмінієвої суміші до $q = 0,5 \dots 2,0$ мас.ч. спостерігали незначне зменшення значень адгезійної міцності при відриві до $\sigma_a = 37 \dots 42$ МПа. Однак, ці показники значно перевищують значення стосовно епоксидної матриці. Подальше збільшення вмісту наповнювача (до $q = 5,0$ мас.ч.) показує появу другого максимуму на кривій залежності « $\sigma_a - q$ ». При цьому адгезійна міцність збільшується майже у два рази (рис. 4.1, б, крива 1). Отже, експериментально отриманні показники адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці від сталеві основи марки Ст 3 дозволяють стверджувати про позитивний вплив наповнювача на процеси структуроутворення діанового олігомеру, особливо за вмісту порошкової титано-алюмінієвої суміші – $q = 0,3$ мас.ч. та $q = 5,0$ мас.ч.

Аналіз кривої залежності адгезійної міцності при зсуві дозволяє констатувати, що при введенні в епоксидний зв'язувач порошкової титано-алюмінієвої суміші має місце погіршення властивостей, що підтверджено експериментально (рис. 4.1, крива 2). Зокрема, за вмісту наповнювача – $q = 0,025$ мас.ч. значення адгезійної міцності становить $\tau = 5,78$ МПа. При подальшому збільшенні вмісту титано-алюмінієвого наповнювача спостерігали зниження показників адгезійної міцності при зсуві. Приміром, за вмісту ПТАС у кількості $q = 0,05$ мас.ч. показник міцності при зсуві становлять $\tau = 4,35$ МПа. Особливо суттєве, порівняно з обробленою ультразвуком епоксидною матрицею, погіршення результатів експерименту відмічено для КМ з наповнювачем ПТАС у кількості $q = 0,075$ мас.ч. У даному випадку КМ спостерігали значення адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 2,45$ МПа (рис. 4.1, а, крива 2), що у 3,5 рази є меншим від показників епоксидної матриці ($\tau = 8,5$ МПа). Результати, які отримані експериментально, дають можливість стверджувати, що за вмісту наповнювача – $q = 0,075$ мас.ч. відбувається зменшення сил зчеплення на межі розподілу фаз «епоксидна матриця – наповнювач ПТАС» при формуванні КМ. При подальшому збільшенні вмісту

порошкової титано-алюмінієвої суміші до $q = 0,3$ мас.ч. та $q = 0,5$ мас.ч. отримали майже однакові результати щодо адгезійної міцності при зсуві, а саме – $\tau = 5,78$ МПа та $\tau = 5,71$ МПа відповідно. За вмісту часток титано-алюмінієвого наповнювача за більшої кількості формується КМ, що відзначається меншими показниками адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 4,69$ МПа).

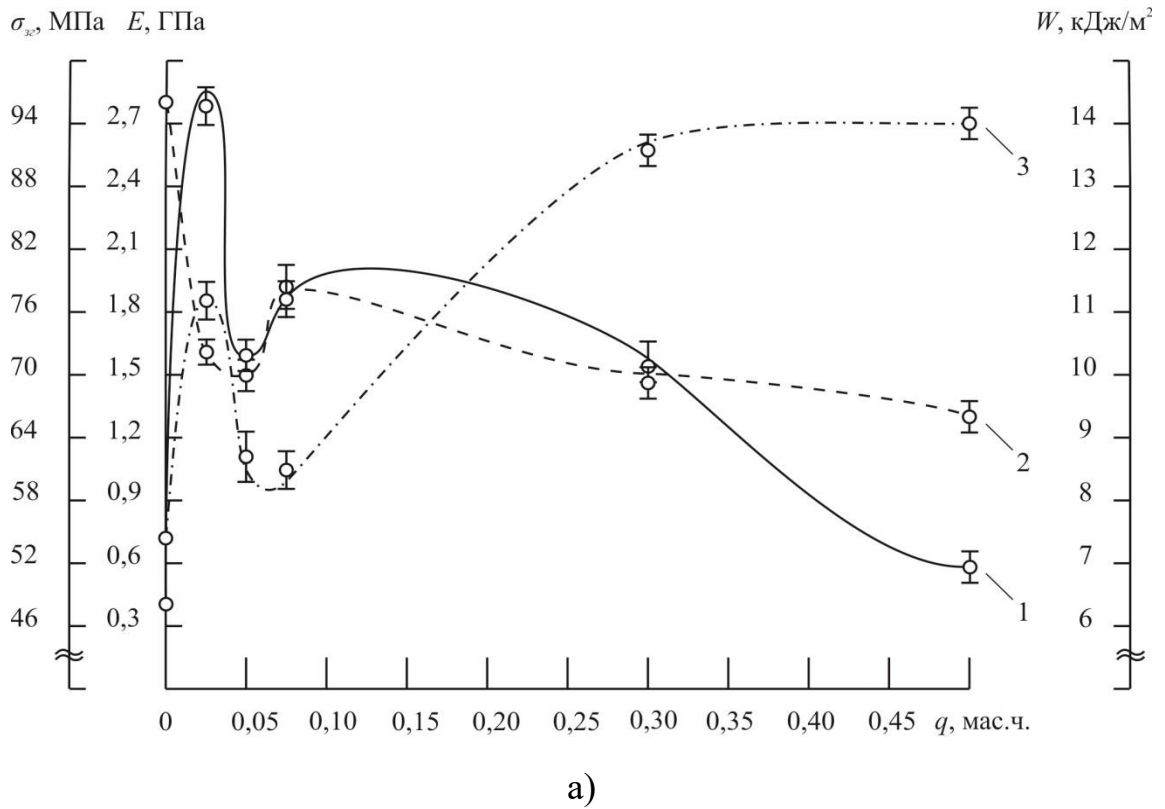
На наш погляд, необхідно відмітити, що найвищі показники адгезійної міцності при зсуві та максимальні результати адгезійної міцності при відриві було одержано для КМ за вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші у кількості $q = 0,3$ мас.ч. та $q = 5,0$ мас.ч.

Аналіз залишкових напружень за різного вмісту наповнювача ПТАС (рис. 4.1, крива 3) свідчить про утворення КМ з поліпшеними властивостями. При цьому абсолютні значення залишкових напружень знаходяться у межах $\sigma_3 = 0,20 \dots 1,22$ МПа, що демонструє їх зниження, порівняно з попередньо обробленою ультразвуком епоксидною матрицею, яка має залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Це можна пояснити створенням технологічних умов, що забезпечують швидкий перебіг релаксаційних процесів у КМ при зшиванні та подальшій їх експлуатації. Зокрема, за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,025$ мас.ч. та $q = 0,050$ мас.ч. спостерігали зниження напружень до $\sigma_3 = 0,98$ МПа та $\sigma_3 = 0,58$ МПа відповідно. Подальше збільшення кількості порошкової титано-алюмінієвої суміші призводить до зростання залишкових напружень, а саме, за вмісту ПТАС – $q = 0,075$ мас.ч. значення напружень становить $\sigma_3 = 0,74$ МПа, за вмісту добавки у кількості $q = 0,30$ мас.ч. – $\sigma_3 = 0,88$ МПа та за кількості $q = 0,50$ мас.ч. – $\sigma_3 = 1,22$ МПа (найбільше значення для наповнених порошковою сумішшю епоксидних композитів). Зазначимо, що за вмісту наповнювача – $q = 1,00$ мас.ч. отримано незначні показники залишкових напружень – $\sigma_3 = 0,20$ МПа (мінімум на кривій залежності « $\sigma_3 - q$ »). За значної кількості ПТАС знову спостерігали зростання значень залишкових напружень. Зокрема, при кількості наповнювача $q = 2,00$ мас.ч. формується КМ, який відзначається наступними показниками – $\sigma_3 = 0,42$ МПа, а при $q = 5,00$ мас.ч. – $\sigma_3 = 0,83$ МПа.

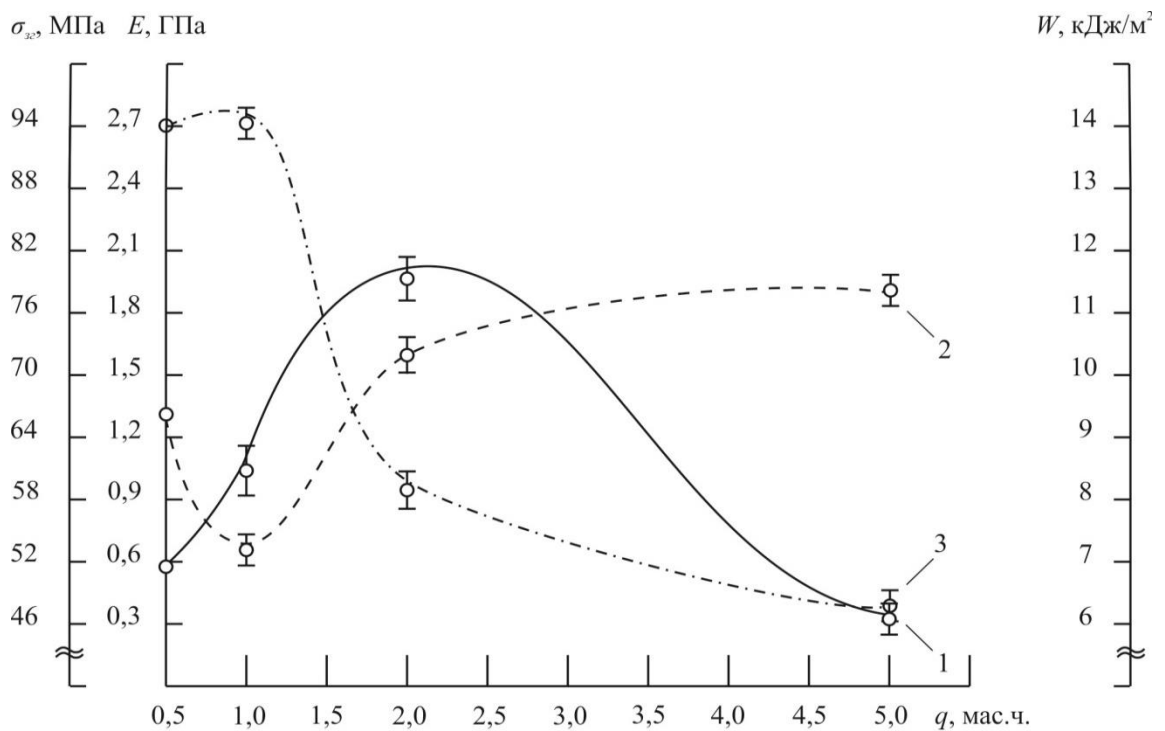
Отже, експериментально визначено, що результати дослідження впливу кількості наповнювача на показники адгезійної міцності при відриві й зсуві та значення залишкових напружень корелюють. Визначено оптимальний вміст порошкової титано-алюмінієвої суміші у КМ – $q = 0,3 \dots 5,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного зв'язувача.

На наступному етапі досліджено вплив вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші на фізико-механічні властивості КМ. Показники властивостей механічних характеристик для епоксидної матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 характеризується є такими: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 48,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 2,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 7,4$ кДж/м² (рис. 4.2).

Доведено, що використання ПТАС у вигляді наповнювача приводить до покращення показників руйнівних напружень при згинанні полімерних КМ (рис. 4.2, крива 1). Зокрема, за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,025$ мас.ч. значення руйнівних напружень КМ зростають більше, ніж у два рази (до $\sigma_{32} = 96,69$ МПа) (рис. 4.2, а, крива 1 – максимум на кривій залежності « $\sigma_{32} - q$ »). При подальшому збільшенні вмісту ПТАС до $q = 0,05 \dots 0,30$ мас.ч. спостерігали зниження показників вказаної характеристики до $\sigma_{32} = 71,3 \dots 77,6$ МПа. Однак, ці показники значно перевищують значення стосовно епоксидної матриці. Наступне збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,50$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. забезпечує формування КМ, який відзначається меншими показниками руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{32} = 51,59$ МПа та $\sigma_{32} = 59,94$ МПа відповідно). Однак, за вмісту порошкової суміші у кількості $q = 2,00$ мас.ч. спостерігали значне зростання значення показників руйнівних напружень до $\sigma_{32} = 80,5$ МПа – другий максимум на кривій залежності (рис. 4.2, б, крива 1). Проте, за вмісту ПТАС – $q = 5,00$ мас.ч. досліджувані показники значно знизились (до $\sigma_{32} = 47,28$ МПа), що практично співпадає зі значеннями, характерними для вихідної матриці. Тому подальше збільшення вмісту наповнювача ПТАС для формування композитів вважали недоцільним.



а)



б)

Рис. 4.2. Залежність руйнівних напружень при згинанні σ_{32} (1), модуля пружності при згинанні E (2) та ударної в'язкості W (3) від вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші: а) від 0,025 до 0,50 мас.ч.; б) від 0,50 до 5,00 мас.ч.

Доведено, що застосування порошкової титано-алюмінієвої суміші у вигляді наповнювача приводить до зменшення модуля пружності при згинанні (рис. 4.2, крива 2). Найбільш суттєве зменшення (мінімум на кривій залежності) до $E = 0,7$ ГПа встановлено для КМ за вмісту ПТАС у кількості 1,00 мас.ч. Вважали, що це свідчить про послаблення реакційної здатності функціональних груп, які забезпечують створення хімічних зв'язків на межі поділу фаз «наповнювач – олігомер».

На завершальному етапі дослідження фізико-механічних властивостей проаналізовано вплив наповнювача ПТАС на ударну в'язкість (W) полімерних КМ. Доведено, що за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,025$ мас.ч. ударна в'язкість КМ становить – $W = 11,2$ кДж/м². Введення часток за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. та $q = 0,075$ мас.ч. зумовлює погіршення властивостей КМ, показники яких становлять – $W = 8,3 \dots 8,5$ кДж/м².

Зазначимо, що значне, майже у два рази, підвищення ударної в'язкості (максимум на кривій залежності « $W - q$ ») було отримано за вмісту наповнювача ПТАС у кількості – $q = 0,3 \dots 1,0$ мас.ч. Зокрема, за вмісту порошкової суміші у кількості $q = 0,3$ мас.ч. ударна в'язкість становила $W = 13,7$ кДж/м², при $q = 0,5$ мас.ч. – $W = 14,0$ кДж/м², а при $q = 1,0$ мас.ч. – $W = 14,2$ кДж/м². Доведено, що подальше збільшення кількості порошкової титано-алюмінієвої суміші до $q = 2,0$ мас.ч. та $q = 5,0$ мас.ч. є нераціональним.

Отже, експериментально визначено вплив вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші на фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів. Доведено, що введення за незначного вмісту наповнювача ПТАС до складу епоксидної композиції приводить до покращення показників механічних властивостей розроблених КМ.

4.2 Вплив модифікованого високовольтним електророзрядом наповнювача на теплофізичні властивості епоксикомпозитів

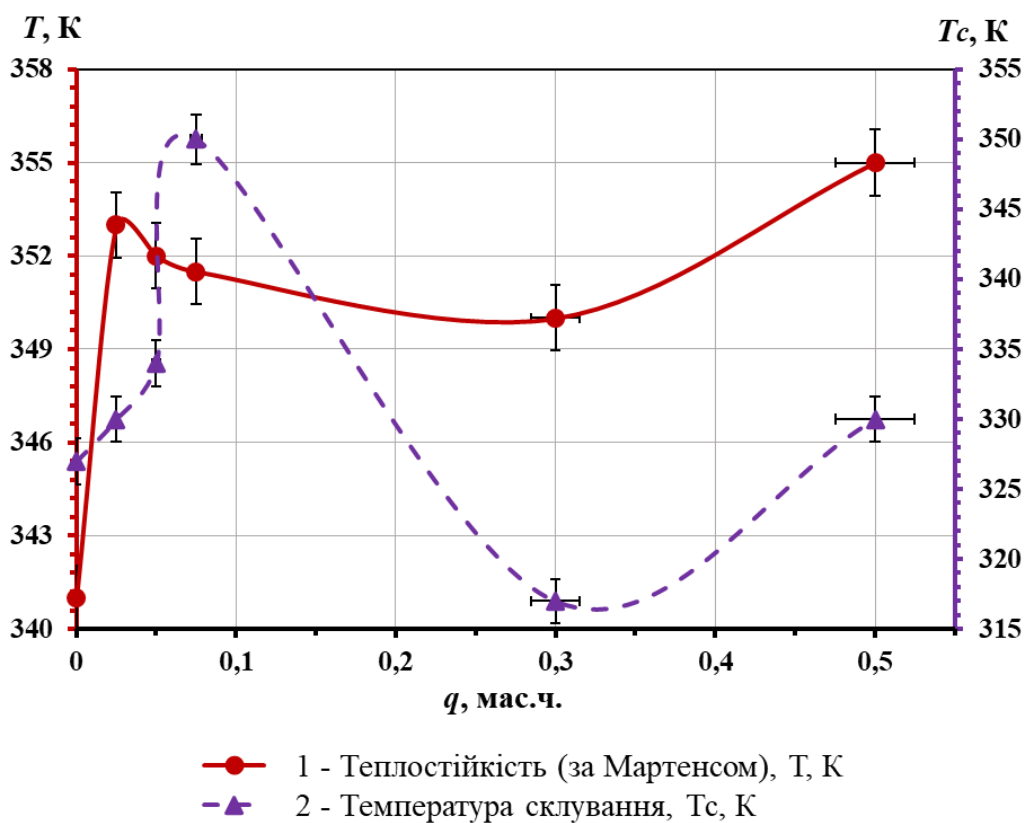
У результаті попередніх досліджень встановлено наступні показники теплофізичних властивостей епоксидної матриці: теплостійкість $T = 341$ К, температура склування $T_c = 327$ К, усадка $\delta = 0,32$ %.

Аналіз результатів експериментального дослідження стосовно впливу наповнювача ПТАС на теплофізичні властивості свідчить про підвищення показників теплостійкості (за Мартенсом) та температури склування розроблених КМ (табл. 4.1, рис. 4.3). Зазначимо майже стабільні показники теплостійкості КМ за різного вмісту наповнювача, які знаходяться в температурному діапазоні $T = 350...356$ К. Найвищі показники температури склування $T_c = 351$ К спостерігали для КМ за вмісту ПТАС у кількості $q = 0,075$ мас.ч., а найнижчі – $T_c = 317$ К (менші за значення, характерне для епоксидної матриці) – за вмісту – $q = 0,30$ мас.ч. Однак, подальше збільшення вмісту порошкової суміші приводить до покращення теплофізичних властивостей КМ.

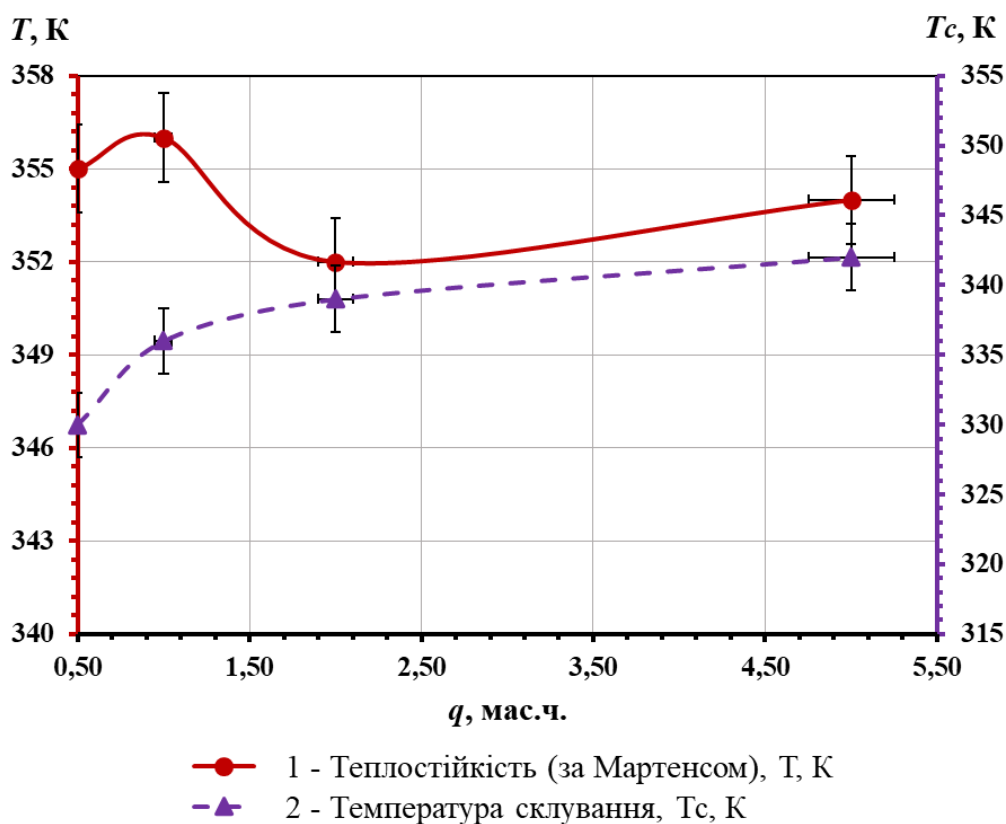
Таблиця 4.1

Результати дослідження теплофізичних властивостей КМ

Характеристика	Вміст наповнювача								
	порошкової титано-алюмінієвої суміші, q , мас.ч.								
	Матриця	0,025	0,050	0,075	0,300	0,500	1,000	2,000	5,000
Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	341	353	352	351	350	355	356	352	354
Температура склування, T_c , К	327	330	334	351	317	330	334	339	342



а)



б)

Рис. 4.3. Залежність теплофізичних властивостей КМ від вмісту наповнювача ПТАС: а) від 0,025 до 0,500 мас.ч.; б) від 0,50 до 5,00 мас.ч.

Далі було проаналізовано результати дослідження усадки КМ (табл. 4.2, рис. 4.4), які, як у випадку аналізу теплостійкості T , також показали практично стабільні значення на гістограмі « $\delta - q$ », що знаходяться в межах $\delta = 0,018...0,020$ % (дані показники суттєво нижчі від значення для епоксидної матриці), за виключенням значення усадки КМ за вмісту наповнювача – $q = 0,50$ мас.ч., яке становить $\delta = 0,025$ %.

Таблиця 4.2

Результати дослідження усадки КМ

Характеристика	Вміст наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші, q , мас.ч.								
	Матриця	0,025	0,050	0,075	0,300	0,500	1,000	2,000	5,000
Усадка, δ , %	0,32	0,019	0,020	0,018	0,019	0,025	0,019	0,018	0,018

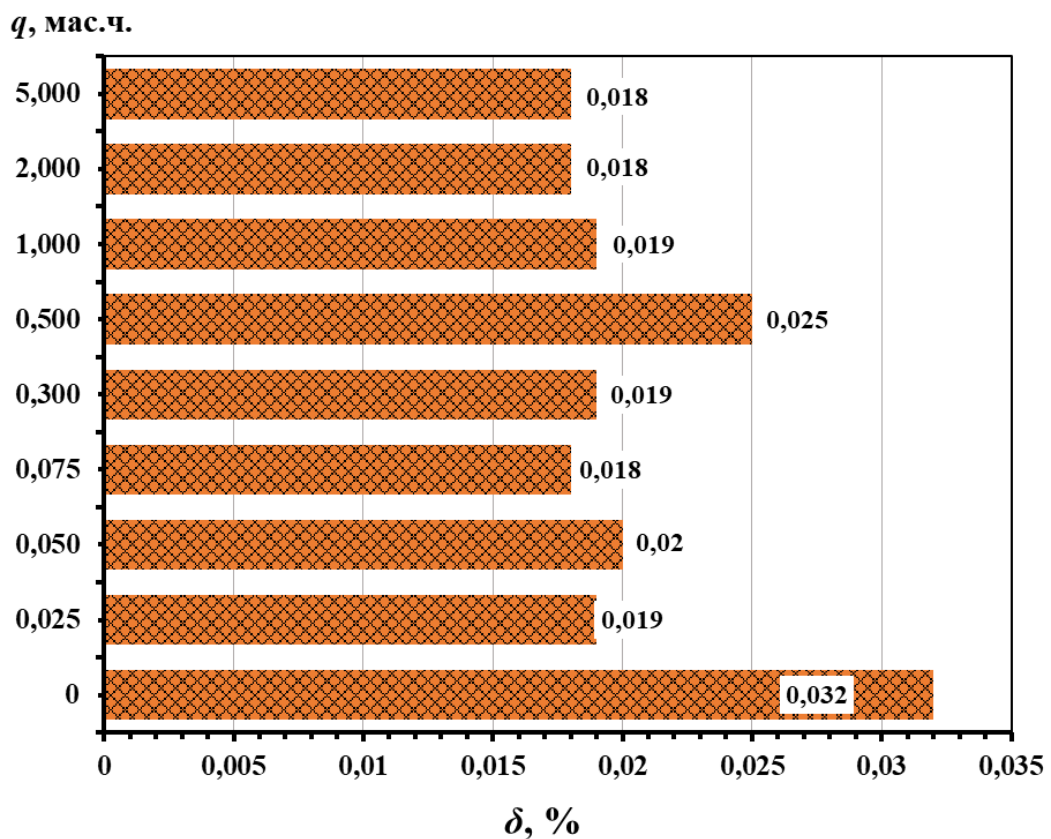


Рис. 4.4. Залежність усадки (δ) КМ від вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші.

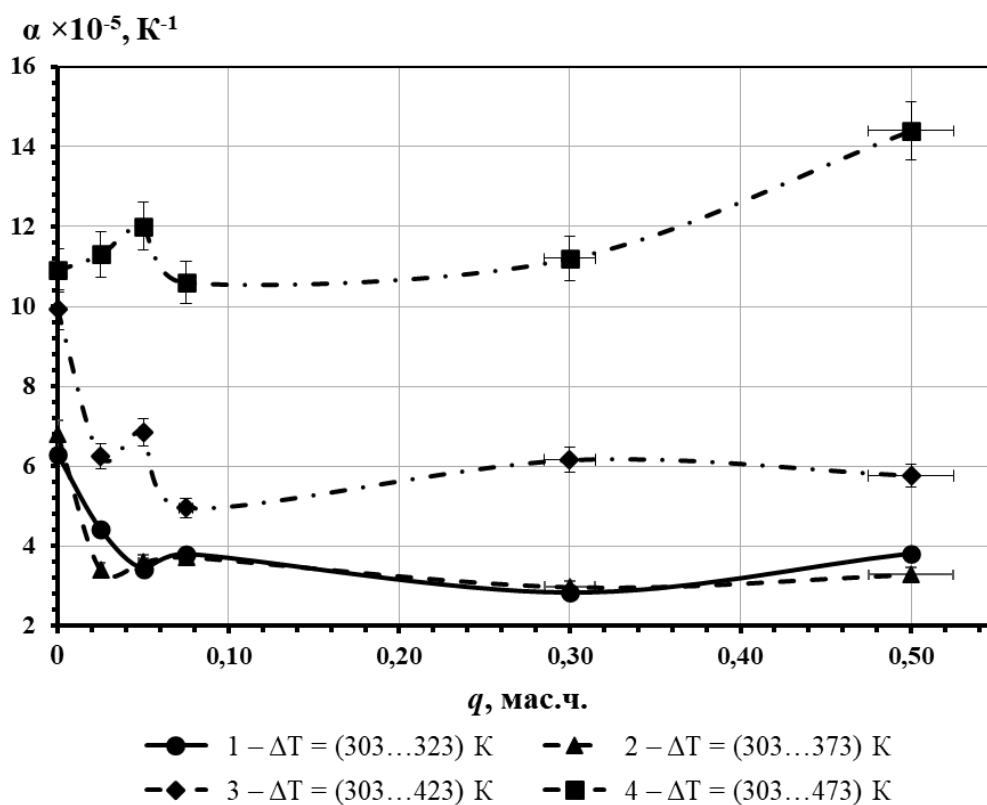
Отримані результати (табл. 4.1 та табл. 4.2) підтверджують припущення про наявність хімічної взаємодії функціональних груп діанового олігомеру ЕД-20 та активних центрів на поверхні наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші.

Слід зазначити, що результати дослідження ТКЛР КМ (табл. 4.3, рис. 4.5, рис. 4.6) свідчать про наступне. Порівняно з вихідною матрицею у температурних діапазонах випробування – $\Delta T = 303...323$ К, $\Delta T = 303...373$ К, $\Delta T = 303...423$ К встановлено значне зменшення термічного коефіцієнту лінійного розширення наповнених ПТАС КМ. Зокрема, у діапазоні температур – $\Delta T = 303...323$ К ТКЛР зменшується у 1,4...2,5 разів, у діапазоні температур – $\Delta T = 303...373$ К – у 1,8...2,4 разів, а у діапазоні температур – $\Delta T = 303...423$ К – у 1,4...2,0 разів. Доведено, що в температурному діапазоні – $\Delta T = 423...473$ К відбувається суттєве підвищення показників ТКЛР розроблених КМ. Результати аналізу термічного коефіцієнту лінійного розширення вказують на можливість ефективного використання наповнених порошковою титано-алюмінієвою сумішшю КМ в температурному діапазоні $\Delta T = 303...423$ К.

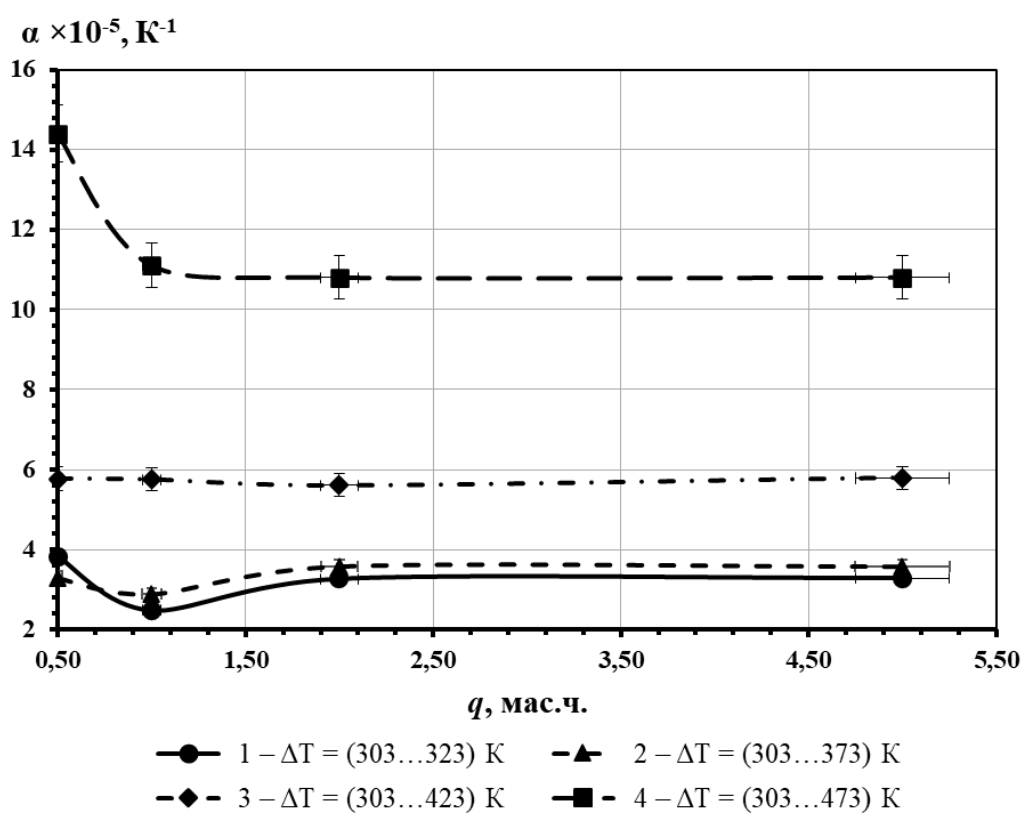
Таблиця 4.3

Результати дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) КМ у різних температурних діапазонах випробування

Вміст наповнювача ПТАС, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, К ⁻¹			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
0,025	4,4	3,4	6,2	11,3
0,050	3,4	3,6	6,8	12,0
0,075	3,8	3,7	4,9	10,6
0,300	2,8	2,9	6,1	11,2
0,500	3,8	3,2	5,7	14,4
1,000	2,4	2,8	5,7	11,1
2,000	3,2	3,5	5,6	10,8
5,000	3,2	3,5	5,7	10,8

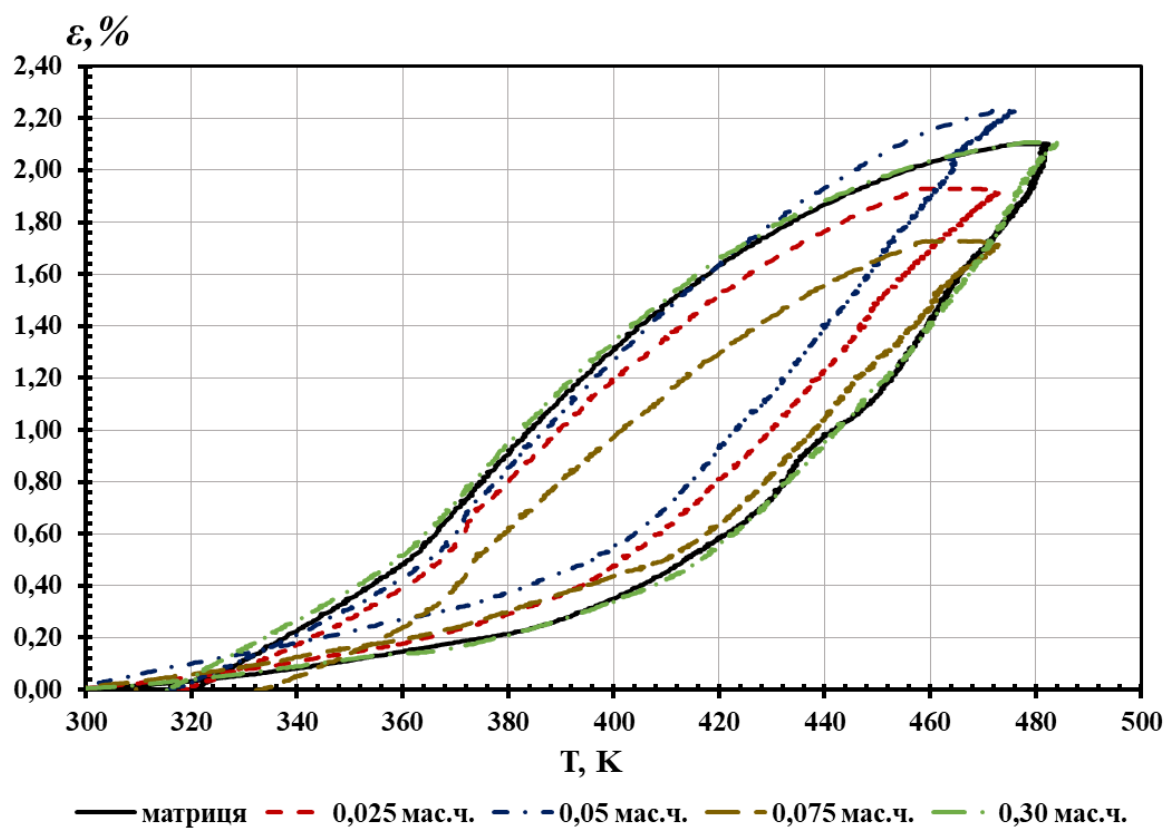


а)

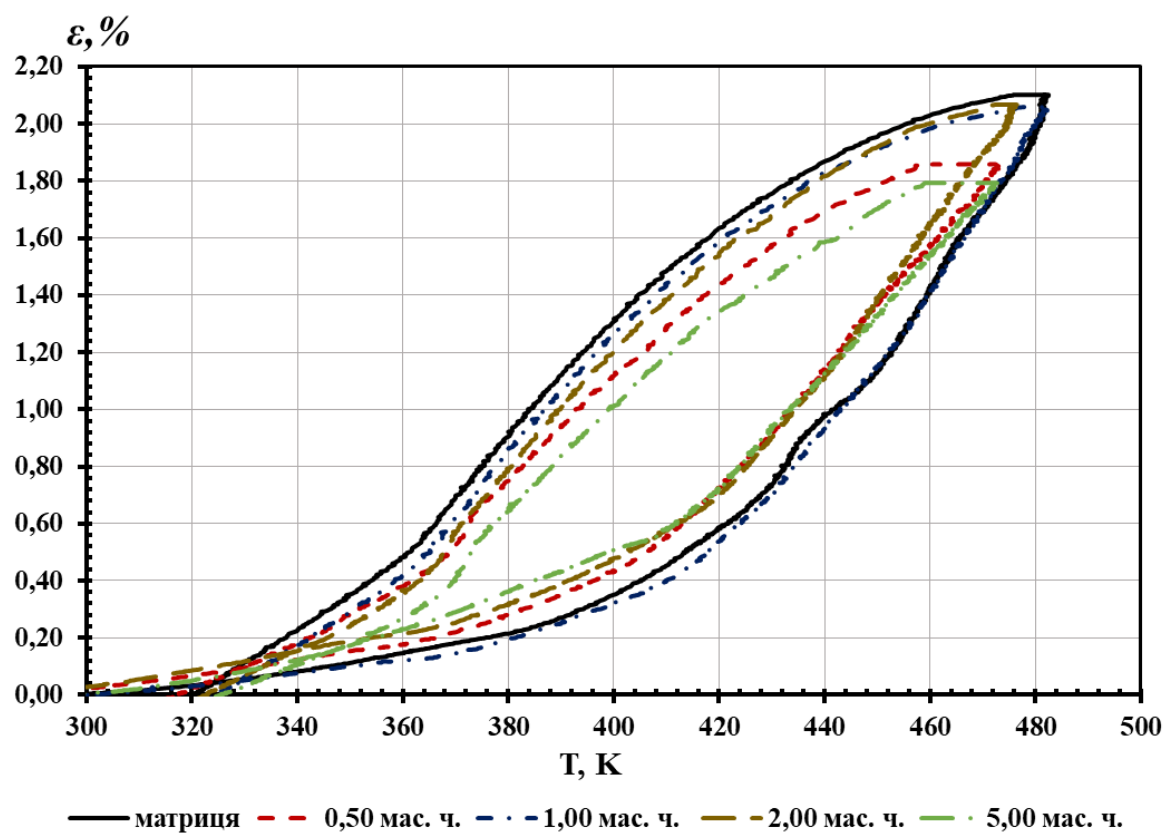


б)

Рис. 4.5. Залежність ТКЛР КМ у різних діапазонах температури від вмісту наповнювача ПТАС: а) від 0,025 до 0,500 мас.ч.; б) від 0,50 до 5,00 мас.ч.



а)



б)

Рис. 4.6. Дилатометричні криві КМ, наповненого ПТАС: а) від 0,025 до 0,300 мас.ч.; б) від 0,50 до 5,00 мас.ч.

На наступному етапі досліджено вплив наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші на теплофізичні властивості епоксикомпозитів методами термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу, згідно яких отримано дані термостійкості та екзотермічних ефектів наповнених ПТАС КМ в умовах впливу підвищених температур.

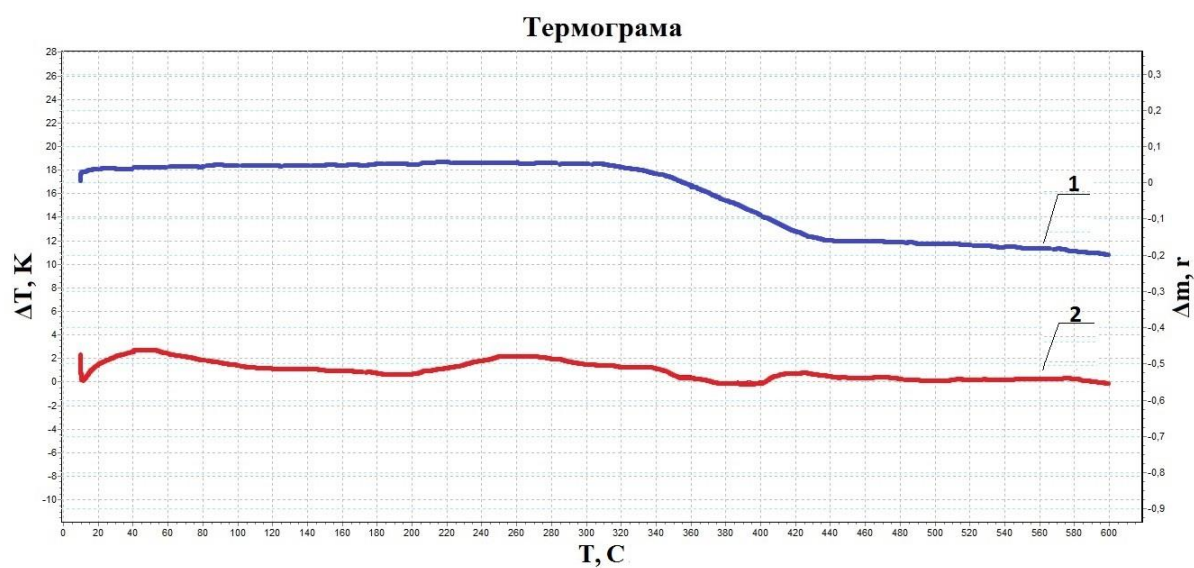
Експериментально отримані результати методами ТГА і ДТА (табл. 4.4, рис. 4.7) показують, що деструкція (її початок та завершення) зразків полімерних КМ відбувається у температурних областях $\Delta T = 549 \dots 630$ К (початок деструкції) та $\Delta T = 741 \dots 805$ К (завершення деструкції). Зазначимо, що найнижчі значення початкової температури втрати маси спостерігали у КМ за вмісту наповнювача – $q = 0,30$ мас.ч. ($T_0 = 549$ К), $q = 1,00$ мас.ч. ($T_0 = 569$ К) та $q = 0,05$ мас.ч. ($T_0 = 581$ К), а максимальні значення початку деструкції у КМ за вмісту ПТАС у кількості – $q = 0,500$ мас.ч. ($T_0 = 627$ К), $q = 0,025$ мас.ч. ($T_0 = 630$ К) та $q = 2,000$ мас.ч. і $q = 5,000$ мас.ч. ($T_0 = 630$ К). У той же час, найнижчі значення кінцевої температури втрати маси встановлено для КМ зі вмістом наповнювача ПТАС у кількості – $0,300$ мас.ч. ($T_k = 549$ К), а максимальні – за вмісту – $q = 0,075$ мас.ч. ($T_k = 805$ К). Доведено, що втрата маси наповнених модифікованою порошковою сумішшю КМ відбувалась у області температур $T_{5-20} = 603 \dots 660$ К, а саме, втрата 5 % маси – у температурній області $T_5 = 603 \dots 638$ К, 10 % втрати маси – $T_{10} = 617 \dots 645$ К та 20 % втрати маси – $T_{20} = 635 \dots 660$ К. Зауважимо високу кореляцію отриманих даних, які, у свою чергу, свідчать про достовірність отриманих результатів. На кожній температурній ділянці мінімальні значення температури втрати маси спостерігали для матеріалів за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,05$ мас.ч., $q = 0,30$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч., а найбільші – за вмісту часток – $q = 0,025$ мас.ч., $q = 0,500$ мас.ч., $q = 2,000$ мас.ч. та $q = 5,000$ мас.ч. Відзначимо широкий спектр показників відносної втрати маси КМ – $\varepsilon_m = 54,0 \dots 74,7$ %. Це вказує на значну різницю процесів хімічної взаємодії функціональних груп епоксидного зв'язувача з дисперсними частками за різного їх вмісту у системі «епоксидна матриця – наповнювач».

Таблиця 4.4

**Термостійкість КМ за різного вмісту
наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші (ПТАС)**

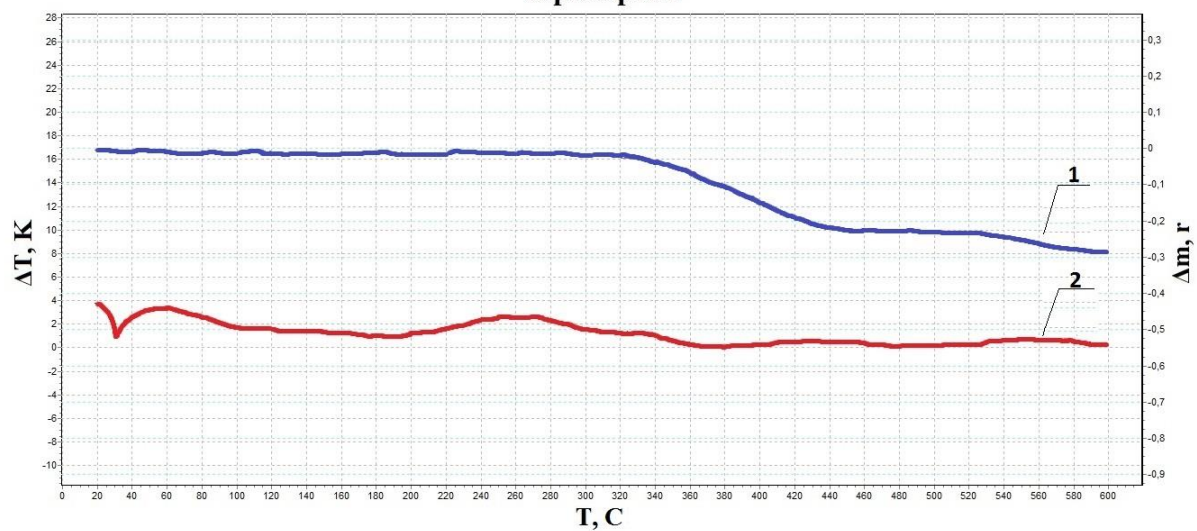
Вміст наповнювача ПТАС, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Матриця	600	619	626	645	734	73,3
0,025	630	638	645	660	799	56,7
0,050	581	606	619	635	762	70,7
0,075	603	618	625	641	805	71,0
0,300	549	603	617	635	741	72,7
0,500	627	632	635	649	758	54,0
1,000	569	606	618	633	769	74,7
2,000	630	637	643	658	766	59,0
5,000	630	636	639	651	744	57,0

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.



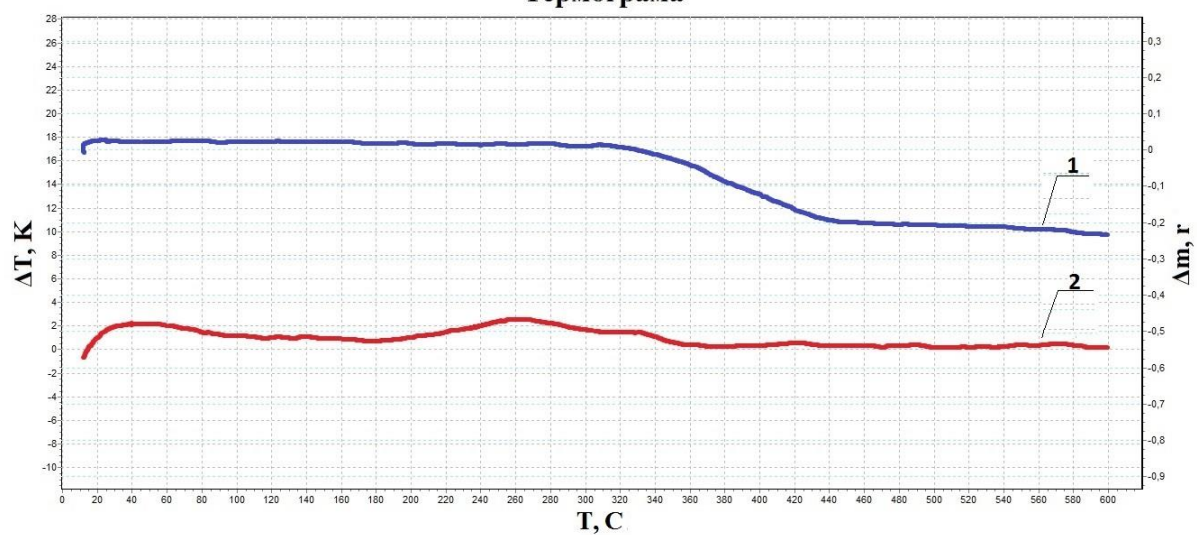
а)

Термограма



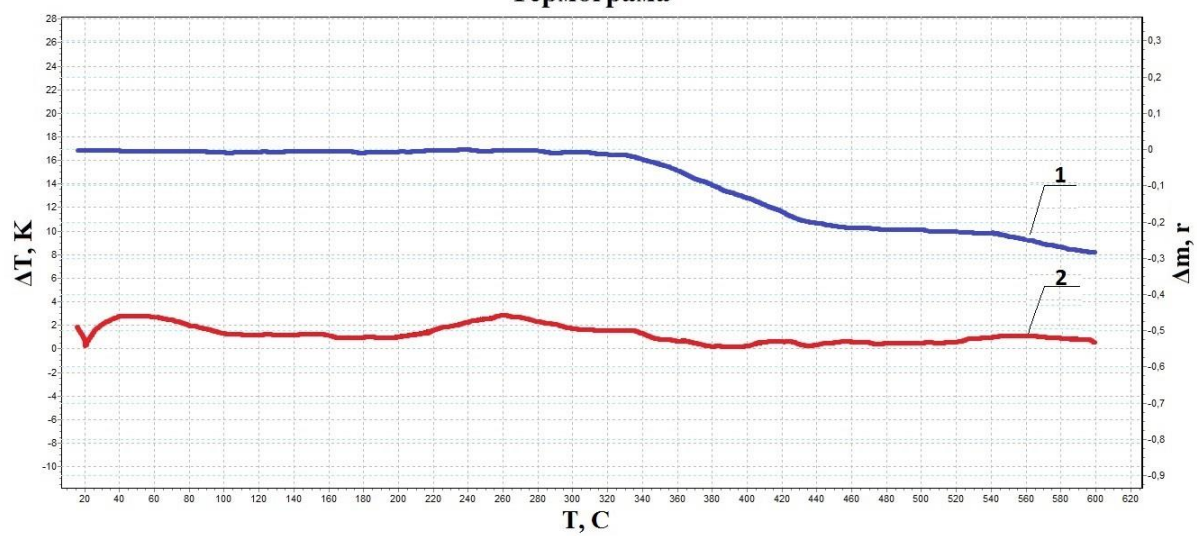
б)

Термограма



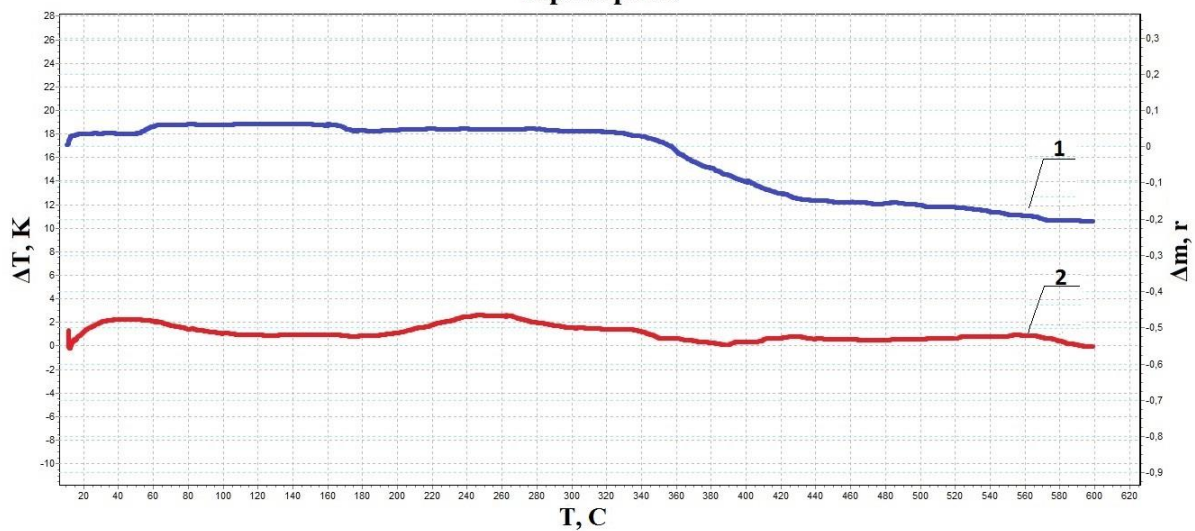
в)

Термограма



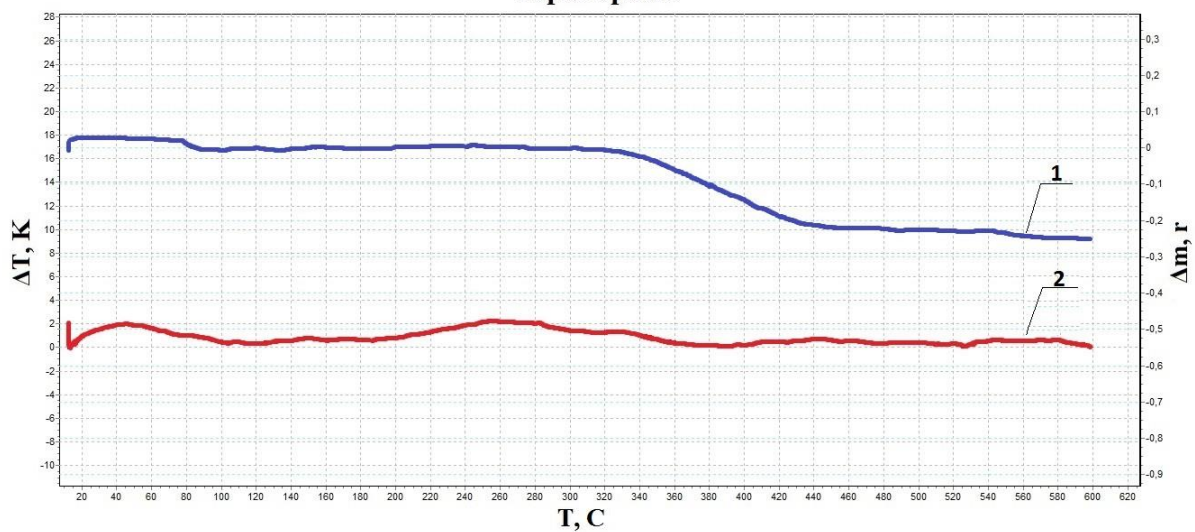
г)

Термограма



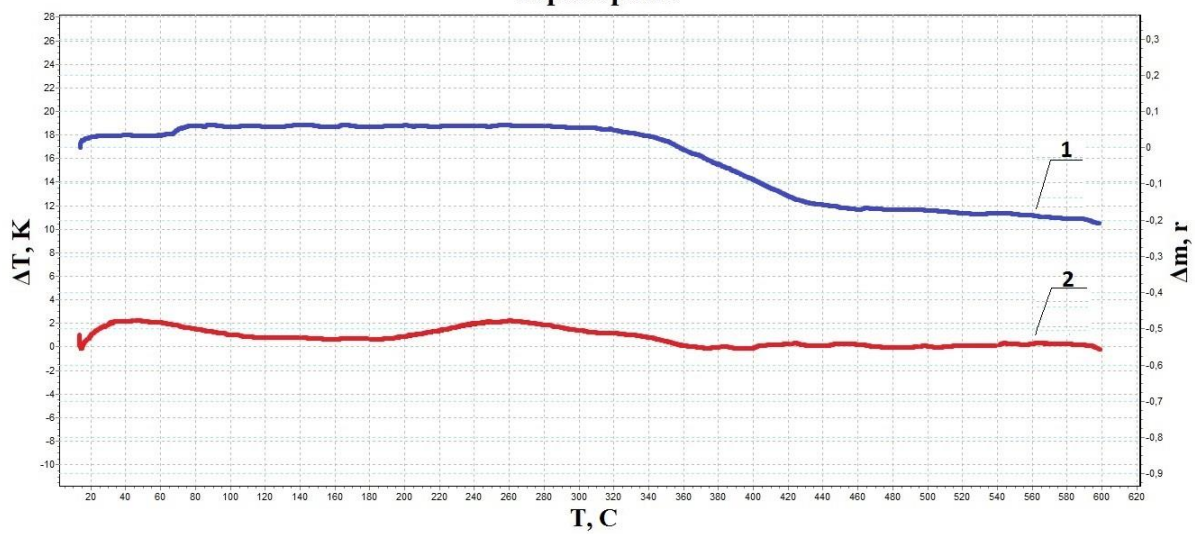
Д)

Термограма

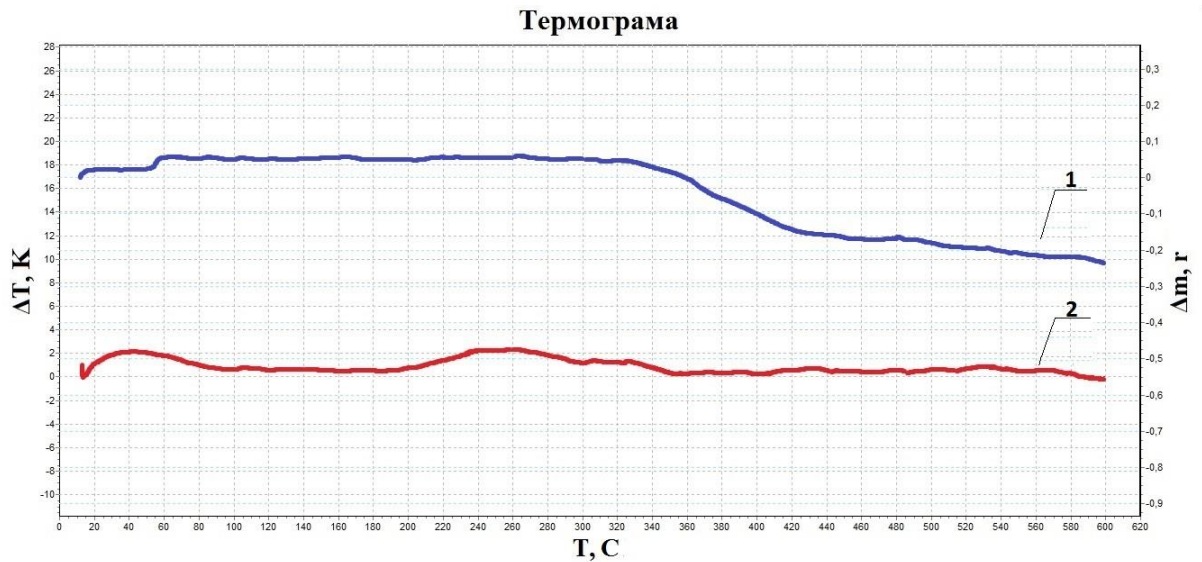


е)

Термограма



ж)



з)

Рис. 4.7. Термогравіметричний (1) і диференціально-термічний (2) аналіз КМ зі вмістом наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші, q , мас.ч.: а) 0,025; б) 0,050; в) 0,075; г) 0,30; д) 0,50; е) 1,00; ж) 2,00; з) 5,00.

Експериментально отримані дані кривих ДТА засвідчують, що початкова T_n та кінцева T_k' температури екзотермічних ефектів КМ перебувають в діапазонах температур $\Delta T = 477 \dots 490$ К. Обґрунтовано, що температурний інтервал екзоэффекту знаходиться в області $\Delta T_1 = 160 \dots 185$ К (порівняно з епоксидною матрицею спостерігали підвищення у 1,9...2,2 рази), а різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає – у області $\Delta T_2 = 2 \dots 3$ К (порівняно з епоксидною матрицею спостерігали підвищення показників у 1,1...1,5 рази). Доведено зменшення максимального значення показників піку екзоэффектів наповнених ПТАС матеріалів на $\Delta T_{max} = 83 \dots 89$ К. Вважали, що результати експерименту в умовах підвищених температур не достатньо характеризують вплив наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші на одну з важливих теплофізичних властивостей розроблених КМ.

Таблиця 4.5

Температурні інтервали екзотермічних ефектів КМ

Вміст наповнювача ПТАС, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзотермічних ефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	86	2	618
0,025	490	658	168	2	531
0,050	485	646	160	3	532
0,075	477	661	183	2	535
0,300	488	663	174	3	533
0,500	485	661	175	3	525
1,000	479	664	185	2	532
2,000	485	651	165	2	531
5,000	485	659	174	2	529

Примітка: T_n – початкова температура екзоефекту; T_k' – кінцева температура екзоефекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

На завершальному етапі з метою визначення стійкості полімерних матеріалів до термоокисної деструкції дослідили ефективну енергію активації наповнених КМ (табл. 4.6, рис. 4.8). Отримані експериментально дані показують, що енергія активації КМ, залежно від вмісту наповнювача, становить $E = 83,1 \dots 177,1$ кДж/моль. Результати дослідження свідчать про нестабільний вплив наповнювача ПТАС на теплофізичні властивості полімерних композицій. Зокрема, мінімальне значення енергії активації ($E = 83,1$ кДж/моль) встановлено для КМ із вмістом порошкової суміші у кількості $q = 0,05$ мас.ч., а максимальне ($E = 177,1$ кДж/моль) – для КМ за вмісту часток у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Зазначимо, що дослідження теплостійкості та ефективної енергії активації КМ корелюють (табл. 4.4, 4.6).

Таблиця 4.6

Енергія активації E при термоокисній деструкції КМ з
наповнювачем у вигляді ПТАС (познач. див. п. 2.2.5)

q , мас.ч.	x_H	x_K	x_i	y_H	y_K	y_i	$tg(\varphi)$	E , кДж/моль
Матриця	1,555	1,403	0,152	-0,244	-2,328	2,084	13,708	114,0
0,025	1,580	1,403	0,177	0,096	-2,919	3,016	17,037	141,6
0,050	1,745	1,403	0,342	0,096	-2,943	3,420	9,999	83,1
0,075	1,658	1,403	0,255	0,734	-3,859	4,593	18,012	149,8
0,300	1,745	1,403	0,342	0,305	-3,770	4,075	11,916	99,1
0,500	1,580	1,403	0,177	-0,225	-2,344	2,119	11,973	99,5
1,000	1,745	1,403	0,342	0,771	-4,493	5,263	15,390	128,0
2,000	1,580	1,403	0,177	0,177	-3,594	3,771	21,306	177,1
5,000	1,580	1,403	0,177	0,163	-2,996	3,158	17,844	148,4

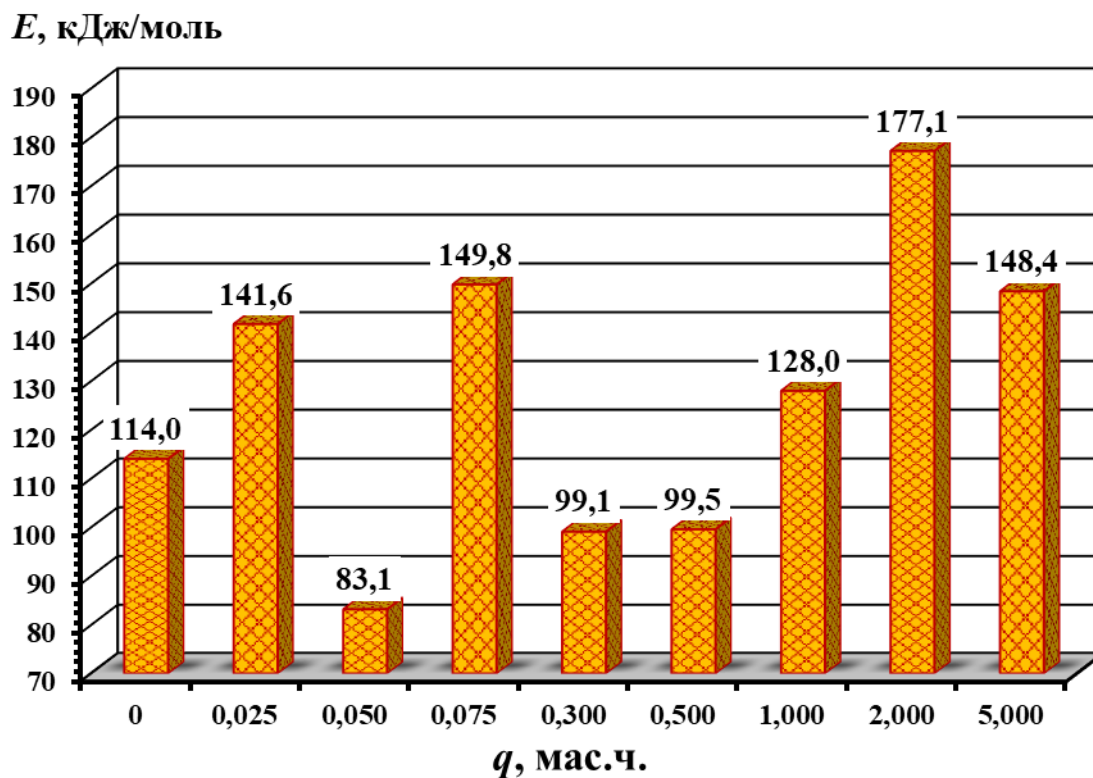


Рис. 4.8. Залежність енергії активації E від вмісту наповнювача у вигляді порошкової титано-алюмінієвої суміші.

Отже, незважаючи на неоднозначний вплив наповнювача у вигляді порошкової титано-алюмінієвої суміші при формуванні захисних покриттів і виходячи з результатів дослідження механічних та теплофізичних властивостей розроблених композитів вважали за доцільне використання даної добавки для формування новітніх матеріалів.

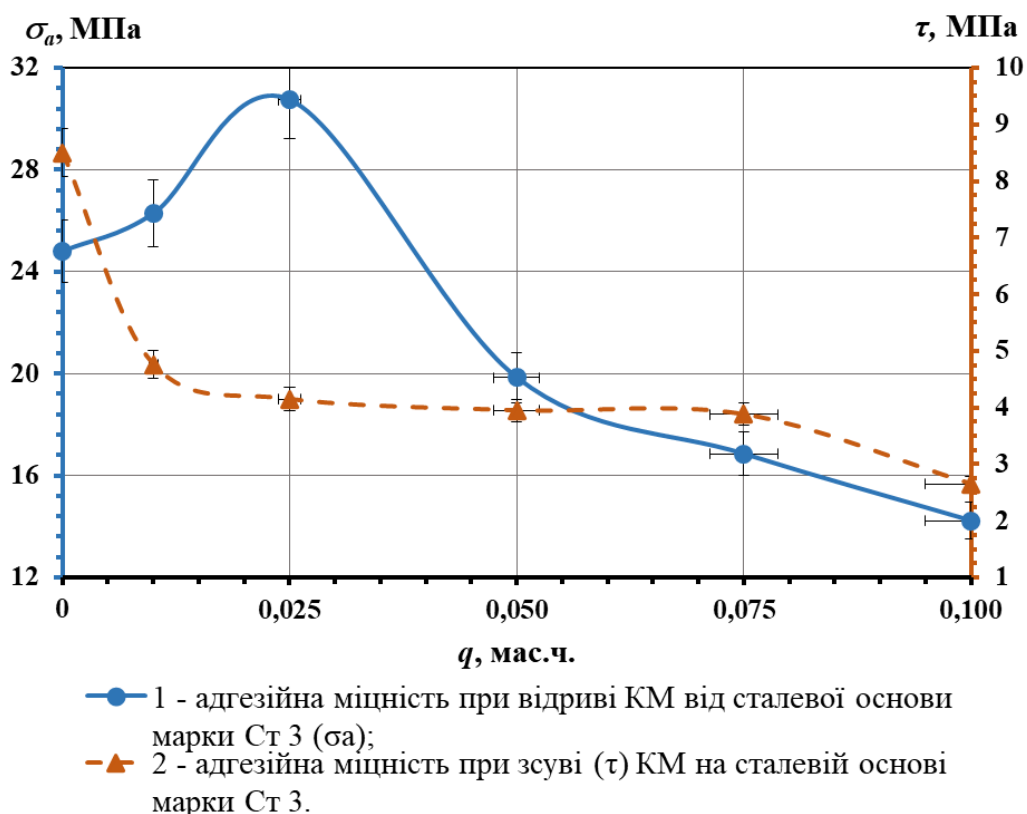
4.3 Дослідження впливу вуглеволокна FC-N на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів

Розробка полімерних матеріалів на основі епоксидних смол – один з важливих напрямків сучасного матеріалознавства. Пильну увагу цьому приділяють такі галузі економіки як транспортні технології у судно-, машино-, авіабудуванні та інші високотехнологічні галузі. Засоби виробництва, обладнання, деталі машин і механізмів, особливо морського й річкового транспорту, тривалий час працюють в умовах підвищених механічних та динамічних навантажень, що може привести до виходу їх з ладу й необхідності в найкоротші терміни проведення ремонтних робіт. Змінюючи склад полімерних композицій за допомогою фізично- і хімічно-активних наповнювачів забезпечують створення нових матеріалів з поліпшеними властивостями. Вважали, що використання вуглеволокна FC-N у вигляді наповнювача при формуванні композитних систем дозволить отримати КМ з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями.

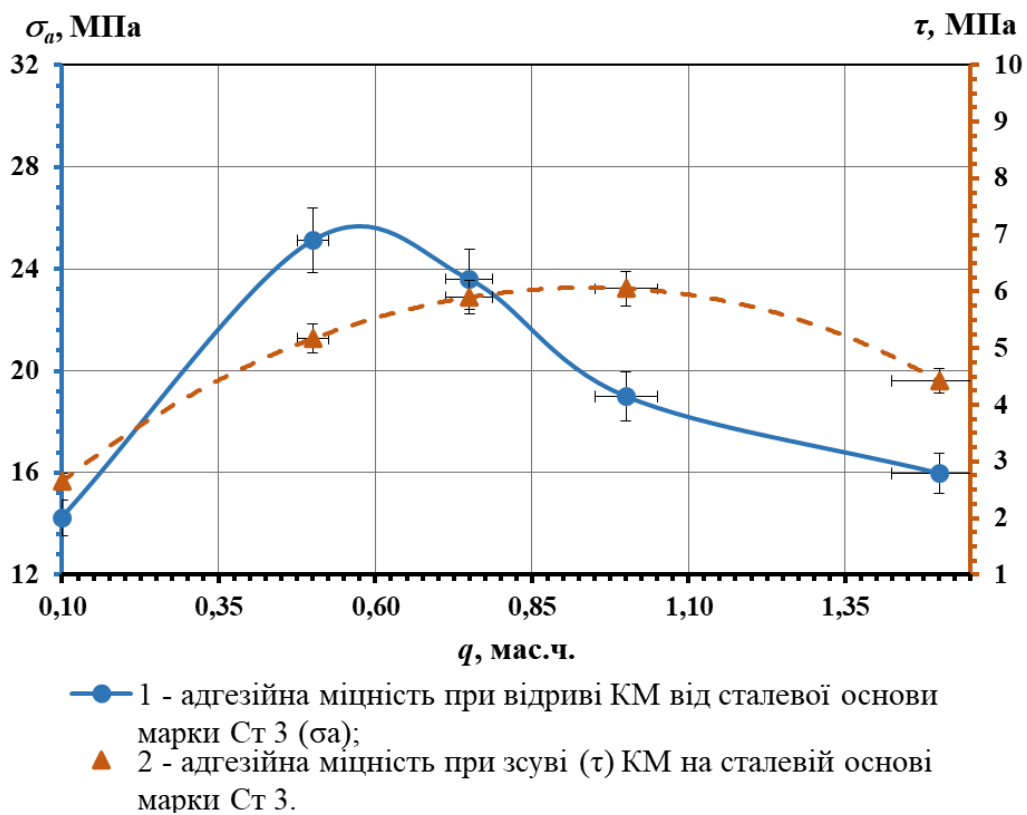
Як було зазначено у п.п. 3.1 та 4.1, адгезійна міцність епоксидної матриці при відриві становить $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,5$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Експериментальними дослідженнями аргументовано, що використання в полімерних композиціях на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 вуглеволокна FC-N у вигляді наповнювача сприяє покращенню адгезійних властивостей розроблених КМ (рис. 4.9, рис. 4.10).

Доведено, що використання вуглеволокна FC-H у вигляді наповнювача для КМ не приводить до суттєвого впливу на адгезійну міцність при відриві матеріалів, за виключенням зразків з незначним вмістом наповнювача. Зокрема, при введенні вуглеволокна за мінімального вмісту ($q = 0,010$ мас.ч.) значення адгезійної міцності при відриві КМ становить $\sigma_a = 26,29$ МПа, а за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. – $\sigma_a = 30,74$ МПа, що є максимальним серед усіх отриманих значень на кривій залежності «адгезійна міцність при відриві – вміст наповнювача» (рис. 4.9, а, крива 1). При подальшому збільшенні вмісту дискретних волокон FC-H (до $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч.) спостерігали поступове зниження показників адгезійної міцності при відриві (до $\sigma_a = 14,23$ МПа (мінімальне значення на кривій залежності « $\sigma_a - q$ ») за вмісту добавки у КМ – $q = 0,100$ мас.ч.). Зазначимо, що КМ з кількістю часток наповнювача – $q = 0,500$ мас.ч. та $q = 0,750$ мас.ч. відзначаються показниками, які знаходяться в межах похибки експерименту, і становлять: $\sigma_a = 25,12$ МПа та $\sigma_a = 23,96$ МПа відповідно.

Аналіз експериментальних показників залежності адгезійної міцності при зсуві від вмісту наповнювача також дають підстави стверджувати про несуттєвий вплив вуглеволокна FC-H на властивості КМ. Експериментальні дані свідчать про зниження міцності КМ у $1,4 \dots 3,2$ рази (до $\tau = 2,65 \dots 6,05$ МПа). Зокрема, за незначного вмісту наповнювача ($q = 0,010 \dots 0,100$ мас.ч.) встановлено суттєве зменшення показників адгезійної міцності при зсуві. Зауважимо, що мінімальне значення на кривій залежності « $\tau - q$ » (рис. 4.9, а, крива 2), аналогічно як і при аналізі адгезійної міцності при відриві, встановлено для КМ за вмісту наповнювача $q = 0,100$ мас.ч. – $\tau = 2,6$ МПа. Відносну стабілізацію показників даної характеристики встановлено для КМ із вмістом наповнювача FC-H у кількості $q = 0,500 \dots 1,000$ мас.ч. – $\tau = 5,1 \dots 6,0$ МПа.



а)



б)

Рис. 4.9. Залежність адгезійної міцності від вмісту наповнювача вуглеволокна FC-N: а) від 0,010 до 0,100 мас.ч.; б) від 0,100 до 1,500 мас.ч.

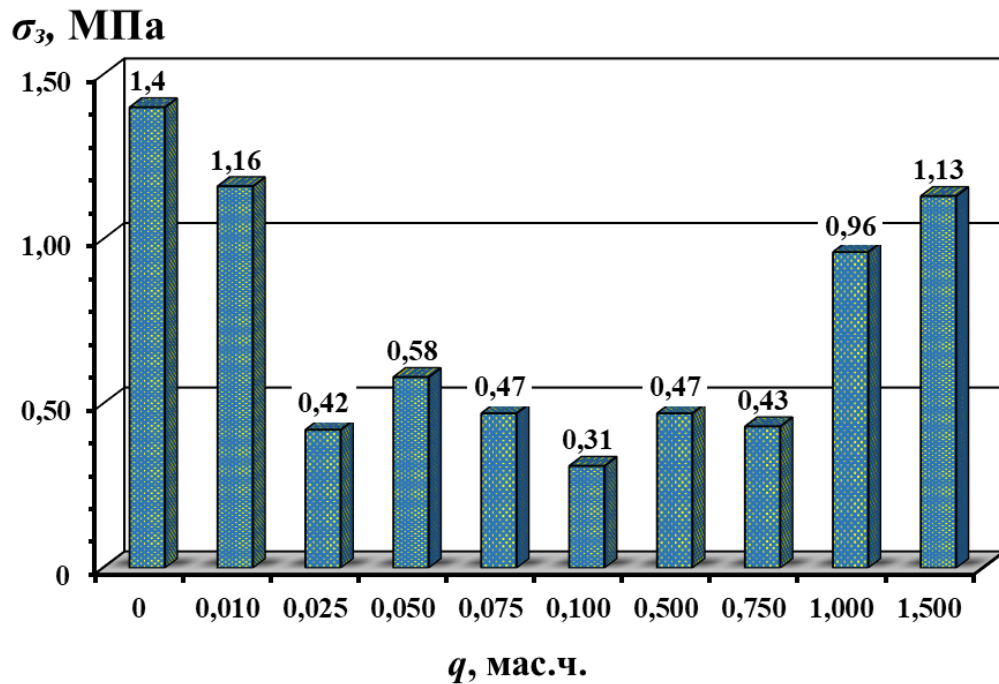


Рис. 4.10. Залежність залишкових напружень у КМ від вмісту наповнювача у вигляді вуглеволокна FC-N.

Залишкові напруження КМ, до складу яких входить наповнювач вуглеволокно, складають $\sigma_3 = 0,31 \dots 1,16$ МПа, що є меншим від значення матриці на основі діанового олігомеру ЕД-20. Незначне зниження зазначеної характеристики спостерігали для КМ за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,010$ мас.ч., $q = 1,000$ мас.ч. та $q = 1,500$ мас.ч. Доведено, що за вмісту вуглеволокна у кількості $q = 0,025 \dots 0,750$ мас.ч. показники досліджуваної властивості знижуються у 2,4...4,5 рази.

Відзначимо, що незважаючи на нестабільність впливу добавки на адгезійну міцність при відриві та зсуві, а також – залишкові напруження, оптимальним вмістом наповнювача у вигляді вуглеволокна FC-N для формування КМ з поліпшеними властивостями є $q = 0,025$ мас.ч.

На завершальному етапі вивчали вплив вуглеволокна FC-N на фізико-механічні властивості полімерних композитів. Як було зазначено вище, експериментальні показники для вихідної епоксидної матриці становлять: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа; модуль пружності при згинанні – $E = 2,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 7,4$ кДж/м² (рис. 4.11, рис. 4.12).

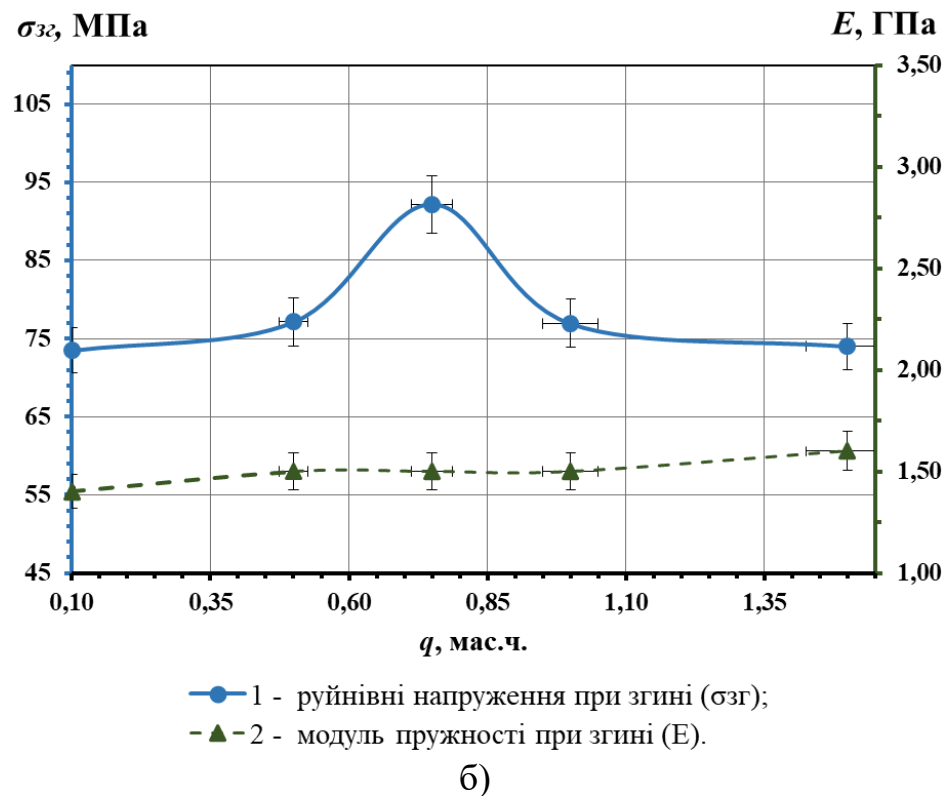
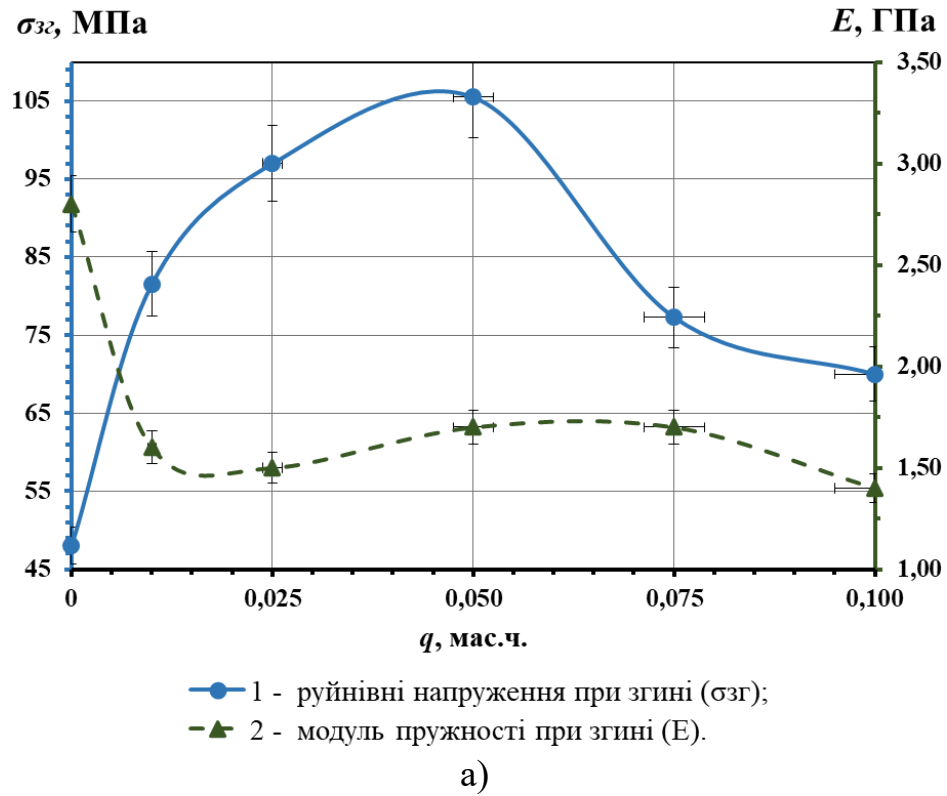


Рис. 4.11. Залежність руйнівних напружень при згинанні σ_{32} (1) та модуля пружності при згинанні E (2) від вмісту наповнювача вуглеволокна FC-N: а) від 0,010 до 0,100 мас.ч.; б) від 0,100 до 1,500 мас.ч.

Експериментально встановлено значне (на 53,1...119,8 %) зростання руйнівних напружень при згинанні КМ за різного вмісту добавки. За мінімального вмісту наповнювача FC-N спостерігали монотонне збільшення значень руйнівних напружень при згинанні КМ. Приміром, за вмісту вуглеволокна у кількості $q = 0,010$ мас.ч. руйнівні напруження становлять $\sigma_{32} = 81,57$ МПа, при $q = 0,025$ мас.ч. – $\sigma_{32} = 95,71$ МПа, а напруження КМ, в об'ємі якого вміст вуглеволокна FC-N складає $q = 0,050$ мас.ч., досягає максимального значення ($\sigma_{32} = 105,5$ МПа) на кривій залежності « $\sigma_{32} - q$ » (рис. 4.11, а, крива 1). Подальше збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,075...1,500$ мас.ч. зумовлює суттєве зниження показників досліджуваної властивості (за виключенням КМ із вмістом добавки у кількості $q = 0,750$ мас.ч., для якого отримали показник $\sigma_{32} = 92,18$ МПа) порівняно з максимальним значенням.

У свою чергу, застосування вуглеволокна FC-N як наповнювача для полімерних КМ призводить до суттєвого зменшення показників їх модуля пружності при згинанні (рис. 4.11, крива 2). Однак, відзначимо практично однакові показники E для усіх розроблених КМ, що свідчить про стабільність процесі взаємодії вуглеволокна зі зв'язувачем у системі «епоксидна матриця – наповнювач».

На завершальному етапі аналізували вплив вмісту вуглеволокна FC-N на ударну в'язкість полімерних матеріалів. Показано (рис. 4.12), що за вмісту вуглеволокна у кількості $q = 0,010...0,025$ мас.ч. показники ударної в'язкості композитів, порівняно з матрицею, збільшуються у 1,8...2,4 разів, а за вмісту $q = 0,075...0,750$ мас.ч. – у 1,7...2,0 разів. Максимальне збільшення значення стійкості при ударі (у 2,9 разів) встановлено для полімерного КМ за вмісту волокон – $q = 0,050$ мас.ч., яке становить $W = 21,4$ кДж/м². Звернемо увагу, що збільшення вмісту вуглеволокна FC-N в складі КМ до $q = 1,00...1,50$ мас.ч. свідчить про недоцільність такого наповнення, позаяк значення ударної в'язкості таких матеріалів суттєво зменшуються порівняно з іншими розробленими композитами.

W , кДж/м²

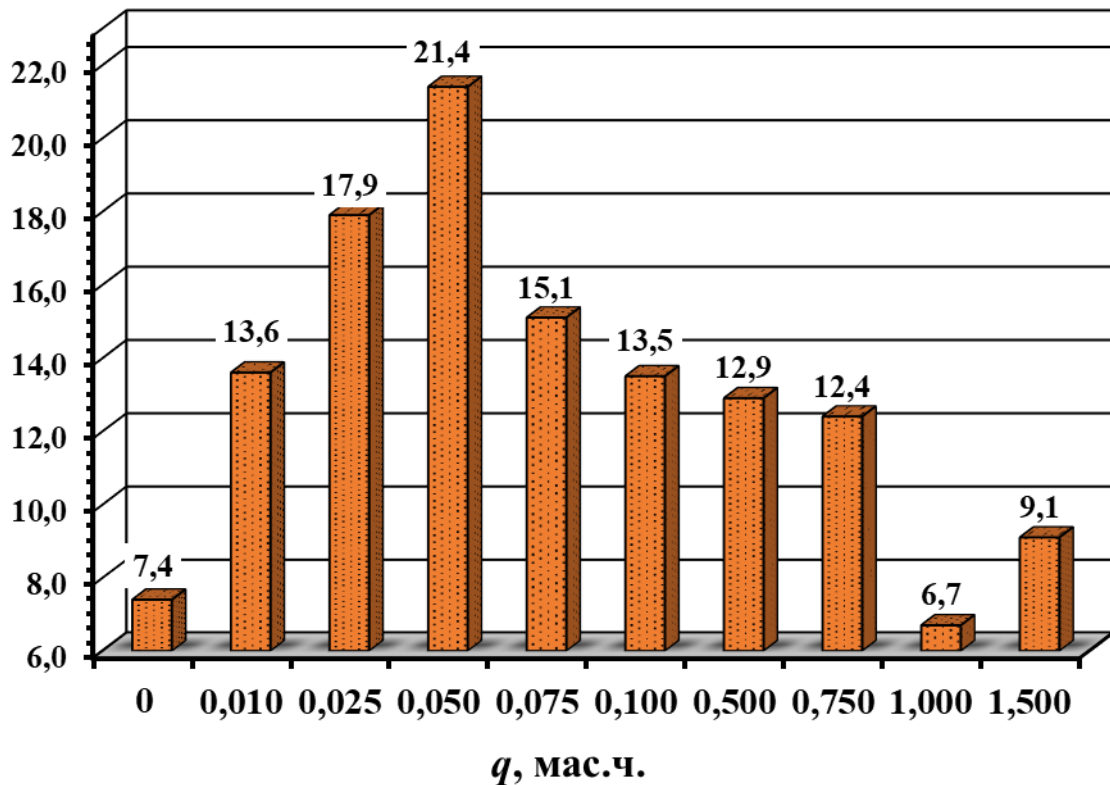


Рис. 4.12. Залежність ударної в'язкості КМ від вмісту наповнювача вуглеволокна FC-H.

Отже, комплексний аналіз результатів експериментального дослідження фізико-механічних властивостей КМ показує, що найкращими показниками характеризується композит із вмістом наповнювача вуглеволокна FC-H у кількості $q = 0,05$ мас.ч.

4.4 Вивчення теплофізичних властивостей наповнених порошковою сумішшю композитів

Додатково у роботі досліджено теплофізичні властивості композитів, які містять порошкову суміш (ПС) наступного складу (% мас.): TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %), B₄C (5 %).

Як було зазначено в п. 4.2 вихідна епоксидна матриця характеризується такими теплофізичними властивостями: теплостійкість $T = 341$ К, температура склування $T_c = 327$ К, усадка $\delta = 0,32$ %.

Аналіз результатів дослідження КМ (рис. 4.13, рис. 4.14) доводить, що введення до епоксидного олігомеру мікродисперсного наповнювача ПС у діапазоні $q = 5 \dots 80$ мас.ч. приводить до суттєвого покращення теплофізичних властивостей КМ. Зокрема, за вмісту наповнювача у кількості $q = 5 \dots 20$ мас.ч. теплостійкість (за Мартенсом) КМ зростає стосовно матриці на $\Delta T = 19 \dots 23$ К. При цьому для КМ за вмісту ПС у кількості $q = 10$ мас.ч. спостерігали максимум на кривій залежності « $T - q$ », який становить $T = 364$ К (рис. 4.13, крива 1). Наступне збільшення вмісту часток до $q = 40 \dots 60$ мас.ч. показує незначне зменшення показників теплостійкості, але зазначимо, що вони перевершують аналогічні значення для епоксидної матриці на $\Delta T = 14 \dots 18$ К. Доведено, що подальше зростання вмісту ПС є недоцільним. Зокрема КМ, який містить наповнювач у кількості $q = 80$ мас.ч., відзначається теплостійкістю – $T = 325$ К, що є меншим від аналогічного значення, характерного для матриці на $\Delta T = 16$ К.

Вважали, що зростання показників теплостійкості має позитивний вплив на покращення значень іншої теплофізичної властивості КМ – температури склування T_c . Це обґрунтовано доводять експериментальні результати дослідження полімерних КМ, які містять ПС у кількості $q = 5 \dots 20$ мас.ч. Доведено монотонне підвищення показників даної властивості на $\Delta T_c = 3 \dots 16$ К порівняно з матрицею за збільшення вмісту часток у КМ. Необхідно зазначити, що подальше (у два рази) збільшення вмісту наповнювача (до $q = 40$ мас.ч.) призводить до значного зниження температури склування КМ (рис. 4.13, крива 2) до $T_c = 317$ К (мінімум на кривій залежності « $T_c - q$ »). Вважали, що це є наслідком зменшення кількості фізико-хімічних зв'язків між компонентами композиту за вказаного вмісту наповнювача. Однак, зауважимо, що надалі при збільшенні вмісту порошкової суміші, показники температури склування КМ суттєво зростають

та становлять: за вмісту ПС – $q = 60$ мас.ч. – $T_c = 343$ К, а при $q = 80$ мас.ч. – $T_c = 352$ К (максимум T_c серед усього спектру досліджуваних КМ).

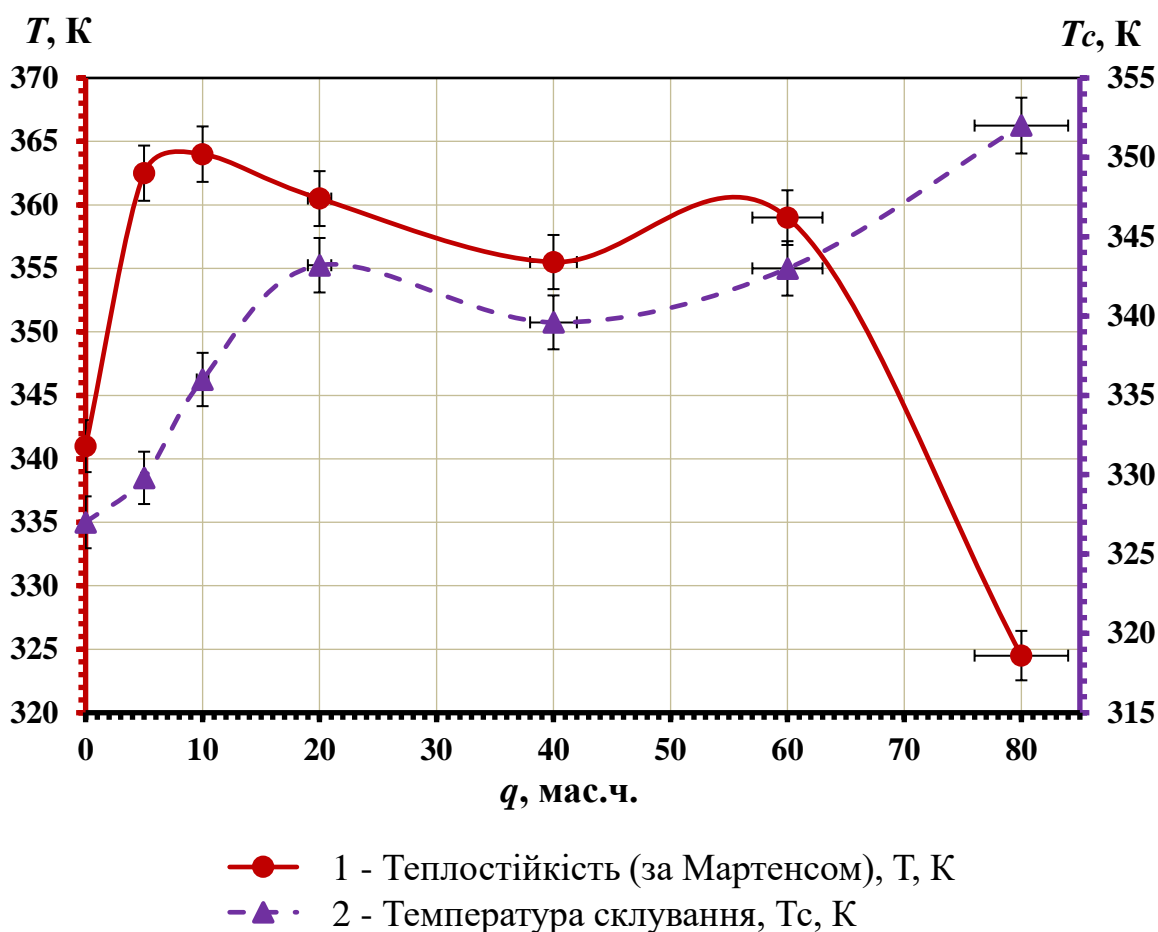


Рис. 4.13. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) T (1) та температури склування T_c (2) від вмісту наповнювача порошкової суміші.

У свою чергу, дослідження усадки δ демонструють практично незмінні результати, що свідчить про стабільний вплив на вказану характеристику наповнювача ПС незалежно від його вмісту у складі полімерних КМ (рис. 4.14). Тому, аналізуючи в комплексі результати проведеного експериментального дослідження теплофізичних властивостей наповнених порошковою сумішшю КМ досягли висновку, що оптимальним вмістом добавки у матеріалах є $q = 20$ мас.ч. та $q = 60$ мас.ч.

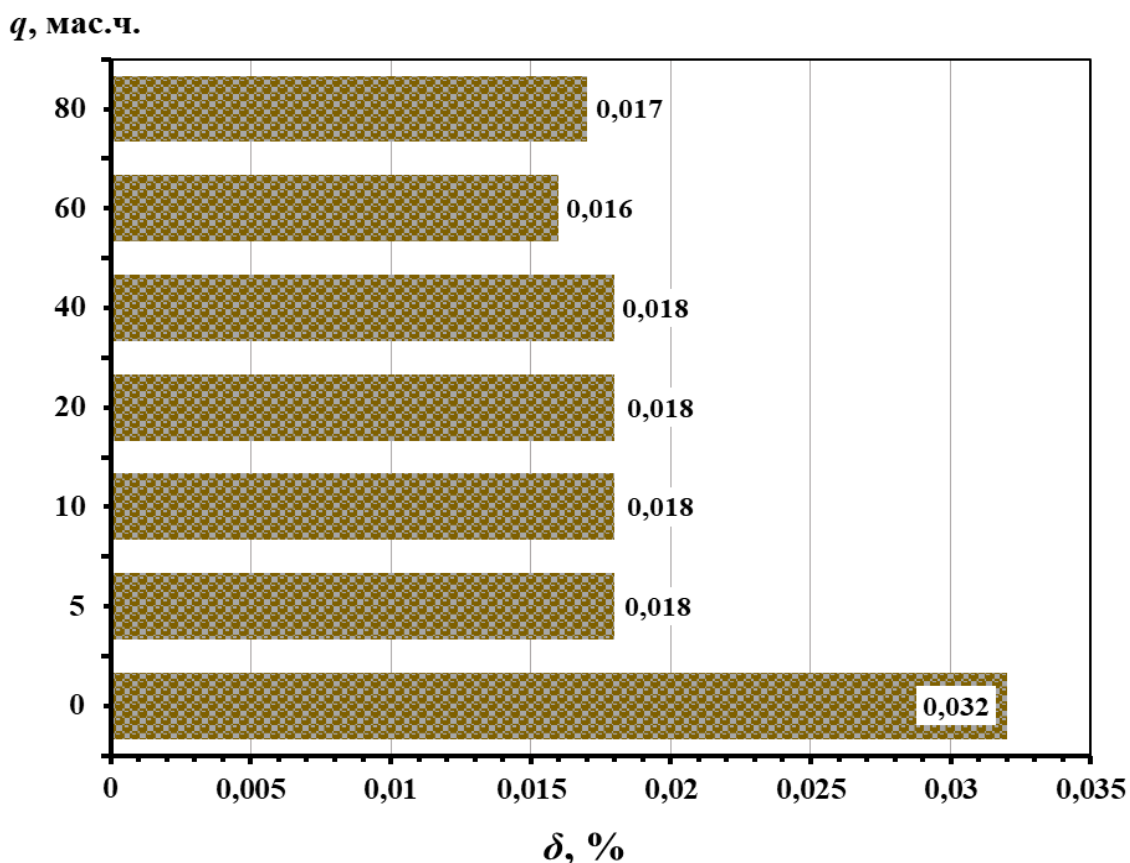


Рис. 4.14. Залежність усадки (δ) КМ від вмісту наповнювача порошкової суміші.

Обґрунтована ефективність застосування в полімерних композиціях наповнювача умотивована аналізом впливу високих температур при експлуатації КМ. Про це також свідчать результати дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення КМ (табл. 4.7, рис. 4.15, рис. 4.16), які демонструють суттєве зниження показників ТКЛР в усіх температурних діапазонах випробування, особливо на початкових стадіях підвищення температури. Зокрема, якщо в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К зниження ТКЛР, порівняно з матрицею, становило 0,09...14,94 %, то у діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – 54,1...70,9 %, 56,5...69,9 %, 42,0...55,6 % відповідно. Особливо слід звернути увагу на результати значення ТКЛР для КМ з оптимальним вмістом наповнювача – $q = 60$ мас.ч., які добре корелюють з результатами експериментального дослідження інших теплофізичних властивостей.

Таблиця 4.7

Дослідження ТКЛР КМ на різних температурних діапазонах випробування

Вміст наповнювача порошкової суміші, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування, $\Delta T, \text{K}$			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
5	2,3	2,8	5,7	10,5
10	2,0	2,4	5,3	10,7
20	2,6	2,9	5,4	10,4
40	2,8	2,9	5,7	10,9
60	1,8	2,0	4,4	9,2
80	2,5	2,5	5,0	10,1

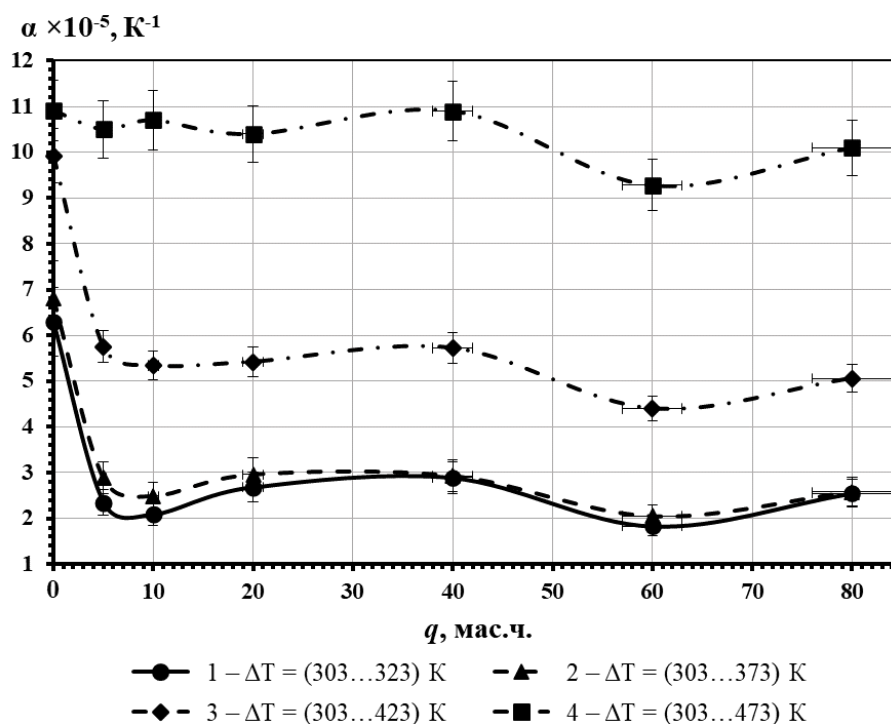
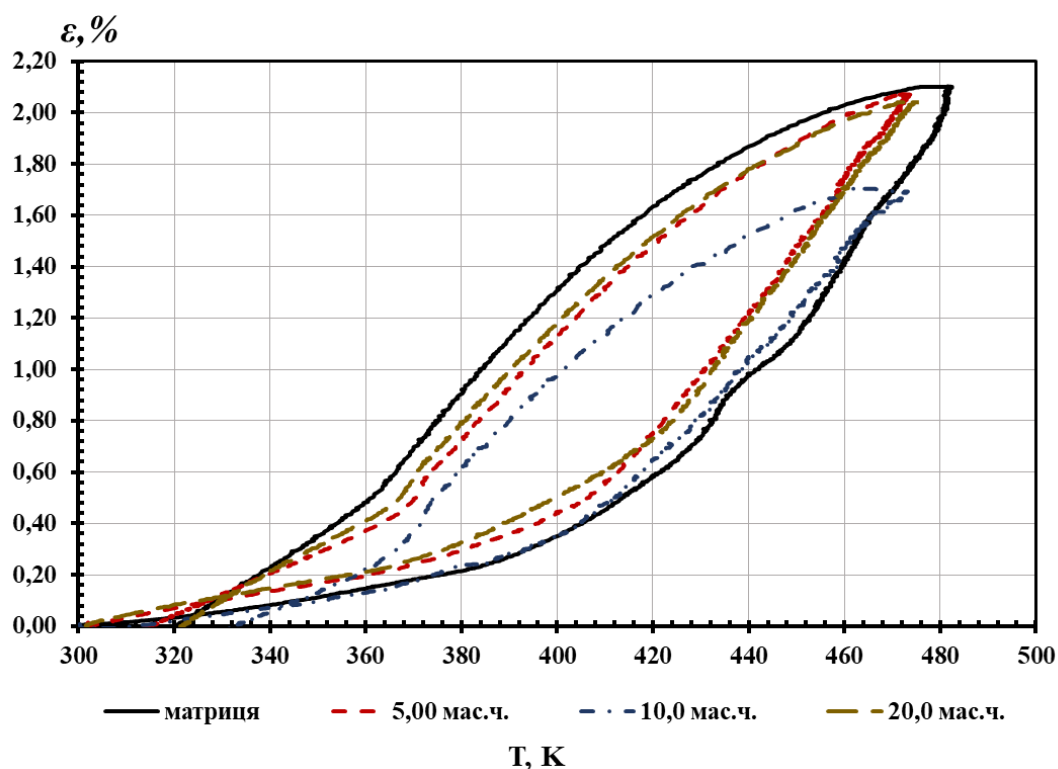
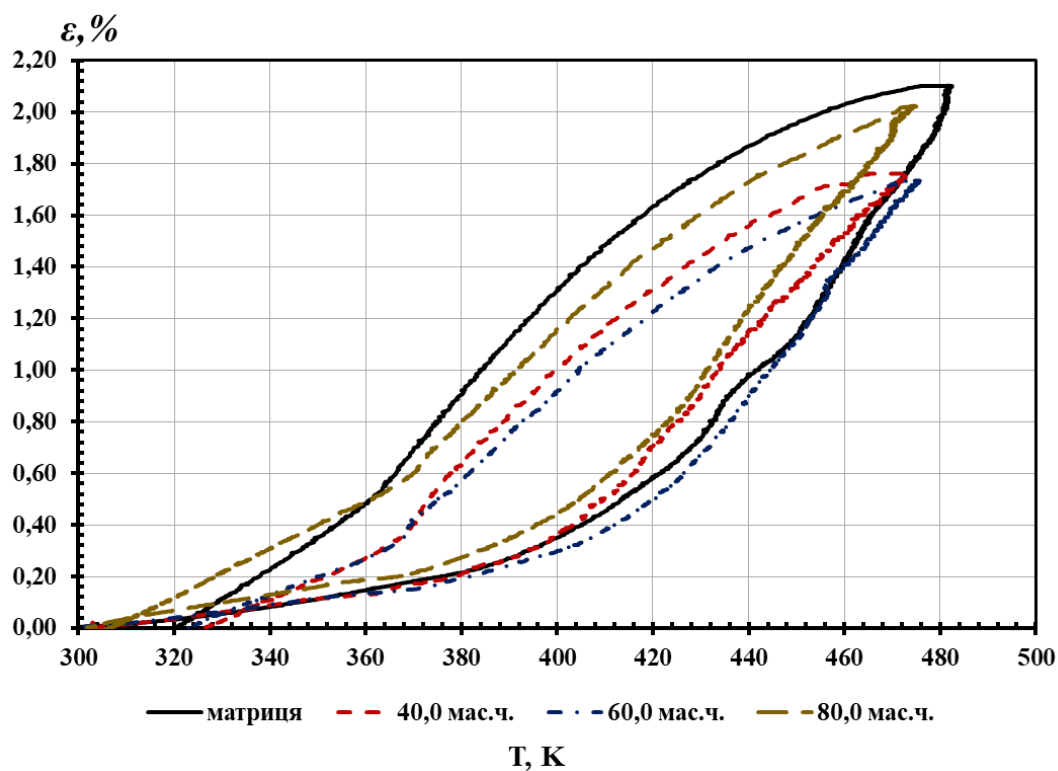


Рис. 4.15. Залежність ТКЛР КМ в різних діапазонах температури від вмісту наповнювача порошкової суміші.



а)



б)

Рис. 4.16. Дилатометричні криві КМ, наповненого порошковою сумішшю: а) від 5 до 20 мас.ч.; б) від 40 до 80 мас.ч.

Методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу у комплексі дослідили термостійкість та екзотермічні ефекти наповнених порошковою сумішшю КМ в умовах підвищення температури (табл. 4.8, табл. 4.9, рис. 4.17).

Таблиця 4.8

Термостійкість КМ за різного вмісту наповнювача порошкової суміші

Вміст наповнювача ПС, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Матриця	600	619	626	645	734	73,3
5	627	632	637	649	760	53,0
10	611	618	623	634	807	73,7
20	607	614	620	629	780	64,0
40	611	615	620	630	775	50,7
60	611	617	623	633	776	44,0
80	614	621	626	642	775	36,3

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Аналіз початкової T_0 та кінцевої T_k температури втрати маси, які визначають початок та завершення процесу деструкції, показують їх зростання відносно результатів щодо вихідної епоксидної матриці. Важливим, на наш погляд, є підвищення значень початкової температури втрати маси до $T_0 = 607...627$ К, тому що саме температура початку деструкції характеризує процеси, коли починають відбуватися зміни у структурі полімерного КМ. Зазначимо, що температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %) демонструють порівняно незначну різницю між показниками матриці та розроблених КМ. Припускали, що це є свідченням обмеженого впливу на характеристику втрати маси наповнювача залежно від його вмісту у КМ. У свою чергу, для КМ, порівняно з матрицею, спостерігали суттєве

зниження значення відносної втрати маси. Особливо це характерно для КМ із вмістом часток у кількості $q = 60$ мас.ч. (значення зменшуються у 1,7 разів) та $q = 80$ мас.ч. (значення зменшуються у 2 рази).

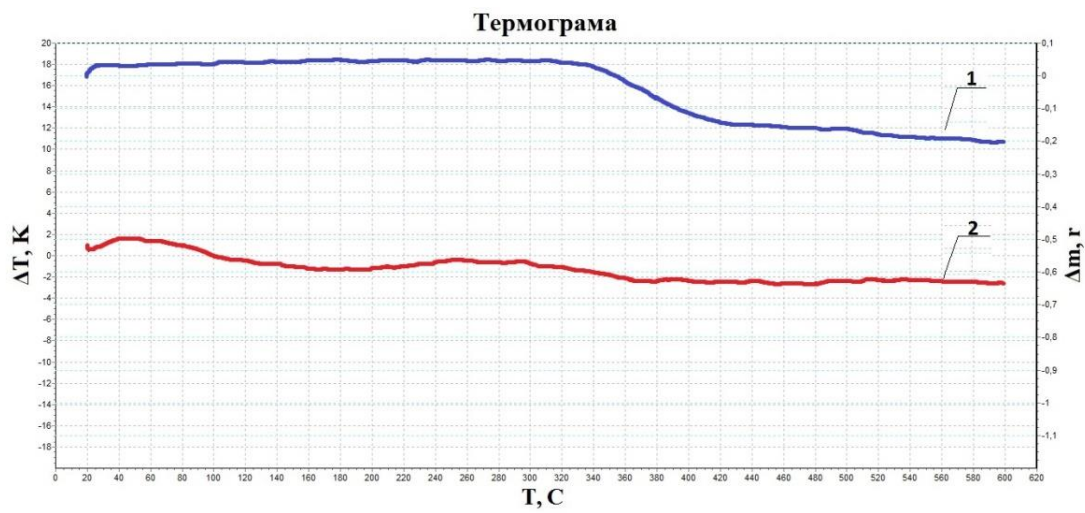
Таблиця 4.9

Температурні інтервали екзотермічних ефектів КМ

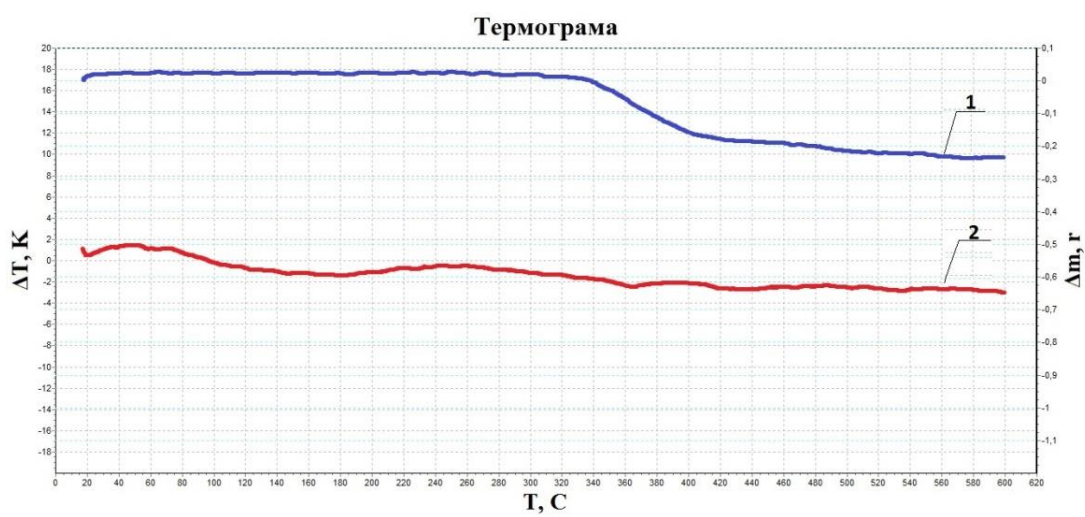
Вміст наповнювача ПС, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзотермічних ефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	2	618
5,00	476	703	226	2	541
10,00	472	704	232	2	536
20,00	469	737	267	3	526
40,00	463	749	285	3	530
60,00	463	707	244	3	527
80,00	467	701	233	3	558

Примітка: T_n – початкова температура екзоефекту; T_k' – кінцева температура екзоефекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

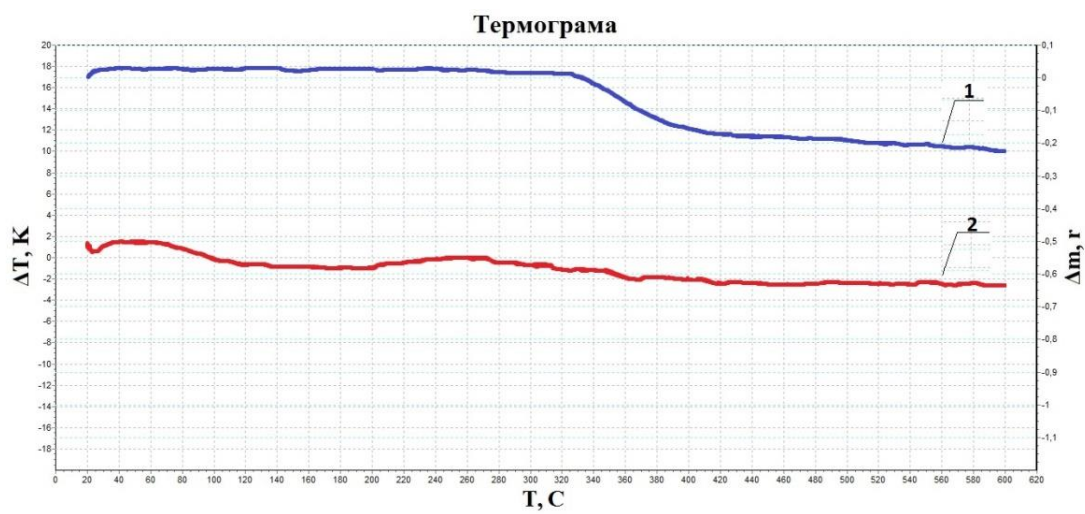
Результати експериментального дослідження екзотермічних ефектів КМ показують помітне, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, зменшення показників початкової температури екзоефекту до $T_n = 463 \dots 476$ К та зростання кінцевої температури екзоефекту до $T_k' = 701 \dots 749$ К, що у свою чергу, збільшує температурний інтервал екзоефекту до $\Delta T_1 = 226 \dots 285$ К. Також, встановлено зниження максимального значення екзоефектів до температури $T_{max} = 526 \dots 541$ К, яка є важливою характеристикою термостійкості КМ. Однак, необхідно зазначити про несуттєву відмінність між значеннями вказаних характеристик для КМ із різним вмістом ПС.



а)



б)



B)

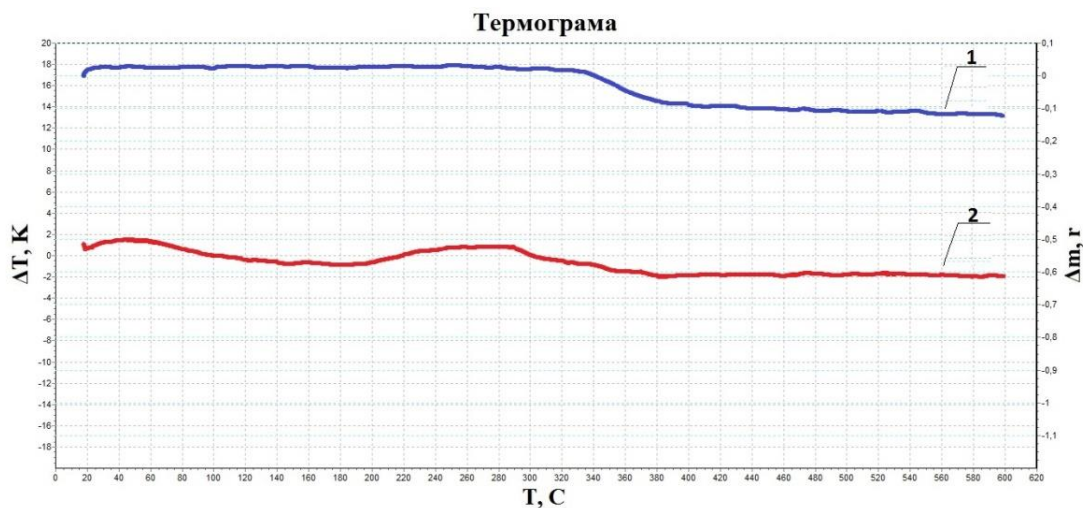
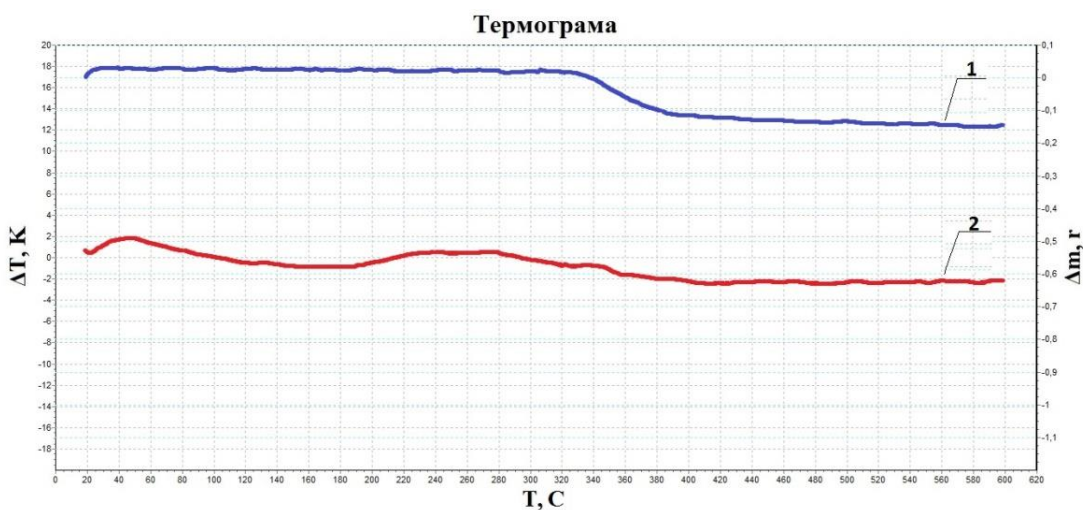
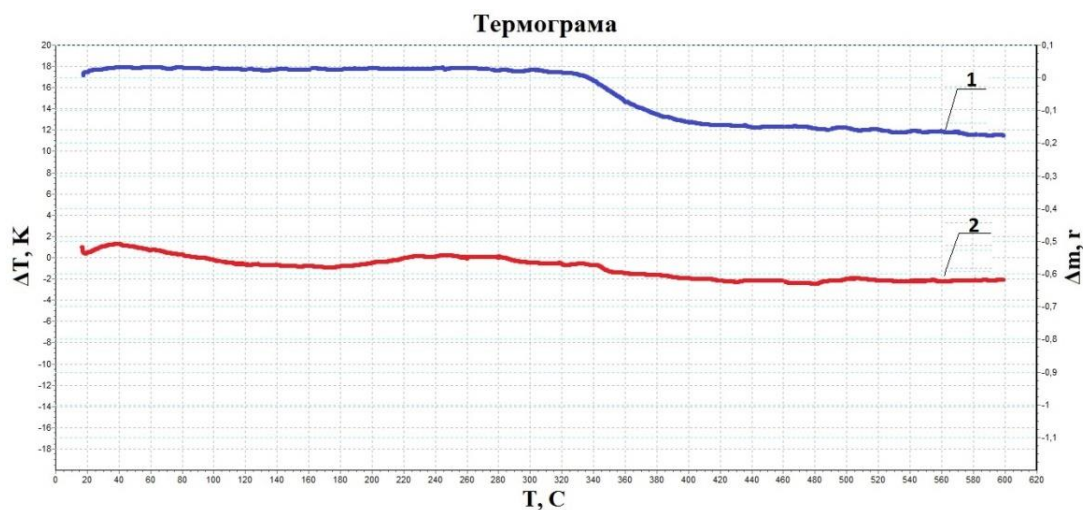


Рис. 4.17. Термогравіметричний (1) і диференціально-термічний (2) аналіз КМ із вмістом ПС, q , мас.ч.: а) 5; б) 10; в) 20; г) 40; д) 60; е) 80.

На завершальній стадії вивчення теплофізичних властивостей наповнених порошковою сумішшю полімерних КМ проаналізували ефективну енергію їх активації при термоокисній деструкції E (табл. 4.10, рис. 4.18). Необхідно звернути увагу на неоднозначність результатів дослідження. Зокрема, при введенні до складу КМ наповнювача у кількості $q = 5$ мас.ч. показник енергії активації матеріалу, порівняно з матрицею, знизився до $E = 101,0$ кДж/моль. Подальше (у два рази) збільшення вмісту ПС у КМ до $q = 10$ мас.ч. показує зростання показника, який становить $E = 120,8$ кДж/моль. Проте, надалі за підвищення вмісту ПС у КМ спостерігали динаміку поступового від $E = 90,8$ кДж/моль (вміст наповнювача – $q = 20$ мас.ч.) до $E = 54,7$ кДж/моль (вміст наповнювача – $q = 80$ мас.ч.) зменшення значень ефективної енергії активації КМ, що може свідчити про зменшення ступеня зшивання між макромолекулами епоксидної діанової смоли та часток порошкової суміші, а також – про зниження термостійкості міжмолекулярних зв'язків у структурі композитів.

Таблиця 4.10

Енергія активації E при термоокисній деструкції КМ з наповнювачем порошковою сумішшю (познач. див. у п. 2.5)

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tg(\varphi)$	E , кДж/моль
Матриця	1,555	1,403	0,152	-0,244	-2,328	2,084	13,708	114,0
5	1,580	1,403	0,177	-0,008	-2,158	2,150	12,146	101,0
10	1,631	1,403	0,228	-0,008	-2,678	3,313	14,532	120,8
20	1,631	1,403	0,228	0,389	-2,102	2,491	10,925	90,8
40	1,631	1,403	0,228	0,111	-2,176	2,287	10,030	83,4
60	1,631	1,403	0,228	-0,196	-2,586	2,390	10,484	87,2
80	1,605	1,403	0,202	-0,736	-2,066	1,330	6,582	54,7

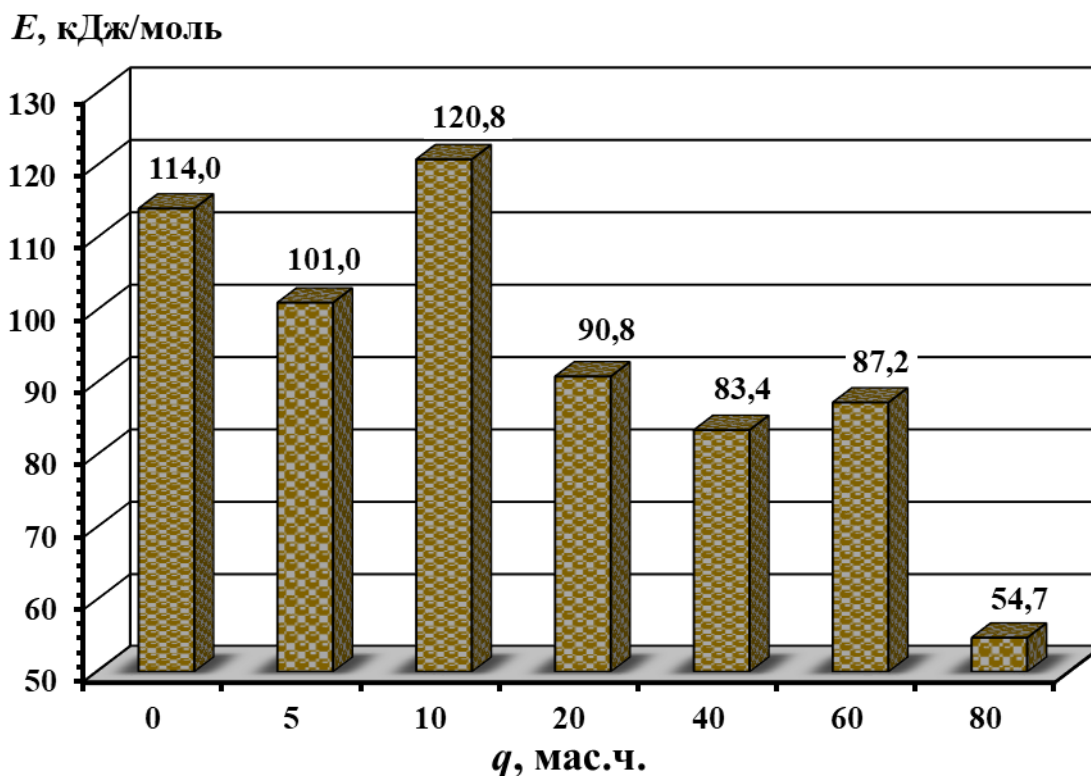


Рис. 4.18. Залежність енергії активації E від вмісту наповнювача порошкової суміші.

Отже, враховуючи дані експериментально проведеного комплексного аналізу теплофізичних властивостей розроблених композитів, можна стверджувати, що оптимальними показниками теплофізичних властивостей характеризується матеріал із вмістом наповнювача ПС у кількості $q = 60$ мас.ч. Це дозволяє стверджувати про ефективність застосування порошкової суміші за такого вмісту у вигляді наповнювача при формуванні епоксикомпозитів з поліпшеними теплофізичними властивостями.

4.5 Використання методу математичного планування експерименту з метою визначення оптимального вмісту компонентів для полімерних композитів

Для оптимізації вмісту інгредієнтів при формуванні захисного покриття досліджено ударну в'язкість як одну із основних властивостей композитів з різним вмістом мікродисперсного наповнювача і дискретних волокон.

Зазначимо, що як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану порошкову титано-алюмінієву суміш (ПТАС) наступного складу: Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %). У вигляді волокнистого наповнювача використано дискретні вуглецеві волокна (ДВВ). Для стандартизації, а також для спрощення розрахунків кожен компонент (наповнювач) кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
ПТАС	x_1	0,30	0,20	0,10	0,30	0,50
ДВВ	x_2	0,05	0,02	0,03	0,05	0,07

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали тричі ($p = 3$) з метою виключення системних помилок (табл. 4.12). Для того, щоб матриця планування була ортогональною [166], вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{iu}^N x_{iu}^2}{N}; \quad (4.1)$$

Розширена матриця планування повного факторного експерименту (ПФЕ) та його результати наведено у табл. 4.13.

Таблиця 4.12

Схема планування експерименту

№ Дослід (<i>u</i>)	x_0	x_1	x_2	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1 x_2$
1	1	-1	-1	0,33	0,33	+1
2	1	+1	-1	0,33	0,33	-1
3	1	-1	+1	0,33	0,33	-1
4	1	+1	+1	0,33	0,33	+1
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0
6	1	+1	0	0,33	-0,67	0
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0
8	1	0	+1	-0,67	0,33	0
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0
$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2$	9	6	6	2	2	4

Таблиця 4.13

Результати дослідження ударної в'язкості КМ

№ дослід	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Ударна в'язкість, W , кДж/м ²
	x_1	x_2	y
1	0,10	0,03	19,4
2	0,50	0,03	20,5
3	0,10	0,07	20,4
4	0,50	0,07	19,9
5	0,30	0,05	22,8
6	0,50	0,05	23,2
7	0,10	0,05	21,9
8	0,30	0,07	20,3
9	0,30	0,03	21,0

Математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ формували у вигляді рівняння регресії:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.2)$$

Коефіцієнти регресії визначали за формулою:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2}; \quad (4.3)$$

Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Коефіцієнти рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
22,96	0,32	-0,05	-0,48	-2,38	-0,40

У результаті при аналізі ударної в'язкості композитів отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 22,96 + 0,32x_1 - 0,05x_2 - 0,48x_1^2 - 2,38x_2^2 - 0,40x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)} \quad (4.4)$$

де: S_{ui}^2 – дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів для $m = 3$; m – кількість паралельних дослідів; $S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій у рядках плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad (4.5)$$

де: y_{im} – значення, отримане з кожного паралельного дослідів; \bar{y}_i – середнє значення величини y , отримане при паралельних дослідів.

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}; \quad (4.6)$$

$$\text{де: } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2;$$

$$\sigma^2\{y_{cep}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}, \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N} \quad (4.7)$$

Значення дисперсій наведено у табл. 4.15.

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,21;$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,42.$$

Тоді розрахункове значення критерію Кохрена при 5 %-му рівні значущості:

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (4.8)$$

$$G_{розр} = \frac{0,03}{0,21} = 0,143.$$

Таблиця 4.15

Значення дисперсій адекватності (S_{ii}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_1$	0,06
2	S_{u2}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_2$	0,06
3	S_{u3}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	S_{u4}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_4$	0,02
5	S_{u5}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_5$	0,06
6	S_{u6}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	S_{u7}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_7$	0,06
8	S_{u8}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_8$	0,06
9	S_{u9}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_9$	0,06

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [167] для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 0,03$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,143$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$.

Тобто, виконується умова (4.7):

$$G_{розр} = 0,143 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.16).

Таблиця 4.16

Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості матеріалів

№ досліджу	Ударна в'язкість КМ, W , кДж/м ²			Середнє значення, W , кДж/м ²
	1	2	3	
1	19,2	19,5	19,5	19,4
2	20,4	20,4	20,7	20,5
3	20,4	20,3	20,5	20,4
4	19,9	19,8	20,0	19,9
5	22,7	22,7	23,0	22,8
6	23,1	23,2	23,3	23,2
7	21,8	21,8	22,1	21,9
8	20,2	20,2	20,5	20,3
9	20,9	20,9	21,2	21,0

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 4.17) за формулою:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (4.9)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [166, 168]. При цьому визначали табличний (t_m) і розрахунковий критерій (t_p) критерії Стьюдента (табл. 4.17).

Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стьюдента, яке становить $t_T = 2,1$.

Визначали розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p) і значущість коефіцієнтів: $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$.

Причому:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad (4.10)$$

Таблиця 4.17

Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію

Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,003	t_{0p}	433,14
2	$S_{b_1}^2$	0,004	t_{1p}	5,08
3	$S_{b_2}^2$	0,004	t_{2p}	0,80
4	$S_{b_{11}}^2$	0,012	t_{11p}	4,47
5	$S_{b_{22}}^2$	0,012	t_{22p}	22,07
6	$S_{b_{12}}^2$	0,006	t_{12p}	5,20

Розрахункові значення критерію Стьюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{11p} , t_{12p} , t_{22p} є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти рівняння регресії b_0 , b_1 , b_{11} , b_{12} , b_{22} є значущими. Розрахункове значення t_{2p} є меншим від t_T , тому коефіцієнт b_2 не є значущим. У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 22,96 + 0,32x_1 - 0,48x_1^2 - 2,38x_2^2 - 0,40x_1x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [168]:

$$F_p = \frac{S_{u_{\max}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)} \quad (4.11)$$

де $S_{u_{\max}}^2 = 0,03$ – розрахункове значення дисперсії адекватності (табл. 4.15);

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}; \quad (4.12)$$

$S_y^2 = 0,023$ – дисперсія відтворення;

Тоді: $F_p = 1,286$.

$F_{(0,05;f_{ad};f_u)}$ – табличне значення критерію Фішера при 5 %-му рівні значущості ($f_1 = N - (k + 1) = 9 - (5 + 1) = 3, f_2 = N (n - 1) = 9 (3 - 1) = 18$).

Тоді: $F_{(t)} = 3,16$ [166, 168].

Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (4.10). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значень змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (4.13)$$

де: q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня, Δq_i – інтервал варіювання [168].

Підставивши дані значення згідно формули (4.13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$W = 4,9 + 13,8q_1 - 12,1q_1^2 - 100,0q_1q_2 - 5958,3q_2^2$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак, з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (ударна в'язкість) від будь-якого

фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.19...4.21.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту порошкової титано-алюмінієвої суміші на показники ударної в'язкості є не таким суттєвим порівняно з дискретними волокнами (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники ударної в'язкості має розроблений епоксидний композит із частками порошкової титано-алюмінієвої суміші та дискретних вуглецевих волокон за наступного вмісту: ПТАС – 0,3...0,5 мас.ч., ДВВ – 0,05 мас.ч. ($W = 22,8...23,2$ кДж/м²).

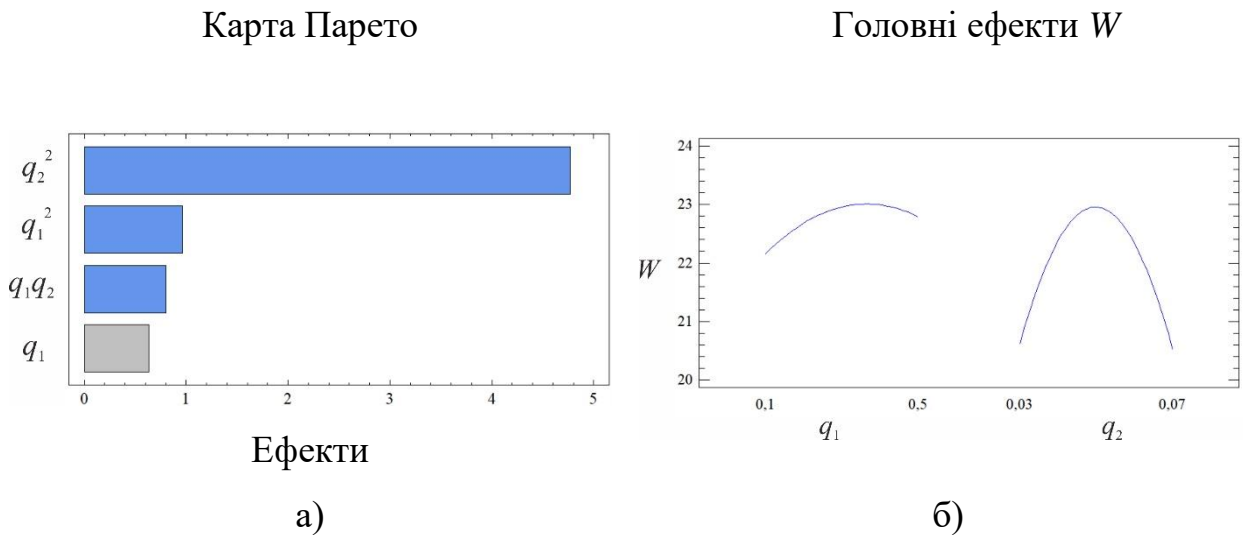


Рис. 4.19. Карта Паретто (а) і головні ефекти у (б).

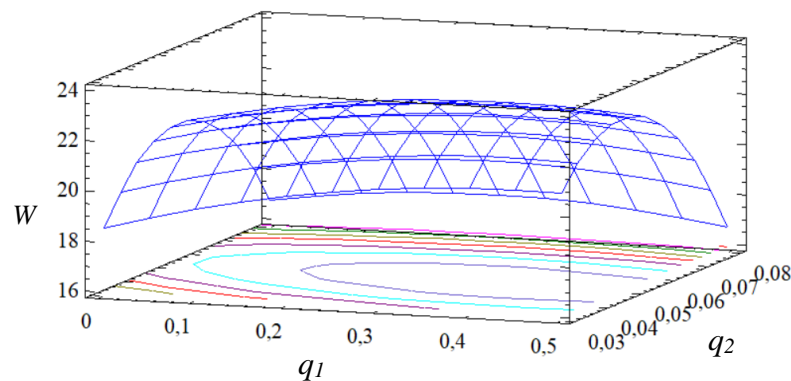


Рис. 4.20. Розрахована поверхня відгуку $W = f(q_1, q_2)$.

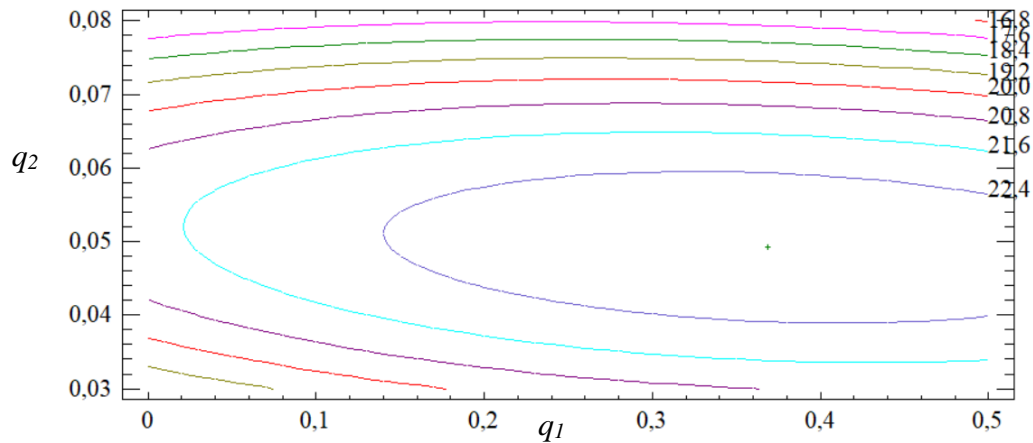


Рис. 4.21. Контури розрахункової поверхні відгуку.

Отримані результати свідчать, що обидва фактори рівняння регресії є значущими. Слід зазначити, що на вихідні параметри композиту суттєво впливає квадратична залежність другого фактору (вміст дискретних вуглецевих волокон). У процесі аналізу встановлено, що показники ударної в'язкості набувають максимальних значень при оптимальному вмісті компонентів. Зокрема, з рис. 4.20 помітно, що додаткове підвищення показників ударної в'язкості є можливим при збільшенні вмісту наповнювача ПТАС і одночасному зменшенні вмісту дискретних вуглецевих волокон.

4.6 Дослідження інтенсивності спрацювання в умовах впливу гідроабразиву полімерних композитів для засобів транспорту

Авторами [88, 169, 170] показано, що важливою експлуатаційною властивістю засобів транспорту, яка визначає їх довговічність і ресурс роботи, є їх зносостійкість (що визначається інтенсивністю спрацювання) в умовах дії гідроабразиву. У цьому плані актуальним для відновлення деталей є використання полімерних, у тому числі і епоксидних, композитів та захисних покриттів на їх основі. Для покращення когезійних властивостей матеріалів і їх зносостійкості у полімерні КМ вводять модифікатори, пластифікатори і наповнювачі різної фізичної природи за оптимального вмісту. Виходячи з

цього, а також, враховуючи результати попередніх досліджень, наведених вище у роботі, нами було випробувано і встановлено показники інтенсивності спрацювання в умовах впливу гідроабразиву наступних матеріалів:

- матриця (контрольний зразок) (матрицю формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20 : твердник ПЕПА – 100 : 10);

- КМ 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор 4-амінобензойна кислота : синтезована порошкова титано-алюмінієва суміш (ПТАС) ($d = 15...18$ мкм), що містить (Ti (70 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (15 %)) : вуглеволокно FC-N ($d = 9...11$ мкм, $l = 20...30$ мкм) : порошкова суміш ($d = 63$ мкм), що містить (TiH_2 (65 %), FeSiMn (30 %), B_4C (5 %)) – 100 : 0,1 : 0,5 : 0,05 : 60);

- КМ 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор 4-амінобензойна кислота : синтезована порошкова титано-алюмінієва суміш (ПТАС) : вуглеволокно FC-N : порошкова суміш – 100 : 0,1 : 0,3 : 0,05 : 40);

- КМ 3 – композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія);

- КМ 4 – композит Intershield 300 (International, Великобританія).

Зазначимо, що дослідження інтенсивності спрацювання в умовах впливу гідроабразиву полімерних композитів проводили на відцентровому прискорювачі при куті атаки гідроабразивної суміші $\alpha = 45^\circ$. Такий кут вибрано з умови, що дотичні і нормальні напруження, які виникають на поверхні зразків, є максимальними. А це відповідно призводить до максимального руйнування матеріалів, що добре ілюструє поведінку композитів за умов впливу критичних навантажень при експлуатації обладнання.

Дослідження проводили за методикою, детально описаною у п. 2.2.6 даної роботи. Експериментально встановлено (рис. 4.22), що за однакових умов випробування максимальною інтенсивністю гідроабразивного спрацювання ($I = 43$ %) відзначається зразок на основі вихідної епоксидної

матриці. Це зумовлено у першу чергу з невисокими показниками когезійної міцності такого матеріалу, який додатково містить, порівняно з іншими досліджуваними композитами, значний відсоток золь-фракції. Остання, хоч і забезпечує демпферні властивості матриці, однак зумовлює появу повітряних включень у матеріалі. Це не лише зменшує показники когезійних властивостей, але й позначається на інтенсивності спрацювання епоксидної матриці.

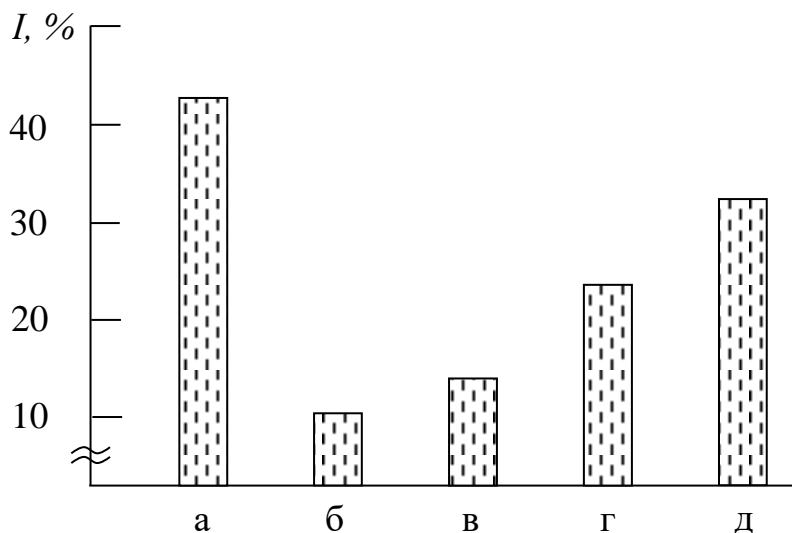


Рис. 4.22. Залежність інтенсивності спрацювання (I , %) при куті атаки гідроабразиву $\alpha = 45^\circ$ від вмісту та природи інгредієнтів у композитах: а) матриця (контрольний зразок); б) КМ 1; в) КМ 2; г) КМ 3; д) КМ 4.

Доведено (рис. 4.22), що серед усього спектру досліджуваних матеріалів найменшою інтенсивністю спрацювання в умовах дії гідроабразиву відзначається розроблений нами матеріал КМ 1. На основі проведених попередньо випробувань і математичного планування експерименту нами встановлено оптимальний вміст дисперсних наповнювачів і вуглецевого волокна. Можна стверджувати про активність до міжфазової взаємодії модифікатора, дисперсних часток і дискретних волокон з макромолекулами епоксидного олігомеру при зшиванні композитів, що приводить до формування матеріалу з міцнозшитою

структурою. Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що участь у зшиванні беруть активні центри модифікатора і наповнювачів з гідроксильними, епоксидними, карбонільними та карбоксильними групами епоксидного олігомеру. У свою чергу це забезпечує збільшення вмісту гель-фракції у КМ, що передбачає підвищення показників їх когезійної міцності. Як наслідок суттєво зменшується інтенсивність спрацювання такого матеріалу, а, отже, підвищується його гідроабразивна зносостійкість.

Деякі вищі показники інтенсивності спрацювання спостерігали для зразків на основі КМ 2. Для такого матеріалу інтенсивність спрацювання в умовах впливу гідроабразиву становить $I = 14 \%$. На наш погляд, це зумовлено недостатнім змочування наповнювачів і дискретних волокон епоксидним олігомером, незважаючи на проведення попередньої ультразвукової обробки епоксидних композицій. Результатом цього є зменшення кількості фізичних та хімічних зв'язків на межі поділу фаз у одиниці об'єму композиту, що й призводить до погіршення інтенсивності спрацювання КМ 2 порівняно з КМ 1.

Для порівняння за аналогічних умов досліджували інтенсивність спрацювання відомих і широко впроваджених на сьогодні матеріалів (КМ 3 та КМ 4) на полімерній основі, які використовують для захисту засобів транспорту. Показано (рис. 4.22), що для таких матеріалів (КМ 3, КМ 4) отримано наступні характеристики інтенсивності спрацювання в умовах дії гідроабразиву: $I = 24 \%$ та $I = 36 \%$ відповідно.

Можна констатувати, що у роботі розроблено матеріал (КМ 1) на основі модифікованої епоксидної матриці, наповненої активними дисперсними частками та дискретними волокнами за оптимального вмісту, який у 2,4...3,6 разів має кращі показники інтенсивності спрацювання в умовах дії гідроабразиву порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого матеріалу для підвищення гідроабразивної зносостійкості деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та підвищених температур.

4.7 Зносостійкі модифіковані епоксикомпозити для підвищення експлуатаційних характеристик засобів транспорту

За результатами дослідження розроблено новий полімерний композитний матеріал та технологічні режими формування зносостійкого покриття на його основі. До розробленого КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками належить епоксидне композитне покриття з підвищеною стійкістю до дії гідроабразиву на основі модифікованого епоксидного зв'язувача (ЕКПСГ).

Зазначимо, що на початковому етапі при формуванні нових епоксидних композитів було розроблено модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними властивостями, склад якої наведено нижче.

Модифікована епоксидна матриця з поліпшеними властивостями.

У основу розробки поставлено задачу підвищення показників адгезійної міцності, фізико-механічних і теплофізичних властивостей матриці для формування композитів, які експлуатують в умовах впливу гідроабразиву, шляхом виконання модифікованого епоксидного зв'язувача з поліпшеними властивостями, що містить епоксидну діанову смолу, модифікатор і твердник, причому в якості модифікатора він містить 4-амінобензойну кислоту з наступним співвідношенням компонентів, мас.ч.:

- | | |
|---------------------------------------|-----------|
| - епоксидна діанова смола | 100 |
| - твердник | 10...12 |
| - модифікатор 4-амінобензойна кислота | 0,1...0,3 |

Як основний компонент для полімерної матриці вибрано низькомолекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який у скловидному стані характеризується підвищеними показниками фізико-механічних і теплофізичних властивостей, а також значною адгезійною міцністю до основи.

Для зшивання епоксидного зв'язувача використано твердник холодного тверднення – поліетиленполіамін (ПЕПА). Вміст твердника у матриці

визначали на основі оптимального поєднання у комплексі підвищених показників адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидного композиту.

Для поліпшення властивостей епоксидної матриці у олігомер вводили модифікатор у вигляді 4-амінобензойної кислоти за вибраного діапазону концентрацій. Введення модифікатора понад 0,3 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 призводить до неповного зшивання зв'язувача, а це, у свою чергу, зменшує показники когезійних характеристик модифікованої матриці.

Епоксидне композитне покриття з підвищеною стійкістю до дії гідроабразиву на основі модифікованого епоксидного зв'язувача (ЕКПСГ).

Основне призначення – підвищення показників гідроабразивної зносостійкості і фізико-механічних властивостей технологічного устаткування, яке експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ.

Технологія формування епоксидних композитів полягає у наступному. На початковому етапі необхідно підігрівати епоксидну смолу до температури $T = 353 \pm 2$ К, витримувати її у тепловому полі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв. Далі гідродинамічно суміщають смолу з модифікатором і мікродисперсним наповнювачем впродовж $\tau = 10 \pm 0,1$ хв, після чого проводять ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв. Після охолодження суміші до кімнатної температури ($\tau = 60 \pm 5$ хв) вводять твердник і перемішують композицію впродовж $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Температурно-часові параметри процесу термообробки показано на рис. 4.23. Нанесення захисного розробленого захисного покриття на суднові конструкції виконують методом пневматичного розпилення адгезиву з товщиною 0,1...0,3 мм, що дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність, фізико-механічні властивості і стійкість до дії гідроабразиву захисних покриттів.

Зазначимо, що якість підготовки захисної поверхні значною мірою визначає надійність і довговічність захисного покриття. Підготовка поверхні полягає в обезжирюванні та видаленні різних забруднень, окалини, іржі методом піскоструминної обробки.

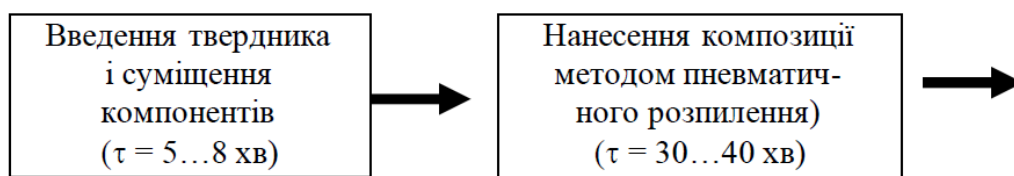
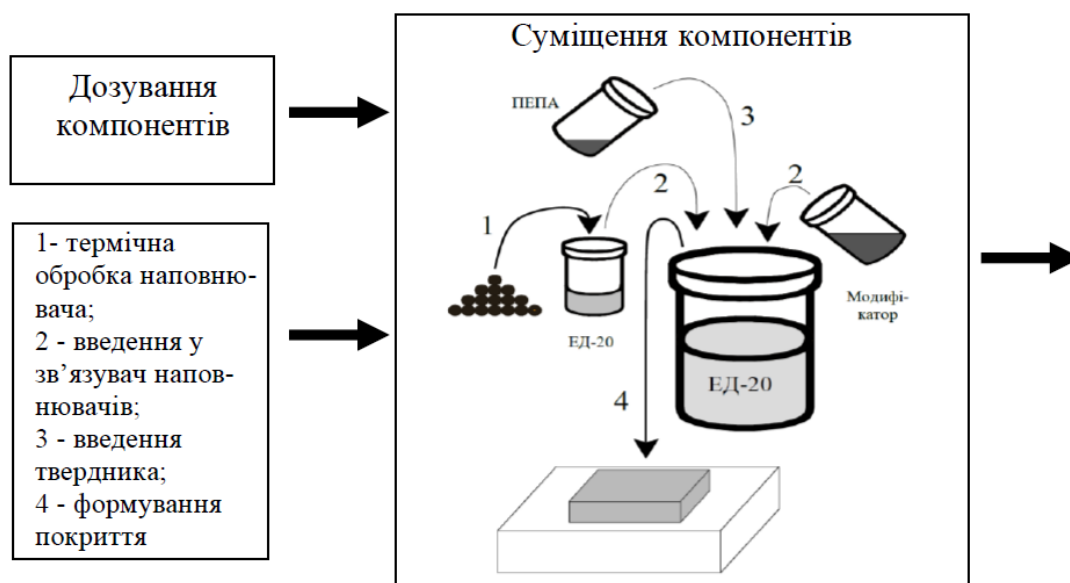


Рис. 4.23. Схема температурно-часових режимів формування полімерних КОМПЗИТІВ

До епоксидної смоли додають наповнювачі у відповідних співвідношеннях та проводять їх гідродинамічне суміщення. Після гідродинамічного змішування компонентів вводять твердник безпосередньо перед нанесенням композиції на поверхню деталі.

Покриття з ЕКПСГ містить наступні компоненти, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10
- модифікатор 4-амінобензойна кислота 0,1...0,3
- наповнювачі:
 - синтезована порошкова титано-алюмінієва суміш
(Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %))
($d = 15...18$ мкм) 0,4...0,6
 - вуглеволокно FC-H ($d = 9...11$ мкм, $l = 20...30$ мкм) 0,04...0,06
 - порошкова суміш (TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %),
B₄C (5 %)) ($d = 63$ мкм) 55...65

Результати порівняльних випробувань адгезійної міцності, фізико-механічних, теплофізичних властивостей і гідроабразивної зносостійкості розробленого, відомих матеріалів і захисних покриттів на їх основі свідчать про доцільність використання нових композитів для підвищення експлуатаційних характеристик засобів транспорту (табл. 4.18).

Розроблені композитні матеріали, захисне покриття і технологію їх формування та нанесення впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів (додаток А). Це в подальшому забезпечує отримання значного економічного ефекту. При цьому впровадження розробленого захисного покриття дозволяє:

- зменшити інтенсивність спрацювання до дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів;
- зменшити періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у

2,0...2,5 разів.

Також матеріали впроваджено в освітньому процесі при викладанні технічних дисциплін у Херсонській державній морській академії (додаток Б).

Таблиця 4.18

Порівняльні показники властивостей розробленого і відомих захисних покриттів

Показник	ЕКПСГ	КМ 1	КМ 2
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	49,2	33,2	30,0
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	105,5	64,8	58,4
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	23,2	7,4	6,8
Теплостійкість, T , К	360	347	350
Інтенсивність спрацювання в умовах дії гідроабразиву, I , %	10	24	36
Вартість композиту, у.о./кг	5,8	6,8	8,4

Примітка. ЕКПСГ – розроблений матеріал;

КМ 1 – епоксидний композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія);

КМ 2 – епоксидний композит Intersshield 300 (International, Великобританія).

4.8 Висновки

4.8.1. У результаті експериментального дослідження впливу модифікованої високовольтним електророзрядом порошкової титано-алюмінієвої суміші на властивості полімерних композитних матеріалів встановлено наступне. Максимальні значення показників адгезійної міцності при відриві досліджуваних композитів, порівняно з епоксидною матрицею, встановлено для полімерних матеріалів із вмістом наповнювача: $q = 0,3$ мас.ч. та $q = 5,0$ мас.ч. За такого вмісту формуються матеріали з адгезійною міцністю $\sigma_a = 49,2$ МПа та $\sigma_a = 44,5$ МПа відповідно. Відзначимо,

що незважаючи на загальне відносне зниження показників адгезійної міцності при зсуві і залишкових напружень, максимальними значеннями адгезійної міцності при зсуві і мінімальними залишковими напруженнями також характеризуються КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,3$ мас.ч. та $q = 5,0$ мас.ч. відповідно.

Аналіз фізико-механічних властивостей показує стабільні показники модуля пружності при згинанні за будь-якого вмісту наповнювача порошкової титано-алюмінієвої суміші. Доведено, що найкращими значеннями ударної в'язкості, які майже у два рази перевищують результати, характерні для вихідної матриці, відзначаються КМ зі вмістом наповнювача у кількості $q = 0,3 \dots 1,0$ мас.ч. У свою чергу, підтвердженням оптимального вмісту порошкової титано-алюмінієвої суміші ($q = 0,3$ мас.ч.) у розроблених композитах є результати дослідження руйнівних напружень при згинанні, які показали покращення показників за вмісту ПТАС у кількості $q = 0,025 \dots 0,30$ мас.ч. у 1,5...2,0 рази стосовно матриці.

4.8.2. Експериментально доведено позитивний вплив на теплофізичні властивості епоксидних композитів модифікованого високовольтним електророзрядом наповнювача. Зокрема, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, теплостійкість (за Мартенсом) наповнених порошковою сумішшю композитів збільшується на $\Delta T = 9 \dots 15$ К, а температура склування – на $\Delta T_c = 3 \dots 24$ К. Необхідно відзначити практично стабільні показники теплостійкості T та усадки δ композитів за різного вмісту наповнювача ПТАС. Аргументовано необхідність використання порошкової титано-алюмінієвої суміші у вигляді наповнювача в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К, про що свідчать результати аналізу термічного коефіцієнту лінійного розширення розроблених матеріалів.

Дані термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу доводять значний вплив кількості наповнювача на властивості матеріалів. Про це свідчать результати дослідження термостійкості, а саме відзначено значні області температур початку та завершення процесу деструкції, а також

чималий діапазон значень відносної втрати маси. Аналогічно, значну різницю (більше, ніж у два рази) між мінімальним ($E = 83,1$ кДж/моль) та максимальним ($E = 177,1$ кДж/моль) значеннями встановлено при дослідженні ефективної енергії активації наповнених ПТАС композитів. Однак, попри нестабільність впливу наповнювача, залежно від його вмісту у композитах, відзначимо поліпшені показники у комплексі термостійкості композитів із вмістом порошкової титано-алюмінієвої суміші у кількості $q = 0,07$ мас.ч., $q = 2,00$ мас.ч. та $q = 5,00$ мас.ч. відповідно.

4.8.3. Досліджено адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів за різного вмісту ($q = 0,01 \dots 1,50$ мас.ч.) дискретного вуглеволокна. Зазначимо, що більшість показників адгезійної міцності та залишкових напружень КМ знаходяться в межах похибки експерименту або є меншими від показників вихідної матриці. Проте, слід відзначити показники властивостей композиту із вмістом вуглеволокна FC-N у кількості $q = 0,025$ мас.ч., які є наступними: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 30,7$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 4,2$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_z = 0,4$ МПа.

У свою чергу зазначимо, що за максимального вмісту наповнювача ($q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч.) відбувається зниження показників як адгезійних, так і фізико-механічних властивостей матеріалів. Обґрунтовано, що незначний вміст наповнювача вуглеволокна FC-N ($q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч.) забезпечує формування композитів з покращеними адгезійними та механічними властивостями у комплексі. Вважали за необхідне зазначити, що оптимальні показники отримали для матеріалу із вмістом наповнювача вуглеволокна FC-N у кількості $q = 0,05$ мас.ч.

4.8.4. Обґрунтовано, що введення наповнювача порошкової суміші зумовлює помітні зміни показників теплофізичних властивостей епоксикомпозитів порівняно з епоксидною матрицею. Зокрема показники теплостійкості (за Мартенсом) композитів із вмістом наповнювача $q = 5 \dots 60$ мас.ч. суттєво зростають. При цьому найкращими властивостями

характеризуються матеріали із вмістом наповнювача у кількості $q = 20$ мас.ч. та $q = 60$ мас.ч. Додатково встановлено зменшення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення матеріалів, особливо в діапазонах температур: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К. Найбільш помітне зменшення показників ТКЛР спостерігали для КМ із вмістом порошкової суміші у кількості $q = 60$ мас.ч. Отже, аналіз комплексу теплофізичних властивостей демонструє високу кореляцію результатів для матеріалу із вмістом наповнювача порошкової суміші у кількості $q = 60$ мас.ч., що, у свою чергу, дає можливість констатувати про встановлений оптимальний вміст даної добавки у складі полімерного композиту.

4.8.5. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст дисперсного і волокнистого дискретного наповнювачів: порошкова титано-алюмінієва суміш – $0,3 \dots 0,5$ мас.ч., дискретні вуглецеві волокна – $0,05$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості епоксидних композитів від $W = 7,4$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 22,8 \dots 23,2$ кДж/м². Отримані результати дозволяють створити матеріали з поліпшеними у комплексі показниками фізико-механічних властивостей. Розроблені матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення ресурсу експлуатації і ремонту деталей транспортної техніки.

4.8.6. Розроблено матеріал на основі модифікованої 4-амінобензойною кислотою епоксидної матриці, наповненої активними дисперсними частками у вигляді синтезованої порошкової титано-алюмінієвої суміші (Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %)) ($d = 15 \dots 18$ мкм) і порошкової суміші (TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %), B₄C (5 %)) ($d = 63$ мкм), а також дискретних вуглецевих волокон FC-H ($d = 9 \dots 11$ мкм, $l = 20 \dots 30$ мкм) за оптимального вмісту, який у $2,4 \dots 3,6$ разів має кращі показники інтенсивності спрацювання в умовах дії гідроабразиву порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого матеріалу для

підвищення гідроабразивної зносостійкості деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та підвищених температур.

4.8.7. Розроблені композитні матеріали, захисне покриття і технологію їх формування та нанесення впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів. При цьому використання розробленого захисного покриття дозволяє: зменшити інтенсивність спрацювання до дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів, а періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 2,0...2,5 разів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна задача – підвищення ресурсу роботи устаткування транспортних засобів за рахунок використання розроблених модифікованих полімерних композитів. Вирішення наукової задачі полягає в удосконаленні методу спрямованого і наперед заданого підвищення характеристик композитів за рахунок обґрунтованого керування процесами структуроутворення, що дозволяє збільшити міжремонтний період роботи захисних покриттів, призначених для ремонту засобів водного транспорту. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. Обґрунтована можливість підвищення ресурсу роботи устаткування засобів транспорту за рахунок використання у захисному покритті модифікатора 4-амінобензойної кислоти і доведено, що при введенні добавки у кількості $q = 0,1$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 формується матеріал з такими показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 41,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,2$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,3$ МПа. Така модифікація забезпечує формування полімеру, який, порівняно з вихідною матрицею, характеризується вищими показниками адгезійної міцності при відриві (у 1,7 разів), адгезійна міцність при зсуві залишається майже незмінною (значення знаходяться у межах похибки експерименту), а залишкові напруження зростають у 1,6 разів. Введення за оптимального вмісту модифікатора забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами добавки та олігомером, а також між зв'язувачем і металеву основою. Це, у свою чергу, вказує про ефективність введення у епоксидний олігомер синтезованого модифікатора для поліпшення властивостей полімерної матриці як основи при формуванні покриттів для відновлення деталей транспортних засобів.

2. Розроблено метод збільшення ресурсу експлуатації деталей транспорту, в основу якого покладені технологічні процеси формування

захисного покриття з прогнозованими властивостями за рахунок введення модифікованої високовольтним електророзрядом порошкової титано-алюмінієвої суміші за оптимального вмісту. Доведено, що найкращими значеннями ударної в'язкості, які майже у 2 рази перевищують показники вихідної матриці, характеризуються композити із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,3 \dots 0,5$ мас.ч. У свою чергу, підтвердженням оптимального вмісту порошкової титано-алюмінієвої суміші ($q = 0,3$ мас.ч.) у розроблених композитах є результати дослідження руйнівних напружень при згинанні, які показали, порівняно з матрицею, покращення показників у $1,5 \dots 2,0$ рази за вмісту добавки у кількості $q = 0,025 \dots 0,300$ мас.ч.

3. Обґрунтовано, що для відновлення засобів водного транспорту, які експлуатують при динамічних навантаженнях та знакозмінних температурах, необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.) та дискретне вуглецеве волокно FC-H ($q = 0,05$ мас.ч.) у вигляді наповнювача. Формування такого матеріалу забезпечує, порівняно з епоксидною матрицею, підвищення наступних показників фізико-механічних властивостей композитів: руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 105,5$ МПа, а ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 21,4$ кДж/м². При цьому залишкові напруження зменшуються від $\sigma_3 = 1,4$ МПа до $\sigma_3 = 0,6$ МПа.

4. Встановлено закономірності підвищення експлуатаційних характеристик засобів транспорту за рахунок формування покриттів з наповнювачем у вигляді порошкової суміші (TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %), В₄С (5 %)) у кількості $q = 60$ мас.ч. Формування такого композиту забезпечує підвищення, порівняно з матрицею, показників теплостійкості (за Мартенсом) від $T = 341$ К до $T = 360$ К, при цьому ТКЛР матеріалів зменшується у $2,3 \dots 3,5$ разів в діапазонах температур: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К.

5. Розроблено математичну модель щодо оптимізації вмісту

компонентів при формуванні захисних покриттів для ремонту засобів транспорту. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст дисперсного і волокнистого дискретного наповнювачів: порошкова титано-алюмінієва суміш – 0,3...0,5 мас.ч., дискретні вуглецеві волокна – 0,05 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості епоксидних композитів від $W = 7,4$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 22,8...23,2$ кДж/м². Отримані результати дозволяють створити матеріали з поліпшеними у комплексі показниками фізико-механічних властивостей. Розроблені композити доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення ресурсу експлуатації і ремонту деталей транспортної техніки.

6. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу роботи суден водного транспорту за рахунок використання розробленого матеріалу на основі модифікованої 4-амінобензойною кислотою епоксидної матриці, наповненої активними дисперсними частками у вигляді синтезованої порошкової титано-алюмінієвої суміші (Ti (70 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (15 %)) ($d = 15...18$ мкм), порошкової суміші (TiH₂ (65 %), FeSiMn (30 %), B₄C (5 %)) ($d = 63$ мкм), а також дискретних вуглецевих волокон FC-N ($d = 9...11$ мкм, $l = 20...30$ мкм) за оптимального вмісту, який у 2,4...3,6 разів має кращі показники інтенсивності спрацювання в умовах дії гідроабразиву, порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого покриття для підвищення гідроабразивної зносостійкості деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та підвищених температур.

7. Розроблений композитний матеріал, захисне покриття і технологію його формування та нанесення впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів. При цьому застосування розробленого захисного

покриття дозволяє: зменшити інтенсивність спрацювання до дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів, а періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 2,0...2,5 разів. Термін експлуатації розробленого покриття – 4...6 років.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Максимаджи, А.И., Беленький, Л.М., Брикер, А.С., Неугодов, А.Ю.: Оценка технического состояния корпусов морских судов. Судостроение, Ленинград (1982)
2. Новиков, В.В., Турмов, Г.П.: Эксплуатационный ресурс судна: монография. Издательский дом Дальневост. федерал. ун-та, Владивосток (2013)
3. Саакян, Л.С., Ефремов, А.П., Соболева, И.А.: Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. Надра, Москва (1988)
4. Семенова, И.В., Флорианович, Г.М., Хорошилов, А.В.: Коррозия и защита от коррозии. ФИЗМАТЛИТ, Москва (2010)
5. Родькина, А.В. Защита корпусных конструкций судов и плавучих технических сооружений от локальных коррозионно-механических разрушений: дис. к-та техн. наук: 05.08.03. Нижний Новгород (2019)
6. Бибииков, М.М., Люблинский, Е.Я., Поварова, Л.В.: Электрохимическая защита морских судов. Судостроение, Ленинград (1971)
7. Родюшкин, В.М.: Исследования технического состояния материалов и конструкций методами акустического зондирования: автореф. дис. д-ра техн. наук: 01.02.06. Нижний Новгород (2008)
8. Бобрышев, А.Н., Туманова, Н.Н., Перцев, В.Т., Зубарев, П.А., Кувшинов, П.И.: Химическая стойкость смесевых полимерных композитов в агрессивных средах. Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 5, 26–32 (2012)
9. Огнева, В.В., Бурмистров, Е.Г.: Анализ факторов, определяющих скорость изнашивания корпусов судов внутреннего и смешанного (река-море) плавания. Конгресс Международного форума «Великие реки».

- 317–321 (2014)
10. Горбонос, В.А.: Защита от коррозии корпуса судов, балластных танков и систем. Вологдинские чтения. 78, (2010). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zaschita-ot-korrozii-korpusa-sudov-ballastnyh-tankov-i-sistem>
 11. Манин, В.Н., Громов, А.Н.: Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Химия, Ленинград (1980)
 12. Емельянов, М.Д., Соминская, Э.В.: Применение композиционных материалов при ремонте корпусов морских судов. Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства. 48-49, 77–84 (2017)
 13. Зуев, Ю.С.: Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. Химия, Москва (1972)
 14. Лопырев, Н.К., Немков, П.П., Сумеркин, Ю.В.: Технология судоремонта. Транспорт, Москва (1981)
 15. Тихомиров, А.В.: Прогрессивные технологические процессы применения полимеров в судостроении и судоремонте. Судостроение. 4, 48–50 (2008)
 16. Видецкий, А.Ф.: Ремонт речных судов. Справочник. Транспорт, Москва (1988)
 17. Спорягін, Е.О., Варлан, К.Є.: Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів: навч. посіб. Вид-во ДНУ, Дніпропетровськ (2012)
 18. Чернин, И.З., Смехов, Ф.М., Жердев, Ю.В.: Эпоксидные полимеры и композиции. Химия, Москва (1982)
 19. Мартинюк, М.І., Сіренко, Г.О., Бойко, Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд). Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Випуск XVIII, 115–132 (2014)
 20. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Зинченко, Д.А.: Исследование физико-

- механических свойств композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, с добавлением пластификатора-антипирена трихлорэтилфосфата. Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. 5, 126–134 (2015)
21. Корякина, М.И.: Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Химия, Москва (1988)
 22. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Редько, О.І.: Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості. Крок, Тернопіль (2011)
 23. Тхір, І.Г., Гуменецький, Т.В.: Фізико-хімія полімерів. вид. нац. універ. «Львівська політехніка», Львів (2005)
 24. Аверко-Антонович, И.Ю., Бикмуллин, Р.Т.: Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие. КГТУ, Казань (2002)
 25. Бондалетова, Л.И., Бондалетов, В.Г.: Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Изд-во Томского политехнического университета, Томск (2013)
 26. Стухляк, П.Д., Добротвор, І.Г., Сорівка, І.Т., Карташов, В.В., Вербицький, О.І.: Дослідження і моделювання залежностей залишкових напружень епоксикомпозитних покриттів від вмісту дисперсних часток. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. 2 (7), 217–222 (2012)
 27. Букетов, А.В., Левицький, В.В.: Оптимізація складу інгредієнтів адгезійного шару для епоксикомпозитних багат шарових покриттів. Вісник Житомирського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 4 (47), 8–14 (2008)
 28. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Яцюк, В.М.: Дослідження властивостей і структури нанокompозитних епоксидних матеріалів. Вісник Житомирського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 3 (66), 8–19 (2013)

29. Берлин, А.А., Вольфсон, С.А., Ошмян, В.Г., Ениколопов, Е.Н.: Принципы создания композиционных полимерных материалов, Москва (1990)
30. Guo, Q. ed: Polymer Morphology. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2016)
31. Воронков, А.Г., Ярцев, В.П.: Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов (2006)
32. Баженов, С.Л. и др.: Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Интеллект, Долгопрудный (2010)
33. Åström, B.T.: Manufacturing of Polymer Composites. Routledge (2018)
34. Стухляк, П.Д.: Эпоксидные композиты для защитных покрытий. Збруч, Тернополь (1994)
35. Фабуляк, Ф.Г., Иванов, С.В., Масленникова, Л.Д.: Хімія і технологія олігомерів. Книжкове вид-во Нац. авіац.ун-ту «НАУ-друк», Київ (2010)
36. Clyne, T.W., Hull, D.: An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press (2019)
37. Shaffer, E.O., F.J. McGarry, and Lan Hoang: Designing reliable polymer coatings. *Polymer Engineering & Science*. 36.18, 2375–2381 (1996)
38. Diniz, F.B., De Andrade, G.F., Martins, C.R., De Azevedo, W.M.: A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. *Prog. Org. Coat.* 76(5), 912–916 (2013)
39. Verma, S., Mohanty, S., & Nayak, S.K.: A review on protective polymeric coatings for marine applications. *Journal of Coatings Technology and Research*. 16, 307–338 (2019). doi:10.1007/s11998-018-00174-2
40. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Микитишин, А.Г., Грубий, І.М.: Корозійна стійкість полімерних композитів (комплексний підхід та дослідження). *Хімічна промисловість України*. 6, 25–30 (2002)
41. Михайлин, Ю.А.: Специальные полимерные композиционные

- материалы. Научные основы и технологии, Санкт-Петербург (2009)
42. Vassileva, E., Friedrich, K.: Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites. II. Influence of Silane Coupling Agent Treatment on Mechanical Performance and Wear Resistance. *Journal of Applied Polymer Science*. 101, 4410–4417 (2006)
 43. Dekkers, MEJ, Heikens, D.: The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene–glass-bead composites. *J Appl. Polym. Sci.* 28, 3809–3915 (1983)
 44. Букетова, Н. М., Житник, Д.В., Кулінич, В.Г.: Захисні епоксидні покриття функціонального призначення. In: *Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій до 60-річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175-річчя з дня народження Івана Пулюя»*. pp. 17–17 (2020)
 45. Гуль, В.Е., Кулезнев, В.Н.: *Структура и механические свойства полимеров*. Издательство «Лабиринт», Москва (1994)
 46. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2 (17), 218–229 (2017)
 47. Stukhlyak, P.D., Buketov, A.V., Panin, S.V., Maruschak, P.O., Moroz, K.M., Poltaranin, M.A., Vukherer, T., Kornienko, L.A., Lyukshin, B.A.: Structural fracture scales in shock-loaded epoxy composites. *Phys. Mesomech.* 18, 58–74 (2015). doi:10.1134/S1029959915010075
 48. Baley, C., Grohens, Y., Busnel, F., Davies, P.: Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. Relation between Glass Fibre/Polymer Interfaces and Interlaminar Properties of Marine Composites. *Appl. Compos. Mater.* 11, 77–98 (2004). doi:10.1023/B:ACMA.0000012884.02847.65
 49. Davies, P., Rajapakse, Y.D.S. eds: *Durability of Composites in a Marine Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht (2014)

50. Михайлов, М.И., Карпов, А.А., Плескачевский, Ю.М.: Исследование влияния компонентов композиционного материала на основе эпоксиполиэфирных смол на его свойства. Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 3–4, (2008)
51. Rohani, M.R.: The investigation of shrinkage control in unsaturated polyester composites, (2011)
52. Нгуен, В.Н.: Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью, (2019)
53. Сапронов, О.О.: Підвищення антикорозійних характеристик деталей суднових енергетичних установок за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів. Наукові нотатки. 47, (2014)
54. Noton, B.R. ed: Engineering Applications of Composites: Composite Materials (Vol. 3). Elsevier (2016)
55. Тагер, А.А.: Физико–химия полимеров. Научный мир, Москва (2007)
56. Энциклопедия полимеров. Советская энциклопедия, Москва (1972)
57. Иржак, В.И., Розенберг, В.А., Ениколопян, Н.С.: Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). Наука, Москва (1979)
58. Сафулин, Р.С.: Неорганические композиционные материалы. Химия, Москва (1983)
59. Сорокин, М.Ф.: Химия и технология пленкообразующих веществ. Химия, Москва (1989)
60. Nakamura, Y., Okabe, S., Iida, T.: Effects of particle shape, size and interfacial adhesion on the fracture strength of silica-filled epoxy resin. Polymers and Polymer Composites. 3, 177–186 (1999)
61. Швед Е.Н. и др.: Эпоксидные композиции «холодного» ангидридного отверждения на основе ЭД-20. Пластические массы. 10, 8–10 (2011)
62. Wahab, M.A. ed: Joining Composites with Adhesives: theory and applications. DEStech Publications, Inc. (2015)

63. Соколова, Ю.А., Жарин, Д.Е.: Оптимизация составов полимерных строительных материалов с заданными технологическими и физико-механическими свойствами. Асад. Архитектура и строительство. 1, 105–108 (2011)
64. Гірченко, А.Г., Горелов, Б.М., Малашенков, С.П., Міщенко, В.М., Старокадомський, Д.Л., Шевляков, Ю.А.: Розширення функціональності полімерних композитних матеріалів. Поверхность. 3, 222–237 (2011)
65. Омельченко, С.И.: Эпоксидные смолы. Государственное издательство технической литературы, Киев (1962)
66. Ли, Х., Невилл, К.: Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. Энергия, Москва (1973)
67. Канцельсон, М.Ю., Балаев, Г.А.: Полимерные материалы: справочник. Химия, Ленинград (1982)
68. Яцишин, О.І., Червінський, Т.І., Братичак, М.М.: Вивчення структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 726, 467–471 (2012)
69. Jin, F.-L., Li, X., Park, S.-J.: Synthesis and application of epoxy resins: A review. J. Ind. Eng. Chem. 29, 1–11 (2015). doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
70. Белый, В.А.: Проблема создания композиционных материалов и управление их фрикционными свойствами. Трение и износ. 3, 389-395 (1982)
71. Хохлов, А.Р., Кучанов, С.И.: Лекции по физической химии полимеров. Мир, Москва (2000)
72. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Збруч, Тернопіль (2005)
73. До Динь, Ч., Хоанг, Т.В., Осипчук, В.С., Смирнова, С.А., Горбунова, И.Ю.: Изучения влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20. Пластические массы. 10, 53–55 (2010)

74. Kochergin, Yu.S., Kulik, T.A., Grigorenko, T.I.: Special Purpose Epoxy Adhesives. *Polymer Sci. Ser. A* 49 (1), 17-21 (2007)
75. Букетов, А.В., Настасенко, В.О., Леонов, В.Є., Михайлик, В.Д., Скирденко, О.І.: Композитні матеріали – склад, властивості, впровадження. *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. Збірник науково-технічних праць. Технологія та устаткування лісовиробничого комплексу.* – Випуск 23.8, 161-166 (2013)
76. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В.: Дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомполімерів із двокомпонентним бідисперсним наповнювачем. *Проблеми прочності.* 5, 160-167 (2014)
77. Стухляк, П.Д., Карташов, В.В.: Фізико-механічні властивості епоксикомполімерів, оброблених змінним магнітним полем низької частоти. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.* 2 (39), 49-53 (2011)
78. Лавренюк, О.І.: Фізико-механічні властивості наповнених матеріалів на основі модифікованих полівінілпіролідом епоксидних композицій. *Вопросы химии и химической технологии.* 3, 24-26 (2013)
79. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.М., Гришук, Б.Д., Барановский, В.С.: Исследование влияния 1,4-бис(Ν,Ν-диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы. *Пластические массы.* 3-4, 26-34 (2014)
80. Кербер, М.Л., Виноградов, В.М., Головкин, Г.С.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. ЦОП «Профессия», СПб (2014)
81. Кестельман, В.Н.: Физические методы модификации полимерных материалов. *Химия, Москва* (1980)
82. Шевелев, А.Ю., Зеленева, Т.П., Зеленев, Ю.В.: Влияние модификации полимеров различного строения на их структуру и свойства. *Пластические массы.* 10, 16-22 (2004)

83. May, C. ed: Epoxy resins: chemistry and technology. Routledge (2018)
84. Предеин, В.В., Комаров, О.Н., Жилин, С.Г., Абашкин, Е.Е.: Влияние химического состава исходных компонентов экзотермических смесей и их соотношения на свойства получаемых термитных сплавов. Сборник материалов третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». ООО «Буки Веди», 332–335 (2017)
85. Чиркунов, А.А. и др.: О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами. Электрохимия. 55.2, 214–221 (2019)
86. Маркевич, М.А., Кочиева, З.А., Черных, Е.П.: Получение и свойства эпоксифенольных покрытий на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных спиртами. ВМС. Серия Б. 8, 49–54 (1992)
87. Сметанкін, С.О., Нігалатій, В.Д., Шарко, О.В. та ін.: Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. Вісник ХНТУ. 4, 203–208 (2015)
88. Букетов, А.В., Амелін, М.Ю., Безбах, О.М., Негруца, Р.Ю.: Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю. Вісник ХНТУ. 2 (65), 11–18 (2018)
89. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. Науковий вісник ХДМА. 2 (17), 218–229 (2017)
90. Наибова, Т.М., Алиева, З.Н., Аббасова, К.Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 11 (2012) URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/antikorrozionnye-pokrytiya-na-osnove-modifitsirovannyh-fenoloformaldegidnyh-i-epoksidnyh-oligomerov>

91. Fu, Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W.: Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites: Part B*. 39, 933–961 (2008)
92. Sapronov, A., Buketov, A., Leshchenko, A., & Nigalatiy, V.: Антикоровізійні покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту устаткування морського та річкового транспорту. *Науковий вісник НЛТУ України*. 26(5), 268–277 (2016). <https://doi.org/10.15421/40260542>
93. Прохоров, П.В., Тузова, С.Ю.: Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции. *Успехи в химии и химической технологии*. 4 (133), 73–76 (2012)
94. Morev, F. V., Prokopchuk, N.R., Krutko, E.T.: Modification of epoxy resins by polyisocyanates. *Proc. BSTU. Issue 4 Chem. Org. Subst. Technol. Biotechnol.* 77–80 (2012)
95. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епоксидно-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. *Наукові нотатки*. 63, 27–33 (2018)
96. Братичак, М.М., Івашків, О.П., Астахова, О.Т.: Хімічна модифікація епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом. *Доповіді Національної академії наук України*. 8, 97–102 (2014)
97. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Розроблення епоксидно-поліефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 55, 31–36 (2019)
98. Visco, A.M., Calabrese, L., Cianciafara, P.: Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39, 805–814 (2008). doi:10.1016/j.compositesa.2008.01.008
99. Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S.V.: Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings.

- J. Hydrocarb. Power Eng. 5, 14–21 (2018)
100. Яковенко, Т.Т., Бабаханова, Т.Г., Слімаковський, І.В.: Модифікація ненасиченої полієфірної смоли полімерними додатками. (2004)
 101. Jahani, Y., Ehsani, M.: The rheological modification of talc-filled polypropylene by epoxy-polyester hybrid resin and its effect on morphology, crystallinity, and mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 49, 619–629 (2009). doi:10.1002/pen.21294
 102. Brailo, M.V., Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., Yakushchenko, S.V.: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 3* (95), 88–100 (2019). doi:10.31489/2019M2/88-100
 103. Carraher, C.E., Moore, J.A. eds: *Modification of polymers*. Springer Science & Business Media (2012)
 104. Kalita, H., Karak, N.: Epoxy modified bio-based hyperbranched polyurethane thermosets. *Des. Monomers Polym.* 16, 447–455 (2013). doi:10.1080/15685551.2012.747163
 105. Букетов, А.В., Браило, Н.В., Сапронов, О.О., Яцюк, В.Н.: Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы. *Механика композиционных материалов и конструкций*, 539–554 (2014)
 106. Зінченко, Д.О.: Вплив карбонату срібла на адгезійну міцність та залишкові напруження у епоксикомпозитах. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 4 (51), 22–25 (2014)
 107. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Зинченко, Д.А., Яцюк, В.Н.: Влияние микродисперсного карбоната серебра на свойства эпоксикомпозитов. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 4, 533–547 (2015)
 108. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Зинченко, Д.А., Яцюк, В.Н.: Исследование влияния нанодисперсного оксида серебра на структуру и

- теплофизические свойства полимерных композитных материалов. Пластические массы. 5–6, 28–37 (2017). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2017-5-6-28-37>
109. Зінченко, Д.О.: Розробка епоксикомполітів з нано-, мікродисперсними наповнювачами та дискретними волокнами для підвищення зносостійкості вузлів тертя: дис. к-та техн. наук: 05.02.01. Херсон, 239 (2017)
 110. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Сметанкін, С.О., Акімов, О.В., Яцюк, В.М.: Дослідження впливу парааміноазобензолу на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту. Вісник НТУ «ХПІ». 50 (1222), 42–46 (2016)
 111. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Букетова, Н.М., Сапронов, О.О., Яцюк, В.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих парааміноазобензолом епоксидних композитів для ремонту засобів транспорту. Науковий вісник ХДМА. 1 (16), 113–120 (2017)
 112. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Букетова, Н.М., Яцюк, В.М.: Теплофізичні властивості модифікованих парааміноазобензолом епоксидних матриць для захисних покриттів деталей транспортної галузі. Науковий вісник ХДМА. 1 (16), 216–225 (2017)
 113. Сметанкін, С.О., Нігалатій, В.Д., Шарко, О.В., Наговський, Д.А., Скирденко, О.І.: Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. Вісник ХНТУ. 4 (55), 203–218 (2015)
 114. Сметанкін, С.О., Нігалатій, В.Д., Букетов, А.В., Шарко, О.В., Скирденко, О.І., Багалюк, Г.А.: Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортних систем. Вісник ХДМА. 1 (14), 41–49 (2016)
 115. Букетов, А.В., Нігалатій, В.Д., Сметанкін, С.О., Зінченко, Д.О.: Використання модифікатора бензен-1,3-діаміну для поліпшення

- теплофізичних властивостей епоксидного композиту. Наукові нотатки. Випуск 56, 18–27 (2016)
116. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. Наукові нотатки. 63, 27–33 (2018).
 117. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Розроблення епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 55, 31–36 (2019).
 118. Сапронов, О.О.: Наукові засади спрямованого керування структуроутворенням, фізико-механічними і експлуатаційними властивостями покриттів з епоксикомпозитів для захисту технологічного устаткування водного транспорту: дис. д-та техн. наук: 05.02.01. Київ, 471 (2020)
 119. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.Н., Скирденко, В.О.: Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диетилдитиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы. Пластические массы. 7-8, 9–16 (2014)
 120. Бень, А., Сапронов, О., Букетова, Н., Яцюк, В.: Дослідження впливу модифікатора 3,3¹-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрилу) на властивості епоксидної матриці. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 10, 341–346 (2014)
 121. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.Н., Грищук, Б.Д., Барановский, В.С.: Исследование влияния 1,4-бис(N,N-диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы. Пластические массы. 3-4, 26–34 (2014)
 122. Hu, C.Y., Kou, S.W., & Guo, J.J.: The Application Research of Ship Metal Corrosion in Marine Environment. Advanced Materials Research. 936, 1091–1096 (2014)

123. Cho, Soo Hyoun, Scott, R. White, and Paul, V. Braun: Self-healing polymer coatings. *Advanced Materials*. 21.6, 645–649 (2009)
124. Abass, A. Olajire: Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *Journal of Molecular Liquids*. 269, 572–606 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.053>
125. Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I.: Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. *Materials Science and Engineering*. 393, 1–11 (2005)
126. Михайлин, Ю.А.: Специальные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии. СПб. (2009)
127. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., Smetankin, S., Kulinich, A., Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 13, 05-13-01–0006 (2020). doi:10.4271/05-13-01-0006
128. Buketov, A. V., Sapronov, O.O., Brailo, M. V., Maruschak, P.O., Yakushchenko, S. V., Panin, S. V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 27, 725–733 (2020). doi:10.1080/15376494.2018.1495788
129. Buketov, A.V., Sapronov, O.O., Brailo, M.V.: Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler. *Strength Mater.* 46, 717–723 (2014). doi:10.1007/s11223-014-9605-z
130. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Bezbakh, O., Negrutsa, R.: Investigation of tribological properties of two-component bidisperse epoxy-polyester composite materials for its use in the friction units of means of sea transport. *Period. Polytech. Mech. Eng.* 63, (2019). doi:10.3311/PPme.13161

131. Buketov, A. V., Sapronov, O.O., Brailo, M. V., Maruschak, P.O., Yakushchenko, S. V., Panin, S. V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 1–9 (2018). doi:10.1080/15376494.2018.1495788
132. Кузнецов, В.В., Рубцов, Э.Р., Шкуряков, Н.П.: Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы: учеб. пособие. Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПб (2014)
133. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Чихіра, І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів: монографія. Крок, Тернопіль (2011)
134. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. Збруч, Тернопіль (2008)
135. Левицький, В.В.: Закономірності впливу ультрафіолетового опромінення і модифікування наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів: дис. д-та техн. наук: 05.02.01. Тернопіль, 211 (2009)
136. Якущенко, С.В., Гусєв, В.М., Стухляк, Д.П.: Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень епоксидних нанокompозитів. Вісник ХНТУ. 3 (66), 326–331 (2018)
137. Браїло, М.В., Стухляк, Д.П., Кобельник, О.С., Якущенко, С.В., Рачинський, В.В.: Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених сумішами нанодисперсних сполук. Вісник ХНТУ. 1 (68), 11–18 (2018)
138. Амелін, М.Ю.: Забезпечення надійності транспортних засобів у контексті використання захисних полімерних нанокompозитних покриттів. Наукові нотатки. 63, 14–21 (2018)
139. Амелін, М.Ю., Сапронов, О.О., Ходаковський, О.В., Букетова, Н.М.: Відновлення деталей транспорту полімерними композитами з мікродисперсними частками, що є відходами виробництва. Наукові

- нотатки. ЛНТУ. 60, 22–30 (2017)
140. Сапронов, О.О., Рожков, О.С., Лещенко, О.В., Голотенко, О.С.: Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанотрубками. Науковий вісник ХДМА. 2 (11), 197–202 (2014)
 141. Букетова, Н.М.: Особливості впливу дисперсного конвертерного шламу на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Науковий вісник ХДМА. 2 (13), 153–162 (2015)
 142. Акимов, А.В., Михайлик, В.Д., Бень, А.П., Ивченко, Т.И., Гнатов, А.В.: Оптимизация состава защитных покрытий для ремонта и повышения эффективности эксплуатации элементов энергетических установок на транспорте. Науковий вісник ХДМА. 1 (14), 124–136 (2016)
 143. Brailo, M. V., Buketov, A. V., Kobelnyk, O.S., Yakushchenko, S. V., Sapronova, A. V., Sapronov, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епокси-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. Sci. Bull. UNFU. 28, 71–77 (2018). doi:10.15421/40281114
 144. Букетов, А.В., Сапронов, О.О. Дослідження залежності властивостей епоксидних композитів від вмісту дисперсних наповнювачів з метою формування захисних покриттів для підйомно-транспортних механізмів. Підйомно-транспортна техніка. 3 (39), 92–107 (2013)
 145. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Aleksenko, V.: Influence of the Ultrasonic Treatment on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites. Mater. Sci. 49, 696–702 (2014). doi:10.1007/s11003-014-9664-0
 146. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. Збруч, Тернопіль (2009)
 147. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Torpakov, A. and other: Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol 51. Issue 3, 129–136 (2012)

148. Syzonenko, O., Sheregii, E., Prokhorenko, S. and other: Method of preparation of blend for aluminium matrix. Composites by high voltage electric discharge. *Machines. Technologies. Materials*. Vol. 11. Issue 4, 171–173 (2017)
149. Сизоненко, О.Н., Трегуб, В.А., Тафтай, Э.И. и др.: Моделирование и анализ электроразрядных процессов в слое порошка Ti в керосине. *Вісник українського матеріалознавчого товариства*. Вип. 7, 55–61 (2014)
150. Sizonenko, O.N., Baglyuk, G.A., Taftai, É.I., Zaichenko, A.D., Lipyan, E.V., Torpakov, A.S., Zhdanov, A.A., Pristash, N.S.: Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 52, 247–253 (2013)
151. Супрун, О.В., Баглюк, Г.А., Широков, А.В.: Влияние содержания карбида бора в шихте на фазовый состав и структуру спеченного многокомпонентного титаноматричного композита. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы*. Сварка. Ч. 1, 625–636 (2019)
152. Баглюк, Г.А., Супрун, О.В., Мамонова, А.А. Особливості структуроутворення при термічному синтезі багатоконпонентних сполук із порошкових сумішей на основі системи TiH₂-Fe-Si-Mn-C-(B₄C). *Наукові нотатки*. Вип. 58, 27–35 (2017)
153. Khun, N.W., Troconis, B.C.R., Frankel, G.S.: Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. *Prog. Org. Coatings*. 77, 72–80 (2014). doi:10.1016/j.porgcoat.2013.08.003
154. Vakili, H., Ramezanzadeh, B., Amini, R.: The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. *Corros. Sci.* 94, 466–475 (2015). doi:10.1016/j.corsci.2015.02.028
155. Buketov, A., Maruschak, P., Saprionov, O., Brailo, M., Leshchenko, O., Bencheikh, L., Menou, A.: Investigation of thermophysical properties of

- epoxy nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 628, 167–179 (2016). doi:10.1080/15421406.2015.1137122
156. Buketov, A.V., Sapronov, O.O., Brailo, M.V., Aleksenko, V.L.: Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites. *Materials Science*. V. 49. № 5, 696–702 (2014)
157. Haines P.: *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Royal Society of Chemistry (2002)
158. Buketov, A.V., Smetankin, S.A., Akimov, A.V., Kulinich, A.G.: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* **26**, 403–411 (2019).
159. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Акимов, А.В., Браило, Н.В., Зинченко, Д.А.: Термостойкость огнеупорных эпоксидных композитов с мелкозернистыми частицами. Том 23. 4, 532–550 (2017). doi.org/10.25590/mkmk.ras.2017.23.04.532_549.07
160. Oughlis-Hammache, F., Hamaidi-Maouche, N., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S.: Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 2489–2494 (2010). doi:10.1021/je900868v
161. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S. V., Cherniavskiy, V.V., Husiev, V.M., Dmitriev, D.A., Yatsyuk, V.M., Bezbakh, O.M., Negrutsa, R.Y.: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 4* (92), 119–131 (2018)
162. Brailo, M. V., Buketov, A. V., Yakushchenko, S. V., Sapronov, O.O., Dulebova, L.: Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. *Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 1* (89), 93–104 (2018)
163. Берлин, А.А.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Профессия, СПб. (2008)

164. Broido, A.: A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 7 (10), 1761–1773 (1969)
165. Prabhu, T.N., Demappa, T., Harish, V.: Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites, *OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC)*. 1 (1), 39–44 (2012)
166. Грушко, И.М., Попов, В.В.: Основы научных исследований: Учебник для технических вузов. Высшая школа, М. (1989)
167. Бондарь, А.Г., Г.А. Статюха: Планирование эксперимента в химической технологии (основное положение, примеры и задачи). Вища школа, К. (1976)
168. Пененко, В.В.: Математические методы планирования эксперимента. Наука, Новосибирск (1981)
169. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В., Зінченко, Д.О., Нігалатій, В.Д.: Дослідження гідроабразивного зношування епоксидних композитів з двокомпонентним наповнювачем. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 1, 56–61 (2017)
170. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Алексенко, В.Л.: Епоксидні композити трибологічного призначення: монографія. ХДМА, Херсон (2017)

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ
Генеральний директор ТОВ «СРЗ»
м. Маріуполь
О.В. Турський
2 грудня 2020 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-технічної
роботи Херсонської державної
морської академії
А.В. Букетов
2 грудня



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2018-2020 рр. співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проводились дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні технологічного устаткування засобів водного транспорту модифікованих полімерних захисних покриттів.

Склад полімерного захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- модифікатор – 4-амінобензойна кислота;
- твердник – поліетиленполіамін (ПЕПА);
- наповнювач – синтезована порошкова титано-алюмінієва суміш;
- наповнювач – порошкова суміш;
- наповнювач – дискретні вуглецеві волокна FC-H.

Впровадження розробленого полімерного захисного покриття і технологічного процесу його формування на деталі технологічного устаткування засобів водного транспорту (елементи дейдвудного комплексу (гребний гвинт, дейдвудна труба, вали тощо) та механізми надбудови) в умовах впливу агресивних середовищ при дії гідроабразиву дозволяє:

- зменшити інтенсивність спрацювання при дії гідроабразиву деталей у 2,4...3,6 разів;
- зменшити періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 2,0...2,5 разів.

Від ТОВ «СРЗ», м. Маріуполь
О.В. Турський




Від Херсонської державної морської академії

А.В. Букетов

А.Г. Кулініч

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
Херсонської державної морської академії
к.т.н., професор  А.П.Бень
«12» листопада 2020 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційних досліджень Кулініча А.Г.

Комісія у складі: голови – в.о. декана факультету суднової енергетики, к.т.н., доцента Акімова О.В. та членів: доцента кафедри транспортних технологій та механічної інженерії, д.т.н., доцента Сапронова О.О. і доцента кафедри транспортних технологій та механічної інженерії, к.т.н., доцента Браїла М.В. встановила, що результати наукових досліджень автора, а саме:

розроблений метод підвищення ресурсу роботи устаткування транспортних засобів;

удосконалена математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних функціональних покриттів для засобів транспорту

використовувались при створенні курсу лекцій з дисциплін «Нові матеріали в техніці», «Технологія матеріалів» при підготовці бакалаврів, магістрів та аспірантів з факультету суднової енергетики.

Також, результати дисертаційних досліджень Кулініча А.Г. впроваджені у науково-дослідних роботах: «Закономірності створення антикорозійних і зносостійких полімерних нанокompозитів для відновлення засобів водного та наземного військового транспорту» (№ д.р. 0119U103636) та «Дослідження і розробка нових матеріалів та технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д.р. 0117U000443 22i/17), які виконувались у Херсонській державній морській академії, де автор приймав участь як виконавець.

Акт не є підставою для фінансових розрахунків.

Голова:

В.о. декана факультету суднової енергетики,
к.т.н., доцент


 Акімов О.В.

Члени:

професор кафедри транспортних технологій
та механічної інженерії, д.т.н., доцент

 Сапронов О.О.

доцент кафедри транспортних технологій
та механічної інженерії, к.т.н., доцент

 Браїло М.В.

Додаток В

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Гусев, В.М., Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів. Вісник ХНТУ. **2** (65), 19–26 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
2. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Гусев, В.М., Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів. Наукові нотатки. **63**, 34–39 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження адгезійних властивостей і залишкових напружень, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
3. Букетов, А.В., Гусев, В.М., **Кулініч, А.Г.**, Якущенко, С.В., Житник Д.В.: Оптимізація вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів. Науковий вісник ХДМА. **2** (23), 58-67 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: розроблення моделі методом математичного планування експерименту).
4. Buketov, A.V., Smetankin, S.A., Akimov, A.V., **Kulinich, A.G.**: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* **26**, 403–411 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.15407/fm26.02.403)* (Внесок дисертанта: обговорення одержаних результатів дослідження).
5. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., Smetankin, S., **Kulinich, A.**, Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **13**, 05-13-01–0006 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi: 10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок

дисертанта: обговорення отриманих результатів).

6. Buketov, A.V., **Kulinich, A.G.**, Akimov, A.V., Smetankin, S.O., Gusev, V.N., Levkivskiy, R.N.: Research of activation energy of thermal breakdown of polymer composites modified by 4-aminobenzoic acid. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **11**, 99–112 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження ефективної енергії активації, проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).
7. Buketov, A.V., Saprionova, A.V., Saprionov, O.O., Buketova, N.M., Sotsenko, V.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Smetankin, S.O., **Kulinich, A.G.**, Kulinich, V.G.: Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **11**, 113–127 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031192)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
8. Букетов, А.В., Сапронова, А.В., Лещенко, О.В., **Кулініч, А.Г.**: Аналіз поверхні руйнування нанокompозитних матеріалів методом електронної мікроскопії. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». pp. 168–169., Вінниця, 22-24 травня (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
9. Букетов, А.В., Сметанкін, С.А., **Кулініч, А.Г.**, Амелин, М.Ю.: Анализ процессов термической деструкции модифицированных эпоксикомпозитов. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». pp. 170–172., Вінниця, 22-24 травня (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).
10. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Сметанкін, С.О., Яцюк, В.М.: Дослідження енергії активації термічної деструкції полімерних композитів, модифікованих 4-амінобензойною кислотою (4-aminobenzoic acid). Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100 річчя з дня

заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р. 32., Тернопіль, 22–24 травня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження ефективною енергії активації).

11. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Сапронов, А.А., Юренин, К.Ю., Кулинич, В.Г., **Кулинич, А.Г.**, Безбах, О.Н., Негруца, Р.Ю.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбаматом). Матеріали IV-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації – 2018». р. 96., Херсон (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

12. Buketov, A., Smetankin, S., Sapronov, A., Yurenin, K., Kulinich, V., **Kulinich, A.**, Bezbakh, O., Negrutsa, R.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles. 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies. pp. 74., Ninghai, China, 24–26 October (2018). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

13. Букетов, А.В., **Кулініч, А.Г.**, Негруца, Р.Ю., Амелін, М.Ю., Безбах, О.М.: Вплив модифікатора на фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Матеріали – Всеукраїнської наукової конференції «Сучасні технології обробки матеріалів». р. 28., Миколаїв, 1-2 листопада (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження фізико-механічні властивості епоксидних композитів).

14. **Кулинич, А.**, Гусев, В., Левковский, Р.: Исследование адгезионных свойств модифицированных полимерных композитов. Материалы Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики». pp. 189–190., Караганда, 12–13 июня (2019). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів дослідження адгезійних властивостей модифікованих полімерних композитів).

Апробація матеріалів дисертації

1. VI-а Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 22–24 травня, 2018 р.).
2. Міжнародна науково-технічна конференція до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 22–24 травня, 2018 р.).
3. IV-а Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 12–16 вересня, 2018 р.).
4. 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies (Ninghai, China, 24–26 October, 2018).
5. Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні технології обробки матеріалів» (Миколаїв, 1–2 листопада, 2018 р.).
6. Международная научная конференция, приуроченная к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 12–13 июня, 2019 г.).