

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 В'ЯЧЕСЛАВ ГЕННАДІЙОВИЧ

УДК 629.1

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕМОНТУ І ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ
ДЕТАЛЕЙ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ
275 Транспортні технології (за видами)
Технічні науки (27 - Транспорт)

Подається на здобуття наукового ступеню доктора філософії

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

_____ В.Г. Кулініч

Науковий керівник: Букетов Андрій Вікторович, д.т.н., професор

Науковий керівник: Гусєв Віктор Миколайович, к.т.н., доцент

Херсон – 2021

АНОТАЦІЯ

Кулініч В.Г. «Розробка модифікованих полімерних композитних матеріалів для ремонту і підвищення надійності деталей засобу транспорту».
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 275 – Транспортні технології. Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2021.

Дисертаційна робота призначена для вирішення науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні надійності деталей засобів транспорту за рахунок поліпшення антикорозійних властивостей розроблених полімеркомпозитних покриттів.

Актуальність роботи полягає у перспективі використання полімерних антикорозійних покриттів для відновлення і ремонту засобів транспорту. Полімерні покриття на епоксидній основі виокремлюються рядом переваг, зумовлених наявністю поліпшених фізико-механічних та теплофізичних властивостей. В цьому плані перспективною є їхня фізична і хімічна модифікація та наповнення дисперсними частками, що зумовлює формування матеріалу із поліпшеними властивостями. Відповідно, важливим є дослідження впливу інгредієнтів у комплексі для забезпечення корозійної стійкості захисних покриттів.

Мета роботи - підвищити надійність і ресурс роботи засобів річкового та морського транспорту шляхом підвищення корозійної стійкості захисних покриттів внаслідок встановлення закономірностей формування їх структури і властивостей.

У вступі проаналізовано сучасний стан проблеми, проведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, виведено мету та завдання досліджень, наведено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено загальному огляду існуючих полімерних

композитних матеріалів, використання яких сфокусовано для ремонту та підвищення надійності деталей транспорту. Розглянуто структуру і властивості полімерних композитних матеріалів, механізми зшивання твердників, види полімеризації. Наведено ряд переваг при використанні епоксикомпозитних матеріалів у якості захисних покриттів. Обґрунтовано доцільність використання вторинних ресурсів в якості наповнювача, який разом з модифікаторами прогнозовано має поліпшити необхідні властивості сформованих полімерних композитних матеріалів.

У другому розділі проведено обґрунтування вибору компонентів зв'язувача, модифікаторів та наповнювача для формування композитних матеріалів із поліпшеними когезійними та антикорозійними властивостями. Наведено широкорозповсюджені матеріали і методики дослідження адгезійних (адгезійна міцність при відриві та при зсуві), фізико-механічних (модуль пружності при згинанні, руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування, диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз, енергія активації) властивостей, корозійної стійкості. Показано методом математичного планування оптимізацію складу модифікаторів і наповнювача для формування композитних матеріалів із поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

В третьому розділі проведено аналіз впливу модифікаторів на формування композитних матеріалів із поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Встановлено, що оптимальна концентрація модифікатору 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметану складає $q = 0,25$ мас.ч. Для модифікатору 4,4-діамінодіфенілметану оптимальна концентрація складає - $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. Показано кореляцію напруженого стану, поверхні та ліній сколювання із показниками теплофізичних властивостей.

У четвертому розділі проведено аналіз впливу обробки ультразвуком композицій, наповнених полістиролом «Оазис», на формування матеріалів із

поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями. Доведено, що оптимальний вміст для формування композитних матеріалів із поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями незалежно від засобу обробки складає - $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. Показано кореляцію характеру зміни поверхні та ліній сколювання із показниками ударної в'язкості матеріалів. Доведено наявність позитивного впливу обробки ультразвуком для формування епоксикомпозитів із поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

У п'ятому розділі оптимізовано комплексний вміст модифікатора і наповнювача для подальшого формування композитів із поліпшеними руйнівними напруженнями при згинанні, теплостійкістю і корозійною стійкістю. Вміст модифікаторів і наповнювача в епоксидному зв'язувачі оптимізовано за допомогою математичного планування експерименту із використаннями ортогонального центрального композиційного планування із оптимальним співвідношенням модифікатору 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметану і наповнювача полістирол «Оазис». Встановлено оптимальний вміст - $q = 0,25$ мас.ч. для модифікатора і $q = 0,06$ мас.ч. для наповнювача відповідно. Це забезпечує формування композитного матеріалу із поліпшеними фізико-механічними і антикорозійними властивостями. Визначено показники фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні - $\sigma_{32} = 110,6$ МПа, модуль пружності - $E = 2,3$ ГПа, а також суттєве поліпшення показників корозійної стійкості порівняно із немодифікованою матрицею. У разі використання модифікатора 4,4-діамінодіфенілметану з оптимальним співвідношенням - $q = 1,00$ мас.ч. для модифікатора, а також для наповнювача - $q = 0,06$ мас.ч., надає можливість формування полімерного композиту із оптимальними показниками теплостійкості $T = 355$ К. Спираючись на отримані дані, розроблено нові полімерні композитні матеріали та захисні покриття на їх основі для ремонту і підвищення надійності деталей транспорту.

Розроблені епоксикомпозитні матеріали та покриття на їх основі

впроваджено на підприємстві «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв, Україна). Крім того, результати дослідження використовували у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії.

Ключові слова: композитний матеріал, модифікатор, наповнювач, полістирол «Оазис», твердник, адгезійна міцність, когезійна міцність, корозійна тривкість, 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан, 4,4 - діамінодифенілметан.

ABSTRACT

Kulinich V.G. "Development of modified polymer composite materials for repair and increasing the reliability of vehicle parts." - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the technical sciences' candidate on a specialty 275 - Transport technologies. The dissertation was completed at the Kherson State Maritime Academy, Kherson. Filed for defense at the Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2020.

The dissertation is designed for solving a scientific and technical problem, regarding creation of new modified and filled with dispersed particles of protective coatings with improved anti-corrosion properties for repairing and increasing the reliability of vehicles, as well as establishing patterns of physical mechanical and thermophysical properties with materials governing the predicted introduction into the binder of additives at the optimal content.

The work's relevance lies in the widespread usage of polymer coatings in various industries, including transport to increase the durability of metal parts through improved corrosion protection. Epoxy-based polymer coatings are distinguished by a number of advantages due to the presence of improved physical, mechanical and thermophysical properties. According to this background, their physical and chemical modification and filling with dispersed particles is promising, due to arranging the formation of a material with improved properties. Accordingly, it is important to study the complex effect of the ingredients in the complex for ensuring of the corrosion resistance's presence for protective coatings.

The purpose of the work is to establish the critical content of modifiers and filler on the properties of the formed composite materials and to issue recommendations for the creation on their basis of coatings with improved anti-corrosion properties to increase the reliability of vehicle parts.

In the introduction the following aspects were performed: the analyzing of the current problem's state, the relevance of the dissertation's topic, the research's

purpose and objectives were derived, the scientific novelty and practical significance of results were provided.

The first section is devoted to a general overview of existing polymer composite materials, the usage of which is focused on repairing and improving the reliability of vehicle parts. The structure and properties of polymeric composite materials, mechanisms of hardeners crosslinks, the types of polymerization are considered. The number of advantages during usage of epoxy composite materials as protective coatings was demonstrated. The expediency of the secondary resources' usage as a filler together with modifiers, was predicted to improve the required properties of the formed polymeric composite materials, is substantiated.

The second section substantiates the choice of binder components, modifiers and fillers for the formation of composite materials with improved cohesion and anti-corrosion properties. Widespread materials and methods of research of adhesive (adhesive strength at shear and at shift), physical and mechanical (modulus of elasticity, breaking stress at bending, impact strength, residual stresses), thermal physical, (thermal coefficient of linear expansion, heat resistance, glass transition temperature, differential thermal and thermogravimetric analysis) properties, corrosion resistance. The content of modifiers and fillers for composite materials with improved performance characteristics was optimized by the method of mathematical planning.

The third section demonstrates the optimization of modifier's content for improving the adhesion, physical mechanical and thermal physical properties. It was established, that the optimal concentration of modifier 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane is $q = 0,25$ wt.%. For the modifier of 4,4 - diaminodiphenylmethane, the optimal concentration is in the range $q = 0,50 \dots 1,00$ wt.%. The correlation of the stress state, surface and chipping lines with the indicators of thermophysical properties was shown.

In the fourth section the analysis of the composition's ultrasonic's influence on the adhesive and cohesive properties of the filled materials is carried out. It is proved that the optimal content for the formation of composite materials with

improved adhesion and cohesion properties, regardless of the means of processing is the range $q = 0,06 \dots 0,08$ wt.%. The surface and chipping lines' nature's alteration's correlation with the indicators of impact strength was shown. The presence of an ultrasonic treatment's positive effect for the formation of epoxy composites with improved physical, mechanical and thermal physical properties was proved.

The fifth section presents the research results of elasticity's modulus, breaking stresses in bending, heat resistance and corrosion resistance of the developed polymeric composite materials, the feasibility of introduction into industry was substantiated. The composition of the modifiers and filler in the epoxy binder was optimized by mathematical planning using orthogonal central compositional planning of the experiment. The optimal ratio rating of the modifier 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane and polystyrene filler "Oasis" is $q = 0,25$ wt.% for the modifier and $q = 0,06$ wt.% for the filler, respectively. It arranges forming of composite material with improved physical mechanical and anticorrosion properties. An indicators of physical and mechanical properties were determined: breaking stress at bending $\sigma_{br} = 110,6$ MPa, modulus of elasticity $E = 2,3$ HPa, as well as a significant improvement in corrosion resistance compared with the unmodified matrix. In case of the modifier 4,4-diaminodiphenylmethane's usage, the optimal ratio is $q = 1,00$ wt.% for the modifier and $q = 0,06$ wt.% for the filler, which allows the formation of a polymer composite with optimal heat resistance $T = 354,9$ K. Basing on the obtained data, new polymer composite materials and protective coatings based on them have been developed for further repairing and increasing the reliability of transport parts.

Developed epoxy-composite materials and coatings based on them are implemented at the enterprise "Intelligent Marine Technologies" (Mykolaiv, Ukraine). In addition, the results of the study were used in the educational process in the preparation of graduate students of the Kherson State Maritime Academy.

Key words: composite material, modifier, filler, hardener, adhesion strength, cohesion strength, corrosion resistance, 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane, 4,4-diaminodiphenylmethane.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Кулініч В.Г.** Адгезійні та фізико-механічні властивості наповнених полістиролом «Оазис» полімерних композитних матеріалів для транспортної техніки. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №2 (23) с. 80-91, (2020) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень, аналізу отриманих даних).

2. Житник Д.В., Гусєв В.М., Букетов А.В., **Кулініч В.Г.**, Яцюк В.М. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №1 (24) с. 69-80, (2021) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).

3. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.О., Андрійчук, В.А., Алексєнко, В.Л.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. с. 69–74, (2017) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

4. **Кулініч, В.Г.:** Адгезійні властивості модифікованої 4,4- діамінодифенілметаном епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 118–123, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

5. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.А., Букетова, Н.М., Яцюк, В.М.: Вплив модифікаторів $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ та $C_{13}H_{14}N_2$ на механічні властивості епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 37–45, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. 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.* **11**, с. 113-127, (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

2. Saprionov, O., Buketov, A., Saprionova, 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 с. 81-91, (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (https://doi.org/10.4271/05-13-01-0006)*. (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів)

3. Buketov, A.V., **Kulinich, V.G.**, Smetankin, S.A., Yatsuk, V.M., Yakushchenko, S.V.: Processes of dynamic thermal destruction of composite epoxy materials as a function of 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane content. *Compos. Mech. Comput. Appl.* **11**, с. 77-98 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

Патенти на корисну модель

1. Пристрій для випробування конструкційних матеріалів на розтяг: 141344 Україна : МПК G01N 3/08 (2006.01) G01N 3/10 (2006.01) G01N 3/32 (2006.01). № и 2019 07669 ; заявл. 08.07.2019 ; опубл. 10.04.2020, Бюл.№ 7.

(Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

2. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146776 Україна : МПК С09D 163/00. № u 2020 06157 ; заявл. 23.09.2020 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

3. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками : пат. 146929 Україна : МПК (2006): С08L 63/00. № u 2020 06158 ; заявл. 31.03.2021 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

4. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146930 Україна : МПК С08L 63/00. № u2020 06159 ; заявл. 17.03.2021 ; опубл. 31.03.2021, бюл. № 13/2021. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

5. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147125 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06818 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 14.04.2021, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

6. Спосіб виконання модифікованого епоксидного композитного покриття з наповнювачем : пат. 147384 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06819 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 05.05.2021, бюл. № 18. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

7. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147224 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 07236 ; заявл. 12.11.2021 ; опубл. 21.04.2021, бюл. № 16. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

8. Спосіб отримання модифікованого епоксидного в'язучого з підвищеною адгезійною міцністю : пат. 147537 Україна : МПК (2006) C08L 63/00. № u 2020 07235; заявл. 12.11.2020 ; опубл. 19.05.2021, бюл. № 20. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

9. Спосіб виконання композиції з підвищеними теплофізичними і фізико-механічними характеристиками : пат. 148025 Україна : МПК (2021.01) C08L 63/00 C09D 163/00 C09D 4/00. № u 2020 06820; заявл. 23.10.2020 ; опубл. 30.06.2021, бюл. № 26. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

Тези наукових доповідей:

1. Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. ТМІЕТ – 2017, с. 129–130, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

2. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Сметанкин, С., Андрейчук, В.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на физико-механические свойства эпоксидной матрицы. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 171–174, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

3. Букетов, А., Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В., Степанчиков, Д.: Влияние технологии формирования на адгезионные свойства модифицированной эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 174–178., Николаев (2017). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

4. Букетов, А., Сметанкин, С., Амелин, М., **Кулинич, В.**, Маляренко, О.: Влияние концентрации модификатора на адгезионные

свойства эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» с. 276–277 (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

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. In: International conference : advanced materials and technologies., Ninghai, China (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

6. Букетов А., Сметанкин С., Сапронов А., Юренин К., **Кулинич В.**, Кулинич А., Безбах О., Негруца Р., Букетов А.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонбис(4,1-фенилен)бис(n,n – диэтилдитиокарбаматом). «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»: тези доп. (ХНТУ) [Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції], с. 96-97, Херсон (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту)

7. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Антонио, Б.: Физико-механические свойства модифицированной 4,4-диаминодифенилметаном эпоксидной матрицы. «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики». , Караганда, Казахстан, с. 178-179 (2019). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень).

8. Алексенко, В., Букетов А., **Кулініч, В.**, Сметанкін, С., Соценко, В., Юренин, К.: Вплив бетону на роботу розтягнутої арматури при загальному згині композитного дока. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 50-51 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень)

9. **Кулініч, В.**, Селіфонова В.: Вплив 4,4-діамінодифенілметану на теплофізичні властивості епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх

технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 77-78 (2020).

(Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень)

10. **Кулініч, В.:** Теплофізичні властивості модифікованої 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметаном епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу», Херсон с. 300-301 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

Монографія:

1. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Юренін К.Ю., **Кулініч В.Г.**, Якущенко С.В., Яцюк В.М.: Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів. Монографія. Херсон, ХДМА (2021). С. 126 (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).

ЗМІСТ

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1 ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ	25
1.1 Загальний огляд структури і властивостей полімерів	26
1.2 Використання епоксикомпозитів для підвищення надійності деталей транспорту.....	34
1.3 Висновки та постановка завдань дослідження.....	47
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	50
2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів	50
2.2. Методи дослідження полімерних КМ.....	55
2.2.1. Дослідження адгезійної міцності.....	56
2.2.2. Дослідження залишкових напружень.:	57
2.2.3. Методи фізико-механічних досліджень.....	58
2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей.....	58
2.2.5. Дослідження корозійної стійкості.	59
2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.....	60
2.3 Оптимізація складу композитів методом математичного планування експерименту	61
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ	65
3.1.1 Дослідження впливу 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту.....	66
3.1.2 Дослідження впливу 4,4'-діамінодифенілметану на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту.....	70
3.2 Фізико-механічні властивості модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном та 4,4'-діамінодифенілметаном епоксидної матриці.....	73

3.3. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметаном та 4,4'-діамінодіфенілметаном епоксидної матриці	80
3.3.1. Дослідження теплофізичних властивостей епоксидного олігомеру ЕД-20, модифікованого 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметаном.....	80
3.3.2. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованої 4,4'-діамінодіфенілметаном епоксидної матриці	99
3.3.3. Дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметаном та 4,4'-діамінодіфенілметаном епоксидної матриці	117
3.4. Висновки	133
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ПОЛІСТИРОЛУ «ОАЗИС» НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	135
4.1.1 Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей наповнених полістиролом «Оазис» епоксидних композитів.....	135
4.1.2 Вплив ультразвукової обробки на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидної матриці, наповненої полістиролом «Оазис»	145
4.2. Вплив наповнювача на теплофізичні властивості епоксидних композитів для ремонту суден.....	153
4.2.1. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених полістиролом «Оазис»	153
4.2.2. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених полістиролом «Оазис» та оброблених ультразвуком.....	163
4.2.3. Порівняння показників енергії активації наповненої полістиролом «Оазис» епоксидної матриці залежно від засобу формування КМ	173
4.3. Висновки	186
РОЗДІЛ 5 СКЛАД І ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ.....	189

5.1. Оптимізація складу матриці при розробці захисних полімерних композитних покриттів.....	189
5.2. Оптимізація інгредієнтів при формуванні матеріалів методом математичного планування експерименту	200
5.3. Корозійна стійкість епоксикомполімерів у агресивних середовищах	216
5.4. Склад, технологія формування та впровадження захисних покриттів...	218
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ	225
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	228
ДОДАТКИ.....	245

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
УЗО	ультразвукова обробка
ДТА	диференціально-термічний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
T	теплостійкість (за Мартенсом)
Δl	усадка
ТКЛР, α	термічний коефіцієнт лінійного розширення
T_c	температура склування
T_n	початкова температура екзоэффекту
T_k	кінцева температура екзоэффекту
σ_a	адгезійна міцність при відриві
τ	адгезійна міцність при зсуві
σ_z	залишкові напруження
E	модуль пружності при згинанні
σ_{z2}	руйнівні напруження при згинанні
W	ударна в'язкість
E_a	енергія активації

ВСТУП

Актуальність теми. Засоби річкового та морського транспорту постійно експлуатують у агресивних середовищах, що призводить до виникнення корозії у деталях. Це супроводжується значними економічними витратами. Використання модифікованих полімерних композитів на епоксидній основі для ремонту і підвищення надійності деталей засобів транспорту займає важливе місце серед шляхів вирішення даної проблеми. Композитні матеріали широко застосовують у промисловості для захисту металевих деталей від впливу корозії, що забезпечує суттєве збільшення їхньої довговічності. Антикоровісні характеристики адгезивів визначаються показниками фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Підвищені когезійні властивості матеріалів забезпечують сповільнення проникання агресивних рідин, що, в свою чергу, приводить до підвищення надійності деталей транспорту.

Згідно з роботами авторів наукових шкіл під керівництвом П.Д. Стухляка, Ю.С. Ліпатова, В.А. Белого, Є. Накамури, Г. Шарпа та інших відомо, що покращення властивостей матеріалів на основі епоксидних олігомерів забезпечується шляхом введення у зв'язувач модифікаторів, пластифікаторів і наповнювачів. Це забезпечує поліпшення властивостей сформованих матеріалів і підвищення економічності завдяки ресурсозбереженню деталей засобів транспорту. Через наявність підвищених адгезійних та когезійних властивостей розроблених матеріалів передбачено надійність їх застосування при експлуатації транспорту у таких середовищах, де передбачають динамічні навантаження і підвищена температура.

Перспективним в даному плані є використання активних до міжфазної взаємодії модифікаторів і наповнювачів, які мають забезпечити формування матеріалів із необхідними характеристиками. Важливим є проведення експериментальних досліджень для визначення впливу інгредієнтів у комплексі з метою визначення критичного вмісту модифікатора і

наповнювача, за допомогою яких формують захисні покриття із оптимальними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем:

Надбання основних наукових результатів проведено під час виконання планових науково-дослідницьких робіт у Херсонській державній морській академії, які є складовою дослідження таких держбюджетних тем, як «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Дослідження і розробка нових матеріалів і технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д/р 0117U000443), а також науково-технічної розробки «Розробка епоксидних нанокompозитів для збільшення ресурсу роботи засобів морського, річкового транспорту і військової техніки» (№ д/р 0120U101567). Участь автора дисертації у вказаних темах була у якості виконавця.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - підвищити надійність і ресурс роботи засобів річкового та морського транспорту шляхом підвищення корозійної стійкості захисних покриттів внаслідок встановлення закономірностей формування їх структури і властивостей.

Для досягнення мети було необхідно вирішення наступних наукових і практичних завдань:

1. Аналіз умов експлуатації засобів транспорту та збільшення міжремонтного ресурсу за рахунок використання полімерних композитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі із підвищеною корозійною стійкістю.
2. Забезпечити підвищення ресурсу та експлуатаційних характеристик деталей транспорту шляхом встановлення закономірностей впливу модифікаторів 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметану, 4,4-діамінодифенілметану і наповнювача полістирол «Оазис» на

властивості та структуру захисних покриттів антикорозійного призначення.

3. Оптимізувати вміст компонентів при формуванні захисних покриттів для підвищення ресурсу деталей засобів транспорту за допомогою розробленої математичної моделі.
4. Розробити рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу роботи засобів транспорту із полімеркомпозитними покриттями антикорозійного призначення.

Об'єкт дослідження - закономірності процесів формування модифікованих композитних матеріалів для ремонту і підвищення надійності деталей засобів транспорту.

Предмет дослідження - показники, що забезпечують підвищення надійності деталей засобів транспорту із захисним антикорозійним покриттям, які містять модифікатори і наповнювач.

Методи дослідження. Застосовано сучасні методики спектральних вимірювань (ІЧ-спектрофотометр «IRAffinity-1»), дослідження характеру міжфазової взаємодії методом скануючої електронної мікроскопії (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels)); відомі методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних властивостей композитів, енергії активації термічної деструкції. Для оптимізації концентрації модифікаторів і вмісту наповнювачів застосовано методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше досягнуто синергетичний ефект у поліпшенні антикорозійних властивостей захисних покриттів і збільшено міжремонтний ресурс деталей транспорту в результаті вдосконалення методу формування матеріалів на деталі устаткування, який відрізняється від існуючих можливістю контролю і регулювання процесів взаємодії компонентів епоксидного полімеру.

2. Встановлено закономірності підвищення міжремонтного ресурсу і корозійної стійкості деталей засобів транспорту залежно від способу формування захисних антикорозійних покриттів, а також розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів, де основними критеріями оптимізації є руйнівні напруження при згинанні та теплостійкість.

3. Підвищено корозійну стійкість деталей засобів водного транспорту за рахунок раціонального поєднання комплексу добавок різної фізичної природи, що досягнуто оптимізацією вмісту компонентів, які застосовують для формування захисних покриттів, а це, в свою чергу, забезпечує збільшення міжремонтного ресурсу устаткування.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Проведено розробку модифікованої епоксидної матриці із поліпшеними у комплексі фізико-механічними та теплофізичними властивостями, використання якої є доцільним у якості зв'язувача для захисних покриттів для підвищення надійності деталей засобів транспорту.

2. Запропоновано новий композитний матеріал для підвищення корозійної тривкості захисних покриттів, які характеризуються підвищеними показниками у порівнянні із відомими аналогами. Ефективність підтверджено відповідними актами впровадження із метою поліпшення експлуатаційних характеристик захисних покриттів для засобів транспорту.

3. Розроблені полімерні композитні матеріали впроваджено на підприємстві ПП «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв), що дозволило підвищити показники руйнівних напружень при згинанні у 2,0...3,3 рази та корозійної стійкості до 1,6% порівняно із традиційними матеріалами. Додаткове впровадження результатів роботи зроблено при підготовці студентів і аспірантів Херсонської державної морської академії.

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі наведено результати наукових досліджень, отримані особисто автором. Здобувачем

одержано результати експериментальних досліджень, проведено обґрунтування механізму перебігу фізико-механічних процесів при структуроутворенні композитів за наявності наповнювача. Запропоновано об'єкти, методи дослідження і основні напрямки практичного впровадження розробок із дисертаційної роботи. Автором виготовлено експериментальні зразки для подальшого дослідження властивостей полімерних композитних матеріалів, проведено узагальнення і описання отриманих результатів. Постановка мети, завдань дослідження та обговорення результатів експериментів та висновків виконано дисертантом у співпраці із науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2017), Міжнародній науково-технічній конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон, 2017), X Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсон, 2018), IV-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018), 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies (Ninghai, 2018), Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 г.), Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України» (Тернопіль, 2020 р.), VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (Херсон, 2020).

Публікації. Відповідно до виконаних досліджень, опубліковано 28 наукових праць, з яких: 8 статей у фахових виданнях, з яких 3 включені до міжнародних баз даних Scopus та Web of Science, 10 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозіумах та одна монографія. За

матеріалами дисертаційної роботи отримано 9 патентів України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота виконана на 162 сторінках машинописного тексту, включає 67 рисунків, 54 таблиці, список використаних джерел із 171 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації – 253 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

В сучасності використання епоксидних смол широко розповсюджено при виробництві полімерних композитних матеріалів (КМ) для підвищення надійності деталей засобів транспорту. Серед них окремо виділяють КМ на основі епоксидних діанових олігомерів [1–8], які широко використовують у вигляді покриттів для ремонту та захисту від корозії металевих, бетонних, сталобетонних та інших конструкцій, а також засобів морського і річкового транспорту. Полімерні композити поступово витісняють традиційні через унікальне поєднання комплексу експлуатаційних характеристик, таких як поліпшені адгезійні та когезійні властивості, підвищена теплостійкість, зносостійкість та тривкість до впливу агресивних середовищ. Суттєвою перевагою використання епоксидних діанових олігомерів в якості основи є можливість регулювання структури полімеру, що забезпечує поліпшення експлуатаційних характеристик сформованих композитів. Отримання матеріалів із необхідним комплексом експлуатаційних характеристик можливо досягти шляхом введення у епоксидні композити модифікаторів, наповнювачів та пластифікаторів, що надає можливість регулювання складу та властивостей епоксикомпозитів [8–11]. Використання деталей транспорту передбачає опір комплексу зовнішніх впливів – зміні температурних умов, впливу агресивних середовищ, критичним динамічним і статичним навантаженням, що призводить до поступового зниження показників властивостей матеріалів із подальшим їх руйнуванням. Полімерні КМ мають ряд таких недоліків, як крихкість, наявність залишкових напружень і деформацій, в деяких випадках недостатній рівень опору корозії. Усунення зазначених недоліків проводять шляхом застосування фізико-хімічної модифікації зв'язувачів, оптимізація технологічного процесу формування (термообробка, режими нанесення, тощо) [12–15]. На наш погляд, використання даних методів для створення захисних покриттів із високими

експлуатаційними характеристиками має підвищити надійність засобів транспорту. Згідно з ГОСТ 27.002-2015 термін надійність – це властивість об’єкту впродовж певного часу зберігати здатність виконання певних функцій в заданих режимах і умовах експлуатації, технічного обслуговування, зберігання і транспортування. Це є комплексною властивістю, яка, в залежності від призначення об’єкту може включати в себе безвідмовність, ремонтоздатність, відновлюваність, довговічність, можливість зберігання, готовність, або певні поєднання цих властивостей.

1.1 Загальний огляд структури і властивостей полімерів

Полімери – це високомолекулярні сполуки, склад молекул яких є великою кількістю атомних утворень, поєднаних хімічними зв’язками у довгі ланцюги [16–18]. В залежності від складу, полімери розділяють на органічні, неорганічні і елементоорганічні. Неорганічні полімери – це полімери без атомів вуглецю у хімічному складі. Елементоорганічні полімери є сполуками, в яких присутні атоми вуглецю у ланцюгах, або приєднаних до ланцюгів. До органічних полімерів відносять з’єднання, склад яких включає атоми вуглецю, водню, кисню, азоту, сіри та галогенів, навіть у тому випадку, якщо кисень, азот, або сірка входять у склад головного ланцюгу. Крім того, у них можуть входити інші елементи, якщо їхні атоми не утворюють головний ланцюг і не поєднані безпосередньо до атомів вуглецю. До органічних полімерів відносяться епоксидні полімери, полістирол, полікарбонати та ін. Вихідну речовину, з якої формується полімер, називають мономером [19]. Полімери формують внаслідок хімічної реакції між молекулами мономерів або інших речовин. Внаслідок вступання мономерів у відповідну хімічну реакцію відбувається формування мономерних ланок із подальшою взаємодією, що приводить до утворення полімерного ланцюгу, який називають макромолекулою. Олігомер – це комплекс невеликого числа мономерних субодиниць. За молекулярною масою і розміром молекул олігомери займають

проміжне місце між мономерами і полімерами. Їхні фізичні та хімічні властивості суттєво залежать від впливу кінцевих груп.

Залежно від природи міжмолекулярних з'єднань мономерів у макромолекулі розрізняють три типи будови полімерів – лінійна, сітчаста та розгалужена. Епоксидні полімери відносяться до сітчастих полімерів, які складаються з довгих молекулярних ланцюгів, з'єднаних між собою поперечними хімічними зв'язками [20, 21]. При формуванні полімерів із сітчастою структурою передбачається утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами, що зумовлено реакцією зшивання (структурування). Зазвичай, реакцію зшивання при отриманні сітчастих полімерів називають затвердінням [22–24]. До термореактивних полімерів, або реактопластів, до яких відносять епоксидні полімери, у структурі яких після тверднення формується просторова сітка. Дана сітка накладає обмеження для взаємного переміщення макромолекул, що блокує розм'якшення епоксидних полімерів при нагріванні. Відповідно, перехід в твердого в пластичний стан не відбувається. Навпаки, полімери, у яких відбувається перехід з твердого в пластичний стан, або розм'якшування при нагріванні, називають термопластичними, або термопластами.

Відмітимо, що епоксидні полімери відносяться до класу аморфних, тобто можуть знаходитись у різних фізичних станах [25]: одному кристалічному і трьох аморфних (високоеластичному, в'язкотекучому і склоподібному). У високоеластичному стані у полімерів наявні значні пружні деформації. У в'язкотекучому стані під впливом механічних навантажень відбувається розвиток незворотніх деформацій. У склоподібному стані структура полімеру залишається твердою. Зміну стану полімера із високоеластичного або в'язкотекучого у склоподібний називають склуванням і характеризується температурою склування полімеру T_c . Полімери, які характеризуються високою температурою переходу із склоподібного у високоеластичний стан називаються пластмасами, із низькою – еластомерами.

Однією із важливих експлуатаційних характеристик є температура склування, оскільки нею характеризується верхня межа теплостійкості.

В більшості випадків при перетворенні епоксидних смол у сітчастий полімер сформований КМ отримує ряд технічно важливих властивостей. Хімічна природа і склад молекул твердників є суттєвою складовою впливу не тільки на технологічні властивості вихідних композицій, а й на експлуатаційні характеристики полімерів. Затвердження епоксидних смол може відбуватись лише в результаті взаємодії з речовинами кислотного або лужного характеру. В першому випадку це кислоти Льюїса, ангідриди кислот, феноли, в другому – основи Льюїса, аміни та амідни. У різних галузях техніки широко приміняють аліфатичні поліаміни, такі як диетилтриамін (ДЕТА), триетілететрамін (ТЕТА), їхні суміші – поліетиленполіаміни (ПЕПА) та інші. Широке застосування даних твердників зумовлено високим рівнем їх сумісності із епоксидними смолами. Полімери із заданим спектром властивостей можливо отримати в залежності від типу і функціональності твердника [26, 27] Слід зазначити, що залежно від типу зшиваючого агента хімічна реакція може відбуватись за кімнатної температури, або ж необхідно нагрівати композицію [28–30]. Аліциклічні поліаміни менш розповсюджені у виробництві і використовуються для отримання шарових пластиків, красок без органічних розчинників і ливарних виробів.

Ароматичні поліаміни використовують при необхідності армування пластиків, високоміцних клеїв-припоїв, ливарних складів і прес-порошків [10]. При формуванні КМ, де відбувається реакція епоксидних смол із аліфатичними амінами, спостерігають супроводжуюче виділення тепла, при якому температура смоли при зшиванні може перевищити 200 °С. Це може призвести до швидкого розтріскування виробів, що спричинено деструкцією полімеру та виникненням великих залишкових напружень після охолодження. Як наслідок, проводять зшивання епоксикомпозитів у тонких шарах для оптимізації тепловідводу [31].

При затвердженні амінами у епоксидних смол формується щільна мікрогетерогенна надмолекулярна глобулярна структура [31, 32]. Розмір глобул збільшується відповідно зростанню температури. При зменшенні розміру глобул відбувається зменшення густини композицій [32, 33]. Зміна розміру зумовлена складом композиції, умовами зшивання, кількості та активності наповнювача. Міжглобулярний простір епоксидних смол заповнено аморфним полімером із зниженою щільністю. Рухливість сегментів ланцюгів між зв'язками відзначається наявністю незначної кількості фізичних та хімічних зв'язків на одиницю об'єму у епоксидних смол в твердому стані. Зазвичай, цим характеризуються матеріали із зниженою крихкістю і поліпшеними показниками межі міцності при згинанні у порівнянні із формальдегідними смолами [34, 35]. Полімеризація епоксидних олігомерів із твердниками, що містять ароматичні цикли дозволяє отримати матеріали із поліпшеною теплостійкістю. Затвердження проводять при підвищених температурах, тому у кінцевих продуктів отримано високі показники температури склування. Крім того, сформовані композиції виокремлюються високою межею міцності при стисненні, а також підвищеним модулем пружності і стійкістю до дії агресивних середовищ. Позаяк, процес виготовлення КМ є ускладненим через необхідність зшивання за підвищених температур, оскільки процес полімеризації при кімнатній температурі займає 72 год. При цьому у кінцевих продуктів присутні надзвичайна крихкість і низька температура розм'якшення. В основному у промисловості використовують твердники холодного затверджування на основі амінів [36–38].

Епоксидні діанові олігомери займають особливе місце відомих реактопластів. Застосування полімерів на епоксидній основі широко розповсюджено у вигляді захисних покриттів, компаундів і клеїв. Дані матеріали виокремлюються широким комплексом фізико-механічних, теплофізичних і реологічних властивостей [6, 22, 25, 39, 40]. Крім того, у КМ

на основі епоксидних смол існує ряд переваг порівняно із іншими матеріалами [41]:

- відносно висока ударна в'язкість (до 4,5 кДж/м²);
- порівняно висока теплостійкість (до 130 °С);
- незначна лінійна усадка (0,05 %);
- відносно малий коефіцієнт дифузії агресивних середовищ (10^{-11} м²/с).

Попередньо встановлено [42–44], що КМ на основі епоксидної смоли характеризуються підвищеною механічною міцністю, високою стійкістю до ударних навантажень та поліпшеними теплофізичними властивостями. Олігомери із великою молекулярною масою (> 600) використовують у виробництві для виготовлення емалей, лаків та шпаклівок, а смоли із меншою молекулярною масою (низькою) застосовують для клеїв і зв'язувачів у композитних матеріалах. В разі виникнення необхідності підвищення еластичності матеріалів у епоксидний олігомер вводять полісульфідні каучуки або низькомолекулярні і полісульфідні смоли.

Загальновідомо, що 95% виробництва епоксидних смол складають епоксидіанові смоли. У них наявні підвищена стійкість до температурних навантажень, поліпшена міцність при згинанні і висока хімічна стійкість поряд із відносно низькою проникністю композитних покриттів, що забезпечує можливість їх експлуатації у агресивних середовищах [45–47].

Епоксидні олігомери класифікують відповідно до хімічної будови, за типом епоксидних груп:

- епоксидна група, пов'язана із аліфатичним ланцюгом п'яти або шестичленним циклом;
- епоксидна група у складі аліфатичного ланцюга;
- епоксидна група із змішаною функціональністю (включає в себе ряд епоксидних груп із різною реакційною здатністю).

Крім того, відомі класифікації епоксидних олігомерів за наступними параметрами [4, 48, 49]:

- за фізичним станом: рідкі ($M < 800$), тверді ($M > 800$);
- за функціональністю: полі- і біфункціональні;
- за молекулярною масою: низькомолекулярні ($M < 900$), середньо-молекулярні ($M = 900 \dots 2000$), високомолекулярні ($M = 2000 \dots 4300$).

Різна довжина макромолекул у складі практично кожного синтетичного полімеру зумовлена випадковим характером їх утворення, модифікації і деструкції. Відповідно, молекулярна маса полімеру є середньою статистичною величиною. Дану величину визначають способом усереднення і видом молекулярно-масового розподілу. Масово-молекулярний розподіл є співвідношенням кількостей макромолекул різної молекулярної маси в полімері [4]. В результаті реакції тверднення (при перетворенні в сітчастий полімер) епоксидні смоли набувають технічно важливі властивості. Хімічна реакція твердників відбувається внаслідок реакцій епоксидних або гідроксильних груп [50–53].

За механізмом зшивання твердники розділяються на дві групи [54, 55]:

- твердники поліконденсаційної дії (проводиться зшивання агентів, які вступають у реакцію поліконденсації із епоксидним олігомером)
- твердники каталітичної (полімеризаційної) дії – каталізатори, які викликають полімеризацію епоксидних груп.

Поліконденсація – це процес з'єднання кількох молекул однакової або різної будови, при якій виділяються найпростіші низькомолекулярні сполуки (вода, аміак, інші). Даний процес зумовлює формування макромолекул внаслідок хімічної взаємодії функціональних груп, що знаходяться в молекулах вихідних речовин. Відмітимо, що необхідною складовою для протікання реакції поліконденсації в молекулах вихідних мономерів є вміст мінімум двох функціональних груп (NH_2 , OH , COOH , та ін.). В залежності від функціональності вихідних з'єднань, отримують різні властивості і будову сформованих полімерів. У разі поліконденсації біфункціональних з'єднань формуються лінійні або циклічні високомолекулярні полімери, три- і тетрафункціональних з'єднань утворюються полімери просторової будови,

банатофункціональних з'єднань – низькомолекулярні продукти. Реакція поліконденсації виокремлюється широким спектром її проведення – в розчині, емульсії, розплаві, суспензії, в твердій фазі і на межі поділу фаз [4, 55].

Полімеризація є реакцією з'єднання кількох молекул (мономерів), при якій відсутнє виділення побічних продуктів. Умовою проведення полімеризації є наявність кратних зв'язків або циклічних груп у молекулах мономерів. Макромолекули утворюються за умови поєднання між собою вільних валентностей, виникаючих внаслідок наявності розкриття циклу (або за рахунок вказаних вище зв'язків).

Полімеризація ділиться на два основні типи - ланцюгова і ступінчаста [4, 17, 56]. Ланцюгова полімеризація характеризується наступними стадіями [4]:

- ініціювання молекул мономеру
- ріст ланцюга
- передача ланцюга
- обрив ланцюга

В залежності від типу активного центру у реакціях ланцюгової полімеризації (радикал або іон) полімеризація ділиться на іонну та радикальну. В свою чергу, іонна полімеризація (в залежності від заряду іона) ділиться на аніонну і катіонну. Суттєвою складовою умови існування іонної полімеризації є необхідність наявності каталізаторів. При аніонній полімеризації каталізаторами є донори електронів, при катіонній мономер є донором електронів, а сполуки-акцептори електронів є каталізаторами.

Для процесу радикальної полімеризації необхідною є наявність збудника реакції, яким виступає вільний радикал – мономер, який містить неспарені електрони. Для вільного радикалу при процесу перетворені мономеру виникає необхідність у витратах енергії. Виконання даної умови здійснимо під впливом тепла, світла, іонізуючого випромінювання, а також при введенні в систему ззовні вільних радикалів або ініціаторів – речовин, які легко розпадаються на вільні радикали. В залежності від способу формування

вільних радикалів, полімеризація буває фотохімічна, термічна, радіаційна, а також полімеризація під впливом хімічних ініціаторів.

Ступінчаста полімеризація є реакцією кількох молекул, що виникає внаслідок поступового приєднання молекул мономеру за рахунок реакції міжкінцевими групами. В процесі ступінчастої полімеризації внаслідок переходу рухомого атома між молекулами відбувається збільшення молекулярної маси ланцюгів полімеру від низької до високої. Передбачено використання ряду засобів реакції полімеризації у промислових умовах, таких як [56]:

- полімеризація в розчині;
- полімеризація в твердій фазі;
- полімеризація в газовій фазі;
- блокова полімеризація
- інші види.

Вихідний олігомер є полярною речовиною і тому характеризується наявністю асоціатів. Асоціати – це впорядковані області, які виникають внаслідок теплового руху в результаті фізичної взаємодії окремих молекул. В епоксидних олігомерах асоціати приймають форму глобул, їхня фіксація відбувається при полімеризації систем. Доведено [32, 57, 58], що комбінування хімічної будови вихідних олігомерів і твердників, а також зміни умов формування структури або впливу на зшитий полімер фізичних полів не забезпечує істотної зміни надмолекулярної структури сітчастого полімеру. Незалежно від вказаних вище методів, структура залишалась глобулярною, зміни відбувались лише у розмірі і об'ємній частці надмолекулярних утворень. Відповідно, просторово-зшиті полімери є густосітчастими агрегатами, розподіленими в рідкосітчастій матриці [31]. Вміст великої кількості низькомолекулярних фракцій зумовлює підвищену дефектність матриці, а також наявність менш міцної фази полімерного матеріалу. Структура і властивості матриці є визначними критеріями основних експлуатаційних характеристик КМ [13, 59–63].

Авторами доведено, [64–67], що суттєве поліпшення експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів забезпечується введенням до їх складу модифікаторів, інгібіторів, пластифікаторів та наповнювачів різної природи. При використанні відповідних компонентів виникає можливість змінювати характеристики сформованих епоксикомпозитів до необхідних показників водночас із зменшенням стандартних недоліків (крихкість, відносно низька теплостійкість, тощо), існуючих у сформованих матеріалів.

Відповідно, захисні покриття на епоксидній основі є актуальними на сьогодні для використання у сфері транспортних технологій. Введення модифікаторів і наповнювачів у необхідних фракціях дозволяє проводити комплексне регулювання експлуатаційних характеристик сформованих КМ, які, в свою чергу, забезпечать суттєве підвищення надійності деталей транспорту.

1.2 Використання епоксикомпозитів для підвищення надійності деталей транспорту

Полімерні КМ поступово витісняють природні через широкі можливості оптимізації властивостей останніх. Функціональний діапазон розроблених матеріалів розширюється від захисного і декоративно-захисного призначення до головної складової комбінованого матеріалу в конкретних технічних умовах [68]. Для конкурентоздатності полімерних КМ необхідне оптимальне поєднання їх технологічності у виробництві із високими експлуатаційними характеристиками (міцність, жорсткість, зносостійкість, ін.) [69]. Відповідно, виникає попит у модифікації існуючих видів промислових полімерних КМ поряд із розробкою нових видів із певними функціональними групами, молекулярною і надмолекулярною структурою [70, 71]. Проте, синтез абсолютно нових видів полімерів не завжди є доцільним через велику складність процесу, витрату часу, ресурсів, а також відсутність гарантій

успішного результату. Перспективними і пріоритетними з наукової точки зору є два розповсюджені методи:

- фізична модифікація відомих полімерів, яка має зміцнити матеріал і надати комплекс властивостей, в залежності від виду модифікатора і наповнювача;
- отримання полімерів шляхом, аналогічним до отримання сплавів металів та легування одних полімерів одними добавками інших (метод, аналогічний існуючому в металургії).

Проблема створення полімерних КМ є актуальною протягом останніх десятиріч. Робота в даному напрямку забезпечує значне розширення спектру пластиків із різноманітністю їх властивостей на основі сучасних полімерів, які постійно використовуються на сьогодні [25, 55, 72, 73].

Полімерні КМ діляться на наступні групи [74, 75]:

- полімери, що містять ізотропні або хаотично спрямовані органічні та неорганічні волокна, а також тканини різного плетіння;
- полімери, у складі яких є дисперсні або дрібнорубані волокнисті наповнювачі, а також дисперговані до малих розмірів тверді частки інших полімерів;
- суміші полімерів, в яких існує певний розподіл часток полімеру однієї природи в матриці іншого полімеру. Такі суміші характеризуються відсутністю здатності до взаємного розчинення.

Склад структури КМ має наступні компоненти [61, 76, 77]:

- одна безперервна полімерна фаза (матриця);
- дисперсна фаза (наповнювач), певним чином розподілена у матриці.

Отже, умовою формування КМ є створення заданої заздалегідь комбінації двох різних фаз (наповнювача і матриці) за допомогою необхідних технологічних прийомів.

За функціональною ознакою композити ділять на конструкційні матеріали і матеріали зі спеціальними властивостями. Конструкційні

матеріали в даному контексті є полімерами із поліпшеним комплексом фізико-хімічних властивостей. Для матеріалів із необхідними властивостями існує ряд заданих споживачем показників – теплофізичних, фізико-механічних, антикорозійних та зносостійкості.

Матриця – це середовище, у якому містяться добавки. Частки модифікаторів і наповнювачів на властивості КМ, так само як і напрямки їх подальшого використання суттєво залежить від типу матриці. В залежності від даної ознаки, КМ класифікують на наступні типи [78, 79]:

- полімер-матричні композити;
- метал-матричні композити;
- скло-матричні композити;
- керамічні композити;
- гібридні композити й композитні матеріали;
- покриття з товстих плівок;
- покриття з тонких плівок й мембран;
- інші види композитів.

Відмітимо, що КМ можуть бути розглянутими як покриття, так і в якості об'ємного матеріалу, тому приведена класифікація є умовною. Проте, за останні роки зацікавленість до полімер-матричних композитів і покриттів на їх основі продовжує зростати. Дослідження неорганічних покриттів з тонких плівок на основі КМ продовжують розвиватись, водночас із поступовим зниженням уваги до керамічних, гібридних і скломатричних композитів. Це пов'язано із суттєвим розвитком наукової бази розробки і дослідження нових полімер-матричних композитів, а принципи планування експериментальних випробувань і розробок при переході від мікро- до нанорозмірних часток суттєво не змінюються. Навпаки, у неорганічних композитів перехід від традиційних матеріалів до наночасток необхідністю проведення додаткових фундаментальних випробувань модифікації теоретичної і експериментальної бази наукових досліджень. Крім того, вказана вище база є недостатньо розвинутою для гібридних органічно-неорганічних композитів.

Полімерні композити відносяться до матеріалів, сформованих внаслідок поєднання двох або більше компонентів, які є нерозчинними або малорозчинними один в одному і характеризуються суттєво різними властивостями і чітко вираженою межею поділу фаз. Наявність мікронних і субмікронних розмірів фаз складає основну особливість даних матеріалів. Наявність у їхній структурі підсилюючих елементів у вигляді волокон або пластин у полімерній матриці сприяє покращенню властивостей. Слід зазначити, що фізичні властивості композиту є пропорційно залежними до властивостей його вихідних компонентів. Відповідно, їхнє перевищення не є можливим. В разі зменшення розміру часток наповнювача відбувається суттєве зростання питомої площі їх поверхні, і, як наслідок, площі поверхні поділу фаз. Отже, отримання композиту із характеристиками, які перевищують традиційні полімерні системи, стає можливим при мінімальних ступенях наповнення.

Згідно із неупинним розвитком науки і техніки, передбачено ряд вимог до захисних покриттів, зокрема [50, 51, 53]:

- рівномірний розподіл інгредієнтів у об'ємі матеріалу покриття;
- непроникність для навколишнього середовища;
- підвищена адгезійна міцність до основи;
- технологічність при нанесенні;
- підвищені показники фізико-механічних властивостей;
- поліпшені теплофізичні властивості;
- показники термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР)

покриття мають бути близькими до ТКЛР основи;

- підвищена зносостійкість;
- поліпшені антикорозійні властивості.

Існує ряд факторів, врахування яких є необхідним при виборі матеріалу для покриттів:

- умови експлуатації;
- тип конструкції;

- рівень агресивності навколишнього середовища;
- ліміти термостійкості;
- складність проведення робіт при нанесенні і формуванні адгезивів.

Авторами показано перспективність використання епоксидно-діанових смол в якості зв'язувачів для КМ через наступний ряд переваг [48, 49, 80]:

- можливість затвердження при кімнатній температурі;
- висока хімічна стійкість;
- значні електроізоляційні властивості;
- під час реакції тверднення практично відсутнє виділення води;
- існування великої кількості видів епоксидних смол і твердників

надає можливість отримання матеріалу із комплексом необхідних властивостей;

- усадка є набагато меншою у порівнянні із іншими зв'язувачами;

Поліпшення властивостей можливо досягти шляхом додаткової термічної обробки композитів за оптимальних температурно-часових режимів і ультразвукової обробки композиції. Використання модифікаторів і наповнювачів в епоксидному зв'язувачі забезпечує поліпшення адгезійних та когезійних властивостей матеріалів поряд із зниженням вартості матеріалів і покриттів на їх основі [81, 82]. Встановлено, що розвиток тріщин епоксикомпозитів суттєво повільніший (приблизно у 100 разів), ніж у сплавах із матрицею іншого типу [54, 68]. Проте, не зважаючи на існування широкого спектру полімерних адгезивів, актуальність потреби в підвищенні надійності деталей транспорту продовжує своє існування. Формування мікрогетерогенної структури глобулярного типу у зшитих епоксидних смол спостерігається вже на рідкій фазі (початкова стадія затвердження). Інші типи структур в епоксидних полімерах не виявлено [83, 84]. Склад композиції, тип твердника і розмір глобулярних утворень задають розмір глобул в епоксидних смолах. Глобулярні утворення складаються із щільно зшитого полімеру, порівняно із матеріалом в об'ємі матриці. Зменшення розміру глобул приводить до зростання електричної сітки міцності полімеру водночас із зменшенням його

щільності. Зростання температури склування, хімічної термостійкості та міцності при стисканні зумовлено зменшенням відстані між вузлами сітки. Позаяк, при цьому відбувається збільшення крихкості полімеру [85].

Слід враховувати, що вибір інгредієнтів полімерних композицій є складним і багатофакторним завданням як з теоретичної, так і з технічної точки зору [86, 87]. Одним із підходів є аналіз полімерних систем для оптимального вибору компонентів, які приведуть до заданої мети:

1. Вибір матричного матеріалу і засобів його модифікації.
2. Обґрунтування природи і дисперсності наповнювача для забезпечення необхідних фізико-механічних і теплофізичних характеристик КМ.
3. Аналіз виду і гранулометричного складу наповнювача через вплив останнього на необхідні когезійні, теплофізичні, і специфічні (в деяких випадках) властивості полімерних КМ.
4. Визначення оптимальних технологій формування і тверднення полімерних КМ.
5. Прийняття остаточного рішення щодо вибору складу.

Вимоги до підвищеної міцності, необхідного модуля пружності і теплостійкості матричних матеріалів є основними незалежно від кінцевої області застосування. Додаткові фактори, як термо-, вогне- та атмосферостійкість, хімічна стійкість і необхідний рівень в'язкості визначаються залежно від відповідної сфери застосування ПКМ і технології формування. На сьогодні [87–89] спостерігається застосування епоксидних полімерів для виготовлення композитних матеріалів із необхідними характеристиками. Окремо виділяється епоксидно-діанова смола марки ЕД-20, у якій присутні низька в'язкість і висока реакційна здатність [90].

Важливим джерелом вторинних ресурсів є відходи, суттєвий процент серед яких займають полімери. За рахунок швидкої урбанізації і зростання населення використання пластмас на душу населення невпинно збільшується синхронно із кількістю полімерів у відходах. На 2019 рік статистичними

даними показано, що щорічне утворення відходів складає приблизно 2 млрд. тонн, 12% яких складають полімери [91, 92]. За рахунок модифікації існуючих полімерів вторинними ресурсами в якості наповнювачів можливо розширити область їхнього використання. Це нівелює недолік, відомий як часткове погіршення якості вторинного ресурсу перед подальшим його використанням. Наприклад, із пластмасових поліолефінових відходів у виробництві виробляються мембрани і покрівельну ізоляцію, будівельну фурнітуру, нехарчові плівки, каналізаційні, та дренажні труби, георешітки та геомембрани, клейка стрічка, тощо [91].

Полістирол (хімічна формула $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$) є широко розповсюдженим полімерним матеріалом. Відрізняється відносно легким формуванням, механічною обробкою, стійкістю до низьких температур. В природних умовах його стан практично постійний. Як наслідок, його оброблення природою значно повільніше, ніж людиною, відповідно до наступних факторів:

1. Полістирол майже не реагує на дію кисню і ультрафіолетового опромінення.
2. Даний полімер не вступає в хімічну взаємодію із іншими відходами, і, як наслідок, не розкладається без контакту із ацетоном, стиролом, або ароматичними і хлоровмісними вуглеводнями.
3. Висока стійкість до температурних перепадів від 233 К до 313 К суттєво сповільнює розклад матеріалу на земній поверхні.

Слід зазначити, що полістироли є сучасними і широко впровадженими полімерними матеріалами. Область їхнього застосування охоплює практично всі сфери промисловості, включаючи автомобілебудування, суднобудування, і будівництво, що зумовлено широким спектром фізико-механічних властивостей [93]. Розробка і розвиток даних матеріалів нараховує приблизно 100 років існування. Об'єм виробництва за обсягом займає одне із провідних місць поряд із такими базовими крупнотонажними полімерами, як поліетилен, поліпропілен і полівінілхлорид. В наш час існує більше тридцяти виробників

полістиролу. Водночас, попит на продукцію на його основі невідмінно зростає. Отже, утилізація відходів із полістиролу дозволяє вирішувати дві важливі задачі [94]:

1. Економічну, при якій відходи розглядають як цінні продукти, що підлягають матеріальному рециклінгу. Переробка полімерних відходів дозволяє забезпечити максимальне витягнення корисних сировинних компонентів.

2. Екологічну – зменшення кількості накопичених відходів, одним із основних методів утилізації яких є спалення на сміттєспалювальних заводах, або закопуванню на полігонах. Таким чином, вміст токсичних викидів до атмосфери суттєво знижується.

Наведені вище причини підкреслюють актуальність пошуку шляхів перетворення полімерних відходів у сировину для виробництва лакофарбових матеріалів [94–97]. Крім того, даний вторинний ресурс використовують для формування клеїв, замазок та шпаклівки. Використання останніх у сфері машинобудування актуальне лише при наявності високої адгезивної міцності, довговічності і стійкості до різних середовищ. [98–100].

Використання матеріалів без вдосконаленого захисту (особливо металевих матеріалів, конструкцій, технологічного обладнання) призводить до відносно швидкого старіння руйнування внаслідок хімічної корозії. Наслідком є матеріальні і екологічні втрати. Це зумовлено [66] відсутністю оптимізації технологічного процесу, не зважаючи на те, що лише 10% обладнання і транспорту працює у відносно спокійних умовах, при яких активний антикорозійний захист не є потрібним. Основний процент (90%) транспорту і устаткування застосовано в умовах впливу агресивних та слабо агресивних середовищ. Судно- та автомобілебудування відзначається найбільшими втратами від корозії поряд із сільським господарством, хімічною та нафтохімічною галузями промисловості і паливно-енергетичним комплексом.

Отже, технологія виготовлення і область застосування КМ залежить від особливих вимог до зв'язувача, таких як термо-, вогне- та атмосферостійкість, хімічна стійкість та необхідна в'язкість. Крім того, визначальними є вимоги з точки зору забезпечення достатнього рівня міцності, модуля пружності і руйнівних напружень при згинанні. Згідно з проведеним аналізом, використання полістиролів має забезпечити вирішення даної проблеми.

Згідно з наведеними властивостями полімерних композитних матеріалів і матричних матеріалів, наведених у таблиці 1.1, існує три групи взаємозв'язків [31]:

- жорсткість, міцність, теплостійкість;
- ударна в'язкість, пластичність;
- технологічні властивості.

Існує три структурних рівні, увагу на яких акцентовано через характер домінуючої взаємодії між системними компонентами [52]: мікроструктура полімерної матриці у КМ, мезоструктура у якості кластеру, який охоплює об'єм композиції із кількома частками і поверхневими шарами навколо них, і макроструктура композиту.

Формування мікроструктури КМ зумовлено поєднанням матричного матеріалу із дрібнодисперсним наповнювачем (а також добавками – пластифікаторами, або модифікаторами). Мезоструктура утворюється при поєднання полімерного зв'язувача і часток наповнювача. Макроструктуру розглядають при поєднанні полімеру із наповнювачами. Згідно із приведеним вище, формування КМ забезпечено ієрархічним поєднанням структур від нижчого до вищого рівня. Властивості КМ залежать від процесів, що відбуваються між різними рівнями, а також при взаємодії в середині кожного рівня [31, 52].

Таблиця 1.1

Властивості відомих матеріалів

Властивості ПКМ	Властивості матеріалів
Теплостійкість	Висока температура склування
Водо- і атмосферостійкість	Низьке водопоглинання, незначна зміна властивостей при водопоглинанні
Міцність при осьовому розтягу	Висока ударна в'язкість, оптимальна адгезія до армуючого матеріалу
Міцність при осьовому стисненні	Висока ударна в'язкість, високий модуль пружності і межа міцності при осьовому стисненні, оптимальна адгезія до дисперсного наповнювача і армуючого матеріалу
Трансверсальна міцність	Висока адгезія до наповнювача, оптимальне значення модуля пружності
Ударна в'язкість	Висока ударна в'язкість, оптимальна адгезія
Технологічність	Низька в'язкість, висока життєздатність композицій, нетоксичність, невисока температура полімеризації

Попередньо встановлено ліміт стійкості епоксидної матриці до дії азотної кислоти із концентрацією 70 %. При збільшенні концентрації до 80% із подальшою витримкою зразків протягом часу $\tau = 72$ год спостерігали руйнування зразків [31]. Показники стійкості епоксидної матриці до різних агресивних середовищ наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Властивості відомих матеріалів

Середовище	Мікротвердість	Зміна маси, %
Кислота H ₂ SO ₄		
3 %	0,7	+0,15
30 %	0,8	+0,74
60 %	0,5	+0,02
Кислота HNO ₃		
10%	0,9	+0,94
50%	0,9	+0,2
70%	0,5	–
Вода H ₂ O	0,7	+1,14

Авторами [101, 102] встановлено наступні принципи технології формування КМ:

- попереднє приготування наповнювачів із необхідною дисперсністю і фізико-хімічною активністю;
- застосування модифікаторів, пластифікаторів, добавок поліфункціональної дії;
- застосування сумішей наповнювачів згідно правил переривчастої гранулометрії;
- оптимальне наповнення зв'язувачів для забезпечення комплексного поєднання властивостей КМ;
- використання режимів термообробки виробів і ущільнення сумішей із подальшим врахуванням забезпечення оптимальних умов формування структури на всіх трьох рівнях;

Одним із засобів отримання антикорозійних покриттів із підвищеною хімістійкістю є використання амінних твердників за умови введення наповнювачів із необхідними властивостями [103–106]. Захисні покриття на епоксидній основі є плівкоутворюючими і перспективними для подальшого

використання через високу стійкість до світла, тепла, води і окиснювачів. У захисної плівки є важлива властивість – проникність, котра зумовлена протіканням у полімері дифузних і абсорбційних процесів. Крім того, це складна функція, яка залежить від структури і побудови плівкоутворюючого, а також хімічною природою кінцевих груп макромолекул. За умови наявності в полімерній матриці активних груп, останні можуть змінювати полярність, впливати на проникність матриці і характер міжфазових взаємодій [105]. При затвердженні амінами відбувається формування зв'язків між епоксидною та аміногрупою, крім того утворюються ефірні зв'язки [16].

Широка розповсюдженість використання амінних твердників зумовлена наявністю широкого асортименту на сировинному ринку, крім того даним матеріалам характерні висока активність і здатність затверджувати епоксидні смоли при кімнатній температурі. Твердники даного типу надають можливість отримання композицій із підвищеною технологічною життєстійкістю, що надає можливість збільшення міжремонтного ресурсу і підвищення надійності деталей транспорту.

Розглянуто [23] перспективність поєднання різних груп методів управління процесами структуроутворення КМ – фізичних і хімічних процесів [107]. До фізичних методів відносяться плазмова та теплова обробка, пресування, вплив потоками енергії, тверднення при високому гідростатичному тиску. До хімічних методів відносяться введення модифікуючих добавок, поверхнева обробка дисперсних фаз. Складовими умови вибору методу є вид зв'язувача, технологія виготовлення та вимоги до матеріалу залежно від його подальшого застосування. Показано [51] доцільність використання ультразвукової обробки для активації часток у середовищі полімеру, що приводить до підвищення седиментаційної стійкості гетерогенних епоксикомпозитів і покращення міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ. Отже, ущільнення сумішей ультразвуком із подальшою термообробкою виробів прогнозовано має забезпечити оптимальні умови структуроутворення композитів.

Зміна структури і властивостей сітчастих полімерів у проміжних шарах під впливом наповнювача розподілена на три фактори [108]: енергетичний, хімічний та ентропійний.

- Енергетичний фактор залежить від величини міжмолекулярних сил на міжфазному поділі КМ. Даний фактор зростає водночас із збільшенням поверхневої енергії часток і залежить від природи наповнювача. Крім того, енергетичний фактор приводить до обмеження сегментальної рухливості ланцюга макромолекул, що сприяє ущільненню ланцюгів у абсорбційному шарі. Позитивний вплив на процес структуроутворення забезпечує збільшення міцності, щільності, модуля пружності, температури склування і термостійкості, а також зниження проникності КМ. Слід зазначити, що збільшення температури може нівелювати даний внесок.

- Хімічний фактор має суттєвий вплив на міжфазові явища, оскільки він є пов'язаним із зниженням ступеня зшивання у тонких адсорбційних шарах під впливом поверхні наповнювача. Основним внеском хімічного фактору є зменшення щільності, міцності, модуля пружності, термостійкості і температури склування КМ. При високих ступенях наповнення даний внесок стає визначальним через адсорбційну взаємодію наповнювача зі зв'язувачем.

- Ентропійний фактор виявляється при будь-якій температурі і полягає у геометричному обмеженні ланцюгів полімеру. Даний фактор збільшує рухливість бокових груп водночас із обмеженням рухливості сегментів. Зменшення його впливу відбувається у випадку збільшення відстані від межі поділу фаз і посиленні впливу теплового поля. Ентропійний фактор є критерієм визначення модуля пружності, температури склування, щільності, проникності і термостійкості КМ.

Отже, для формування епоксидних КМ із покращеними властивостями у якості захисних покриттів для підвищення надійності деталей транспорту необхідно враховувати активність наповнювача та модифікатора до взаємодії із епоксидним олігомером. Прогнозовано, це має забезпечити керування фізико-хімічних процесів міжфазової взаємодії при структуроутворенні

гетерогенних систем для отримання епоксикомпозитів із необхідним комплексом властивостей.

1.3 Висновки та постановка завдань дослідження

Деталі транспорту нового покоління світових виробників характеризуються значним збільшенням ресурсу застосування полімерних композитних матеріалів. Це зумовлено перевагами виробів порівняно із традиційними матеріалами. Постійне зростання попиту на полімерні матеріали поряд із вимогами до довговічності, надійності і комплексу експлуатаційних характеристик, а також дефіцитом хімічної сировини є складовими умови пошуку методів створення нових полімерних композитних матеріалів поряд із вдосконаленням нових. Пріоритет надається модифікації і наповненню полімерів порівняно із тривалою і дорогою розробкою принципово нових. Підвищення надійності деталей транспорту забезпечується використанням полімерних захисних покриттів. На морському та річковому флоті застосовується дво- чи багатошарове функціональне захисне покриття. Додаткове формування поверхневих шарів є важливою умовою для підвищення когезійної міцності матеріалів, що забезпечує надійність експлуатації останніх у середовищах із підвищеними фізико-механічними і температурними навантаженнями. Це є причиною актуальності розробки захисних покриттів із поліпшеними властивостями для захисту деталей транспорту від корозії.

Композитні матеріали на основі епоксидного зв'язувача широко впроваджені на практиці за рахунок низької крихкості, малої усадки при затвердженні, високої теплостійкості, стабільності технологічних властивостей і ряду інших властивостей. Однак, характеристики даних матеріалів не завжди відповідають до вимог сучасної техніки. Важливим з наукової точки зору завданням є отримання матеріалів із необхідними покращеними показниками. Поліпшення властивостей матеріалів забезпечується введенням у зв'язувач на основі епоксидної смоли

модифікаторів і наповнювачів різної фізичної природи та дисперсності. За умови визначення критичного вмісту даних інгредієнтів можливе отримання матеріалів із оптимальними показниками, що приводить до збільшення їхньої економічності через підвищення рівня міжремонтного ресурсу. Комплексне застосування модифікаторів і наповнювачів забезпечує зміну надмолекулярної структури епоксидної матриці і поліпшення її експлуатаційних характеристик. Твердник ПЕПА містить реакційноздатні амінні групи, які забезпечують формування КМ із поліпшеними когезійними характеристиками за рахунок формування міжпросторової сітки полімеру. Проте під час реакції утворюється залишок амінних груп, які не вступають в реакцію (гідроксильні групи та епоксидні кільця).

На нашу думку, ароматичні кільця амінних твердників (таких, як 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан і 4,4-діамінодифенілметан) при введенні в епоксидний олігомер мають забезпечити суттєве підвищення показників хімічної стійкості та фізико-механічних властивостей нових матеріалів. Це зумовить впровадження даних композитів у транспорті, виробництві будівельних матеріалів, авіа- та суднобудуванні. До полімерних КМ відносяться полімери, у складі яких присутні дисперсні або дрібнорубані волокнисті наповнювачі, а також дисперговані до малих розмірів тверді частки інших полімерів. Отже, в якості наповнювача доцільно використовувати епоксидний олігомер – один із найбільш розповсюджених синтетичних полімерів, який займає місце у кожній сфері життєдіяльності людини. Одними із основних переваг даного матеріалу є його відносно невисока собівартість, універсальність, і можливість вторинної переробки.

Згідно із зазначеним вище, у роботі необхідно вирішити ряд наступних теоретичних і практичних завдань:

1. Дослідження впливу модифікаторів 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметану і 4,4-діамінодифенілметану на процеси структуроутворення епоксидної матриці.

2. Розроблення модифікованої полімерної матриці із поліпшеними когезійними властивостями як основу для захисних покриттів для підвищення надійності деталей транспорту.
3. Встановлення впливу дрібнодисперсного наповнювача полістирол «Оазис» на адгезійні, фізико-механічні та теплофізичні властивості композитних матеріалів.
4. Доведення необхідності використання суміші модифікатора і наповнювача за критичного гомеопатичного вмісту для отримання епоксидних композитів із поліпшеними властивостями.
5. Видання рекомендацій для створення на основі розроблених композитів захисних покриттів, які забезпечать підвищення надійності деталей транспорту.
6. Впровадження розроблених захисних покриттів у транспортну промисловість.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В розділі приведено методи, використані для вивчення структури сформованих матеріалів (термогравіметричний, диференційно – термічний аналіз). Досліджено адгезійні, фізико-механічні, теплофізичні характеристики полімерних композитних матеріалів (КМ), залишкові напруження. Обґрунтовано вибір зв'язувача, модифікаторів і наповнювачів для КМ. Експериментальні дослідження експлуатаційних матеріалів проводили у виробничих і лабораторних умовах.

2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів

Основою для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Особливими властивостями зв'язувача є:

- підвищена адгезійна міцність до металевої основи;
- можливість затвердження при низьких температурах;
- відносно мала усадка;
- відсутність виділення летючих речовин під час формування виробів;
- технологічність при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні.

Попередньо встановлено [28, 34, 60] наявність гліцидилових та епоксидних груп у вмісті молекул епоксидних олігомерів. Дані молекули під час взаємодії з твердником здатні формувати зшиту структуру у матеріалі, яка набуває вигляд сітки. Структурну формулу наведено на рис. 2.1.

Поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78) використовували для зшивання епоксидних композицій в якості твердника, який дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Загальновідомо [44, 60, 110], що ПЕПА складається з наступних взаємозв'язаних компонентів (даний твердник є низькомолекулярною речовиною): $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$. Моделювання

і дослідження різних стадій зшивання проводили при введенні твердника в композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів з метою детермінування оптимального (для потрібних характеристик) співвідношення компонентів системи «зв'язувач – наповнювач). Структурну формулу твердника наведено на рис. 2.2.

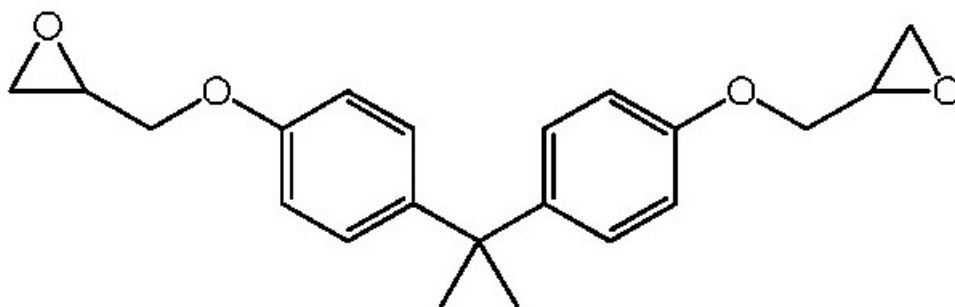


Рис. 2.1. Структурна формула фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 [109]

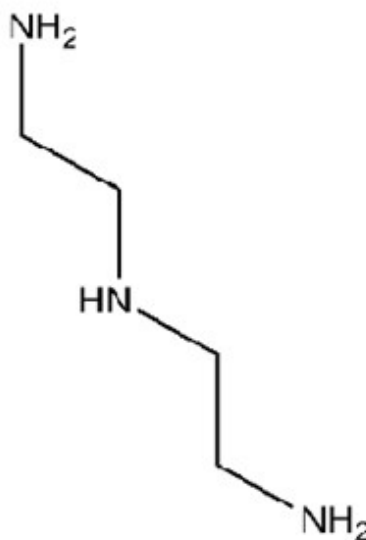


Рис. 2.2. Структурна формула твердника ПЕПА [109]

Показники характеристик епоксидного діанового олігомеру та твердника наведено у табл. 2.1 та табл. 2.2.

Таблиця 2.1

Характеристики епоксидного діанового олігомеру марки ЕД-20
(ГОСТ 10587-84) [28, 111]

Характеристики	Показники
Молекулярна маса, M_{ED-20} , гр/моль	340
Функціональність епоксидних груп, f_{EP}	2,0
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5
Вміст гідроксильних груп, %	1,25
В'язкість, η , Па·с	13...20
Густина, ρ , г/см ³	1,16

Таблиця 2.2

Характеристики твердника поліетиленполіаміну
ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78) [28, 111]

Характеристики	Показники
Молекулярна маса, M_{PEPA} , гр/моль	230...250
Вміст азоту, %	19,5...22,0
В'язкість, η , Па·с	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,05

Як модифікатор обрано 3,3'-Дихлор-4,4'-діамінодифенілметан (ДХДАФМ). На сьогодні його використовують у вигляді структуруючого агента для уретанових каучуків, твердника епоксидних смол, пенополіуретанів, поліефуретанів, скло- і вуглепластиків із високою хімічною стійкістю і фізико-механічними показниками. Добавка має вигляд гранул жовтого кольору. Він розчинний в аніліні. Молекулярна формула

модифікатора ДХДАФМ: $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$. Структурна формула наведена на рис. 2.3.

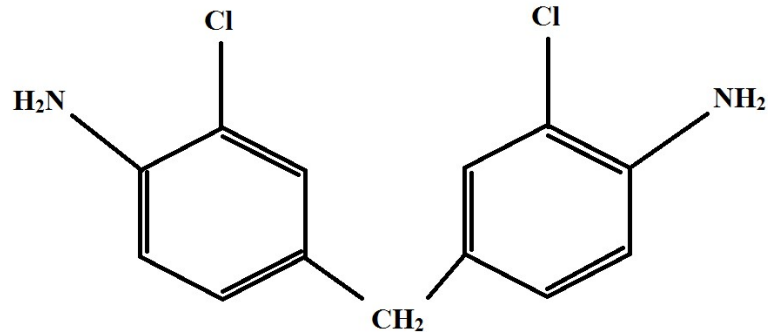


Рис. 2.3. Структурна формула модифікатора ДХДАФМ ($C_{13}H_{12}Cl_2N_2$)

У вигляді модифікатору додатково вибрано 4,4-діамінодіфенілметан (ДАФМ). Дану добавку використовують як компонент затверджувачів для сумішей із підвищеними фізико-хімічними характеристиками. Молекулярна формула модифікатора ДАФМ: $C_{13}H_{14}N_2$. Структурну формулу наведено на рис. 2.4.

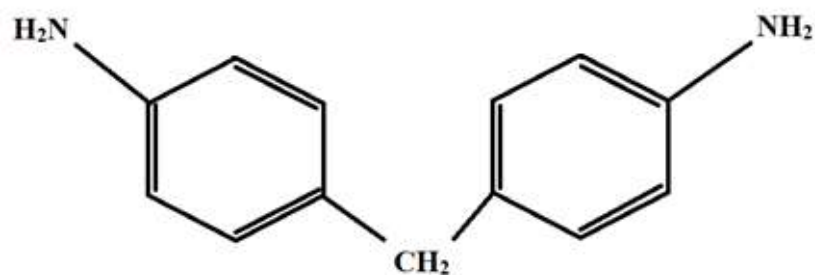


Рис. 2.4. Структурна формула модифікатора ДАФМ ($C_{13}H_{14}N_2$)

Обидва модифікатори мають подібну структуру та аміногрупи NH_2 , які є аналогічними з групами твердника ПЕПА та епоксидного олігомеру ЕД-20. Це підвищує реакційну здатність до взаємодії із вказаними вище компонентами. Характеристики модифікаторів наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Характеристики модифікаторів

Характеристики	Модифікатор ДХДАФМ	Модифікатор ДАФМ
Молекулярна маса	267,15738	198,26366
Вміст водню, % (H)	4,53	7,12
Вміст азоту, % (N)	10,49	14,13
Вміст вуглецю, % (C)	58,45	78,75
Вміст хлору, % (Cl)	26,54	–

Як наповнювач використовували подрібнений полістирол «Оазіс» (ПО)
(табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Фізичні властивості полістиролу

Фізичні властивості	Умовні позначення	Одиниці виміру	Числове значення
Густина	ρ	кг/м ³	1050
Температура склування	$T_{ск.}$	К	366
Температура самозаймання	$T_{сз.}$	К	713
Ліміт міцності при розтягненні	$\sigma_{розт.}$	МПа	40...50
Модуль пружності при згинанні	E	ГПа	3,2
Відносне подовження	ε	%	1,2...2,0
Теплопровідність	λ	Вт(м·К)	0,08...0,12
Теплостійкість за Мартенсом	T	К	343
Міцність за Бринелем	HBW	МПа	140...200
Усадка при литті	α -	%	0,4...0,8
Питомий електричний опір	ρ_v	Ом·м	10 ¹²
Діелектрична проникність	ε	Ф/м	2,5...2,6

Вводили дисперсні частки у зв'язувач за вмісту $q = 0,02 \dots 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Молекулярна формула наповнювача: $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$. Молекулярна маса ПО складала 80...100 г/моль. Структурна формула має компоненти, подібні до модифікаторів та епоксидного олігомеру ЕД-20, що, на нашу думку, має привести до покращення когезійних характеристик КМ. На світовому ринку ПО виокремлюється відносно низькою собівартістю. Крім того, через його широку розповсюдженість відбувається постійне накопичення виробів, які вийшли з використання. Даний фактор надає можливість вторинної переробки ПО, що, в свою чергу, має забезпечити зменшення забруднення зовнішнього середовища. Структурну формулу наповнювача наведено на рис. 2.5.

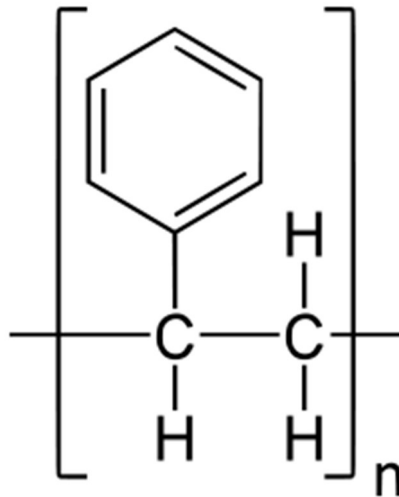


Рис. 2.5. Загальний вигляд хімічних зв'язків полістиролу «Оазис»

2.2. Методи дослідження полімерних КМ

Досліджували адгезійну міцність, залишкові напруження, фізико-механічні, теплофізичні властивості, а також корозійну стійкість КМ. При обробленні результатів дослідження застосовували методи математичної статистики.

2.2.1. Дослідження адгезійної міцності. Відомо [112–117], що однією із важливих експлуатаційних характеристик захисних покриттів є адгезійна міцність. Проаналізовано вплив модифікаторів і наповнювача на адгезійні характеристики покриттів до металевої основи методом рівномірного відриву склеєних зразків («метод грибків») згідно з ГОСТ 14760-69 (рис. 2.6). Вимірювання дотичних навантажень (адгезія при зсуві) проведено згідно ГОСТ 14759-69 (рис. 2.7). Для даних дослідів використовували автоматизовану розривну машину УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр сталевих зразків при відриві (робочої частини) – $d = 25$ мм. Площа склеєних зразків при дослідженні адгезійної міцності при відриві та зсуві була однаковою [112, 118–123].

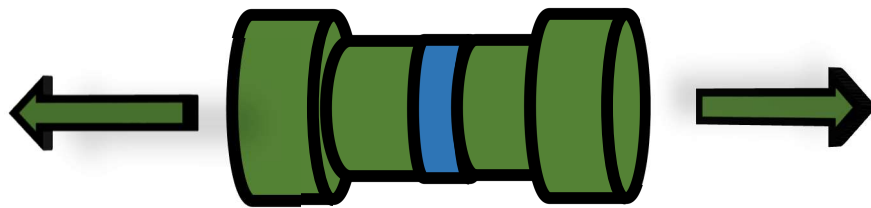


Рис. 2.6. Схема дослідження адгезійної міцності при відриві



Рис. 2.7. Схема дослідження адгезійної міцності при зсуві [124]

2.2.2. Дослідження залишкових напружень. Дослідження залишкових напружень КМ проводили консольним методом (рис. 2.8) [122] і визначали за формулою:

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

де H – відхилення основи від початкового положення, м;

E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па);

L – довжина основи з покриттям, м;

δ – товщина основи, м;

δ^* – товщина покриття, м.

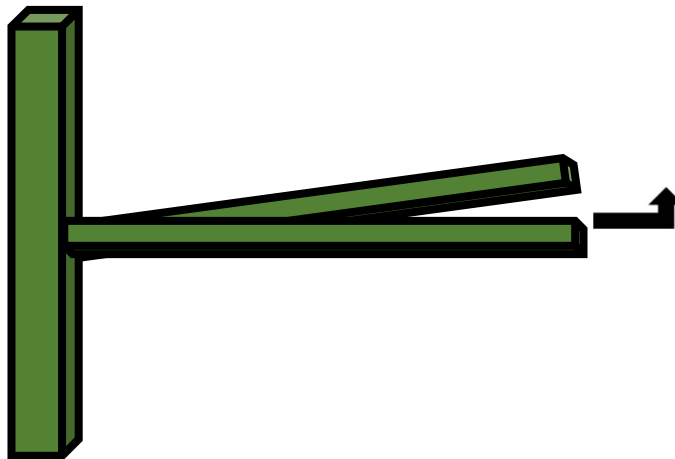


Рис. 2.8. Схема вимірювання залишкових напружень на консолі

На сталевій основі формували покриття з товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм. Розміри основи склали: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. Утворення фізичних та хімічних зв'язків на межі поділу фаз «захисне покриття – сталева основа» відбувалось при зшиванні матеріалів, що зумовило виникнення залишкових напружень. У результаті спостерігали відхилення металевої пластини з покриттям,

абсолютне значення якого визначено після завершення дослідження (в кінці полімеризації матеріалу впродовж $\tau = 72$ год) [112–115, 124].

2.2.3. Методи фізико-механічних досліджень. Дослідження модуля пружності і руйнівних напружень при згинанні проводили згідно ГОСТ 9550-81 і ГОСТ 4648-71 відповідно. Розміри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм [50, 125, 126].

Метод Шарпі (ГОСТ 4647-80) використовували для дослідження ударної в'язкості КМ на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки із наступними параметрами без надрізу: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами складала $40 \pm 0,5$ мм [110, 127].

2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей. З метою визначення теплостійкості (за Мартенсом) (рис. 2.9) зразок (1) закріплювали у нижній зажимній голівці (2). При цьому навантажували його постійним згинаючим моментом $F = 5 \pm 0,5$ МПа за допомогою верхньої голівки (3), важеля (4) та вантажу (5). Під час нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв зразок поступово деформується до значення $\Delta H = -6 \pm 0,1$ мм, що аналізували внаслідок відхилення кінця важеля від початкового положення. При зміщенні голівки важеля на $\Delta H = -6 \pm 0,1$ мм фіксували значення температури.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ розраховували за апроксимацією кривої залежності відносної деформації від температури експоненціальною функцією. Визначення відносної деформації проводили за зміною довжини зразка внаслідок підвищення температури у стаціонарних умовах. Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підвищення температури становила $v = 2$ К/хв.

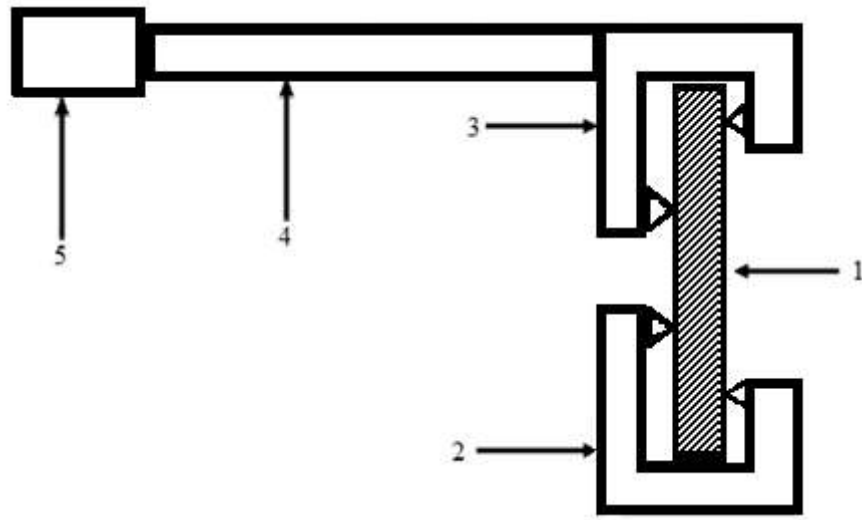


Рис. 2.9. Схема пристрою для визначення теплостійкості (за Мартенсом) композитів: 1 – зразок; 2 – нижня зажимна голівка; 3 – верхня зажимна голівка; 4 – важіль; 5 – вантаж [29, 128].

Дослідження впливу вмісту модифікаторів та наповнювача на зміну структури КМ за підвищених температур проводили методом термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу. Для випробувань використовували дереватограф «Thermoscan-2». Температурний діапазон дослідження складав $\Delta T = 298 \dots 873$ К. Подрібнені зразки завантажували у кварцові тиглі об'ємом $V = 0,5$ см³. Швидкість зростання температури складала $v = 5$ К/хв, при цьому як еталонну речовину використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г). Наважка досліджуваного зразка становила $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразка – $\Delta m = 0,02$ г [128].

2.2.5. Дослідження корозійної стійкості. Дослідження корозійної стійкості захисних покриттів деталей транспорту проводили шляхом занурення зразків у рідини, такі як бензин, ацетон, вода, розчини натрію, сірчаної та азотної кислот. Зразки з розмірами $60 \times 10 \times 10$ мм витримували в агресивних середовищах впродовж 720 год за температури $T = 293 \pm 2$ К.

Зразки з масою 1,0...1,2 г зважували на аналітичних вагах марки ВЛР-200 з точністю до $\pm 0,001$ г перед дослідженням і після витримки в агресивних середовищах.

Розрахунок проникності агресивних середовищ при збільшенні маси зразків проводили згідно формули:

$$\chi = \frac{b-a}{a} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

Навпаки, при зменшенні маси зразків проникність агресивної маси середовищ розраховували за формулою:

$$\chi = \frac{a-b}{a} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де χ – корозійна тривкість, %;

a – маса зразків до випробувань, г;

b – маса зразків після випробування, г.

2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.

Дослідження структури зламу КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL - 17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 MegaPixels). Діапазон збільшення зображення: від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «LevenhukGroupView».

Аналіз хімічних зв'язків у КМ проводили методом ІЧ-спектральної спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання і

площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа – $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, а при визначенні точності розташування піку – $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t_{\text{ін}} = 10 \text{ с}$. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$. Всі зразки досліджуваних наповнювачів пресували з KBr [129].

Якісний аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на спектрах КМ. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [130–133]. При розшифруванні спектрів враховували хімічний склад макромолекул епоксидного олігомера ЕД-20, поліефірної смоли, твердників і наповнювачів. Аналізували ІЧ-спектри матриці, наповнювачів та КМ. Матеріал попередньо подрібнювали, просушували за температури $T = 373 \pm 2 \text{ К}$ впродовж часу $t = 20 \pm 1 \text{ хв}$, перемішували в агатовій ступці з порошком KBr, а далі на гідравлічному пресі із зусиллям $F = 20 \text{ МПа}$ формували зразок за співвідношення інгредієнтів: досліджуваний матеріал – 1 мг, KBr – 300 мг.

2.3 Оптимізація складу композитів методом математичного планування експерименту

Для оптимізації складу захисних покриттів використовували метод математичного планування експерименту [134–137]. 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:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2, \quad (2.4)$$

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:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4}, \quad (2.5)$$

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

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}; \quad (2.6)$$

де S_{ui}^2 – дисперсія адекватності;

$S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій в рядах плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (2.7)$$

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

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

$$\text{де } \sigma^2 \{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad (2.8)$$

$$\sigma^2 \{y_{\text{ср}}\} = \frac{\sigma^2 \{y\}}{N} \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}. \quad (2.9)$$

При цьому розрахункові значення порівнювали з табличними.

$$G_{\text{розр}} = \frac{S_{u_{\text{max}}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (2.10)$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії визначали за формулами:

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

$$S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2) \quad (2.11)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [138]. Залежно від ступеня вільності f визначали табличні значення критерію Стьюдента (t_T). Розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p) визначали за формулами:

$$t_{i,p} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; \quad t_{ij,p} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; \quad t_{ii,p} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2} \quad (2.12)$$

Після цього визначали значущість коефіцієнтів:

$$t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T \quad (2.13)$$

Адекватність отриманих моделей перевіряли за критерієм Фішера [134]:

$$F_p = \frac{S_{u_{\text{max}}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)} \quad (2.14)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N} \quad (2.15)$$

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

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Проблема підвищення надійності деталей транспорту є актуальною на сьогодні. Згідно з неупинним розвитком галузей техніки виникає ряд вимог, які зведено до створення нових матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками. Важливе місце серед напрямків вирішення даної проблеми є виготовлення композитних матеріалів (КМ) на полімерній основі. Використання фізичної модифікації для регулювання властивостей і структури полімерів та полімерних композитів забезпечує формування матеріалів із поліпшеними властивостями. Вироби із епоксикомпозитів широко застосовують завдяки таким перевагам, як підвищена зносостійкість, наприклад, при терті в агресивних середовищах, поліпшені фізико-механічні властивості, і, водночас, відносна простота формування виробів. Слід зазначити, що полімерні покриття на епоксидній основі застосовують у транспорті для захисту і відновлення металевих деталей після їх корозії [139]. Необхідною умовою використання захисних покриттів є комплексна наявність підвищених показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей для підвищення міжремонтного ресурсу транспорту.

Відомо, що захисні покриття мають бути багатофункціональними і відзначатись у комплексі підвищеними показниками адгезійної і когезійної міцності водночас із мінімальними залишковими напруженнями і усадкою [76, 138, 140]. Авторами [28, 30, 85, 141, 142] доведено, що введення модифікаторів за незначного вмісту забезпечує комплексне поліпшення властивостей полімерних матеріалів. Необхідною складовою для отримання даних матеріалів є активність добавки до хімічної і фізичної міжфазової взаємодії із епоксидним олігомером при зшиванні композицій. Це забезпечує формування матеріалів із високим вмістом гель-фракції, що приводить до формування захисних покриттів із максимальними показниками адгезійної і

когезійної міцності. Відповідно, запропоновано введення модифікаторів 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану і 4,4'-діамінодифенілметану, що містять амінні групи, за гомеопатичного вмісту. Наявність активних до взаємодії груп у даних добавках має забезпечити підвищення фізико-механічних характеристик досліджуваних матеріалів за рахунок активації перебігу фізико-хімічних процесів зшивання.

3.1.1 Дослідження впливу 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту

Відомо [6, 10, 29, 30, 50, 124, 143, 144], що формування полімерних КМ із комплексними покращеними характеристиками зумовлено використанням модифікаторів і наповнювачів із різною фізичною природою і дисперсністю. Тому проводили дослідження [145, 146] впливу концентрації модифікатора ДХДАФМ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_z) у матриці. Експериментально встановлено, що адгезійна міцність при відриві епоксидної матриці від сталюї основи марки Ст 3 становить:

- нормальні напруження: $\sigma_a = 24,8$ МПа;
- тангенціальні напруження: $\tau = 8,5$ МПа;
- залишкові напруження: $\sigma_z = 1,4$ МПа.

Введення в епоксидний олігомер ЕД-20 модифікатора ДХДАФМ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. призводить до суттєвого зменшення показників адгезійної міцності при відриві від сталюї основи марки Ст 3 до $\sigma_a = 14,9$ МПа. Подальше збільшення кількості модифікатора (в діапазоні $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) дозволяє несуттєво підвищити показники адгезійної міцності до $\sigma_a = 17,5 \dots 17,7$ МПа. Надалі збільшення концентрації модифікатора (до $q = 1,00$ мас.ч.) призводить до зниження показників адгезійної міцності при відриві – до $\sigma_a = 15,2$ МПа. Формування КМ із вмістом ДХДАФМ за вмісту $q = 1,25$ мас.ч. забезпечує максимальні

показники адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 20,6$ МПа). Однак, даний показник є суттєво меншим порівняно із експериментально встановленими значеннями для вихідної епоксидної матриці ($\sigma_a = 24,8$ МПа). Це опосередковано свідчить про наявність взаємодії структурних елементів модифікатора як із епоксидним зв'язувачем, так і з металевою основою. Вважали, саме наявність модифікатора послаблює вплив сил міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз «полімер-модифікатор» і «полімер-металева основа марки Ст3». Подальше введення модифікатора в кількості $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. також призводить до суттєвого зниження показників адгезійної міцності КМ ($\sigma_a = 14,6 \dots 15,5$ МПа) відносно вихідної матриці.

Аналогічну тенденцію спостерігали при дослідженні тангенціальних напружень КМ. Введення модифікатора ДХДАФМ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із показниками ($\tau = 4,2$ МПа), які суттєво нижчими порівняно із вихідною матрицею ($\tau = 8,5$ МПа). Подальше збільшення концентрації модифікатора не забезпечує вагомego поліпшення результатів, лише демонструє нерівномірність та стрибкоподібність характеру впливу добавки на властивості епоксидної матриці. При збільшенні вмісту модифікатора до $q = 0,25, 1,00$ і $2,00$ мас.ч. показники адгезійної міцності при зсуві знаходяться у межах статистичної похибки (фактично не змінювались) порівняно з вихідною матрицею і склали $\tau = (8,5 \dots 8,9) \pm 0,4$ МПа. КМ із кількістю добавки – $q = 0,50, 1,25$ і $1,50$ мас.ч. відзначаються найменшими показниками порівняно із матрицею – $\tau = 6,2; 5,7$ і $5,5$ МПа.

Відомо [147, 148], що при формуванні клейового з'єднання виникають внутрішні (залишкові) напруження, які суттєво залежать від величини і характеру їх розподілу. Дані напруження суттєво знижують енергію активації руйнування клейового з'єднання. Тому важливим із практичної і теоретичної точки зору є експериментальне дослідження залишкових напружень у модифікованих композитних матеріалах.

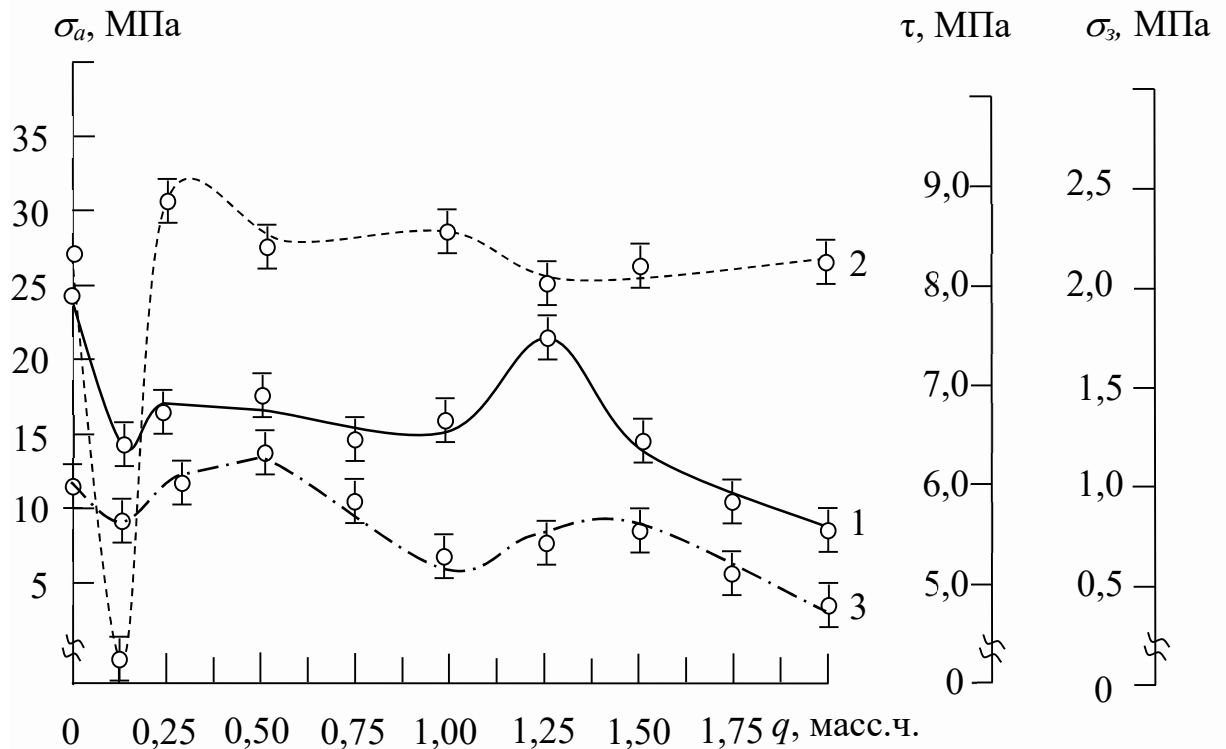


Рис. 3.1. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень КМ від вмісту модифікатора ДХДАФМ ($C_{13}H_{12}Cl_2N_2$): 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Введення модифікатора ДХДАФМ в кількості $q = 0,10$ мас.ч. призводить до суттєвого зниження показників залишкових напружень ($\sigma_3 = 0,89$ МПа) відносно немодифікованої матриці. Відмітимо наявність кореляції отриманих результатів згідно з схожості тенденцій зниження показників адгезійної міцності при відриві (рис. 3.1, крива 1) та зсуві (рис. 3.1, крива 2) і залишкових напружень (рис. 3.1, крива 3). Подальше введення модифікатора в кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує несуттєве підвищення залишкових напружень у КМ і складає $\sigma_3 = 1,05 \dots 1,10$ МПа. Відмітимо, що наявність даного діапазону концентрацій введеного модифікатора призводить до зниження адгезійної міцності на відрив ($\sigma_a = 17,5 \dots 17,7$ МПа). Водночас, адгезійна міцність при зсуві КМ за концентрації добавки у кількості $q = 0,25$ мас.ч. показує результати в межах

похибки показників для вихідної матриці $\tau = 8,5 \pm 4$ МПа. Навпаки, збільшення концентрації модифікатора до $q = 1,00$ мас.ч. забезпечує суттєве зниження ($\sigma_3 = 0,57$ МПа) показників залишкових напружень (рис. 3.1, крива 3). Відмітимо обернену тенденцію із приведеними вище результатами, котра показує, що адгезійна міцність при відриві суттєво зменшується (рис. 3.1, крива 1) водночас із збереженням показників для вихідної матриці стосовно адгезійної міцності при відриві (рис. 3.1, крива 2). Подальше збільшення кількості модифікатору до $q = 1,25 \dots 1,50$ мас.ч. забезпечує несуттєве зростання залишкових напружень до $\sigma_3 = 0,71 \dots 0,75$ МПа. Слід зазначити, що за вмісту добавки $q = 1,25$ мас.ч. на кривій залежності « $\sigma_a - q$ » (рис. 3.1, крива 1) адгезійна міцність при відриві досягає максимальних показників. Формування КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. забезпечує утворення матеріалу із найменшими залишковими напруженнями (рис. 3.1, крива 3). Однак, згідно із наведеними вище даними, сформований КМ не має підвищених показників адгезійних характеристик порівняно із вихідною матрицею.

Збільшення концентрації модифікатора приводить до зниження залишкових напружень в матеріалі, але спостерігали стрибкоподібний і нерівномірний характер впливу вмісту модифікатору на властивості епоксидної матриці. Динаміка впливу вмісту модифікатора на властивості епоксидної матриці добре узгоджується із динамікою показників адгезійної міцності при відриві та зсуві, що підтверджує достовірність отриманих даних. Максимальні значення адгезійних властивостей у комплексі ($\sigma_a = 17,7$ МПа, $\tau = 8,9$ МПа) спостерігали для КМ із модифікатором в кількості $q = 0,25$ мас.ч. Такий матеріал характеризується незначними показниками залишкових напружень – $\sigma_3 = 1,05$ МПа. Відповідно, використання даного модифікатору у вигляді добавки для поліпшення адгезійних властивостей не є доцільним.

3.1.2 Дослідження впливу 4,4'-діамінодіфенілметану на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту

Проведено випробування адгезійної міцності КМ із модифікатором 4,4-діамінодіфенілметаном (ДАФМ). При введенні у епоксидний зв'язувач модифікатора ДАФМ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. спостерігали суттєве зменшення показників адгезійної міцності матриці при відриві відносно немодифікованої матриці (майже у 2 рази). За такої концентрації показники адгезійної міцності становлять $\sigma_a = 12,2$ МПа (рис. 3.2, крива 1) Введення модифікатора у діапазоні $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч. призводить до формування КМ із мінімальними показниками адгезійних характеристик на кривій залежності « $\sigma_a - q$ » ($\sigma_a = 7,1 \dots 9,0$ МПа). Подальше збільшення концентрації добавки забезпечує покращення адгезійних властивостей модифікованої матриці. Зокрема, у діапазоні вмісту ДАФМ від $q = 1,50$ мас.ч. до $q = 2,00$ мас.ч. спостерігали збільшення показників нормальних напружень від $\sigma_a = 12,6$ МПа до $\sigma_a = 22,2$ МПа. Підкреслимо, що максимальними значеннями показників адгезійної міцності при відриві характеризується КМ із вмістом ДХДАФМ у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Проте, показники σ_a все рівно є меншими стосовно вихідної матриці. Отже, введення модифікатора у зв'язувач призводить до послаблення міжфазової взаємодії системи «епоксидний олігомер – металева основа» і міжмолекулярної взаємодії макромолекул смоли.

Протилежну динаміку встановлено на кривій залежності тангенціальних (дотичних) напружень від вмісту модифікатора у КМ. При додаванні ДАФМ у КМ в діапазоні $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч. відбувається підвищення показників адгезійної міцності при зсуві КМ від $\tau = 8,5$ МПа (для вихідної матриці) до $\tau = 9,1 \dots 10,2$ МПа. Подальше збільшення кількості модифікатора ($q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч.) призводить до монотонного зменшення показників дотичних напружень матриці до $\tau = 3,9 \dots 7,0$ МПа. Таким чином

спостерігали антибатну кореляцію показників адгезійної міцності при відриві і зсуві залежно від концентрації модифікатора. Тобто, за максимальних показників тангенціальних напружень (за вмісту добавки у кількості $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч.) спостерігали мінімальні показники адгезійної міцності при відриві розроблених КМ. Отримані результати дозволяють констатувати про наступне.

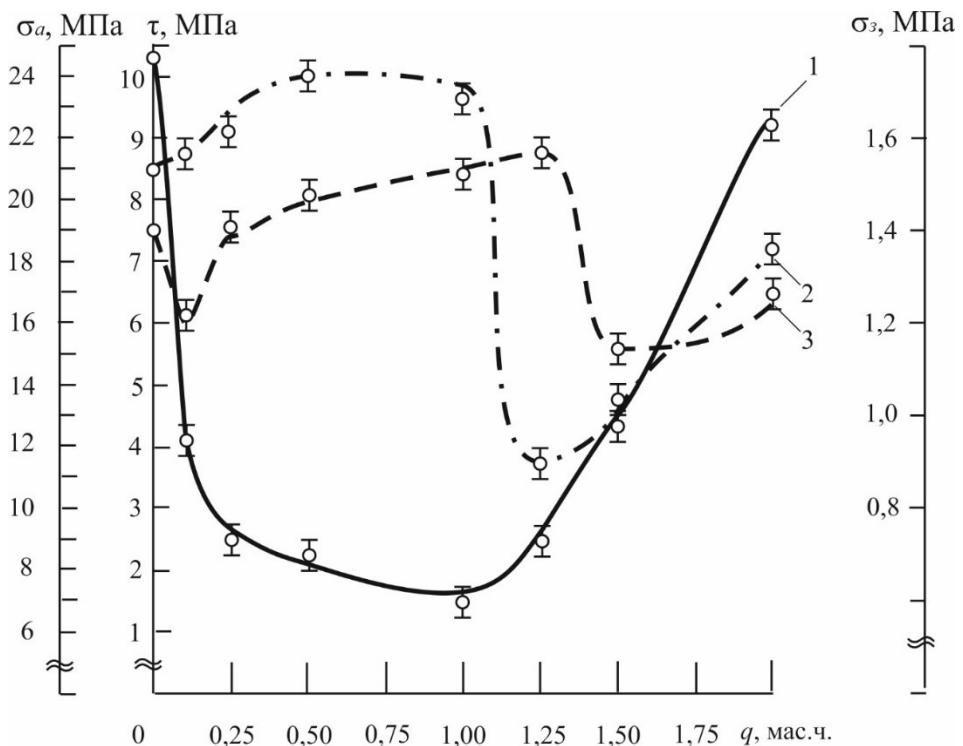


Рис. 3.2. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора ДАФМ: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Визначальним фактором для розроблених матеріалів є природа і напрямок дії сил руйнування. Матеріали доцільно використовувати для захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень, тоді як для деталей, що піддають впливу в основному нормальних сил,

використовувати розроблені модифіковані епоксидні матриці у вигляді основи для захисних покриттів не має змісту.

Схожу тенденцію (як і на кривій « $\tau - q$ ») спостерігали при аналізі залежності залишкових напружень у покриттях від вмісту модифікатора. Доведено (рис. 3.2, крива 3), що введення у епоксидний зв'язувач ДАФМ у кількості $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч. забезпечує підвищення залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,40$ МПа (для вихідної епоксидної матриці) до $\sigma_3 = 1,36 \dots 1,56$ МПа. Надалі збільшення вмісту модифікатора до $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. зумовлює формування КМ з невисокими показниками залишкових напружень ($\sigma_3 = 1,16 \dots 1,23$ МПа).

Спираючись на проведений аналіз результатів експерименту констатуємо, що модифікатор має неоднорідний характер впливу на властивості епоксидної матриці. Існують певні пропозиції у динаміці досліджуваних властивостей. Зокрема, матеріал із вмістом добавки у кількості $q = 0,50$ мас.ч. відзначається максимальними показниками адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 10,0$ МПа. Також при даній концентрації ДАФМ залишкові напруження у КМ складають $\sigma_3 = 1,5$ МПа, що майже не відрізняється від аналогічного показника для вихідної матриці ($\sigma_3 = 1,4$ МПа).

Навпаки, максимальними показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 22,2$ МПа) серед діапазону досліджуваних матеріалів характеризується КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. При цьому матриця характеризується меншими, порівняно з вихідною матрицею, залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,2$ МПа) і адгезійною міцністю при зсуві $\tau = 7,1$ МПа. Відповідно, можна стверджувати про симбатну кореляцію динаміки властивостей від вмісту модифікатора розроблених КМ, що є додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту.

Доведено неоднорідність характеру впливу модифікатора на властивості епоксидної матриці. Встановлено, що матеріал із вмістом

добавки у кількості $q = 0,50$ мас.ч. відзначається максимальними показниками адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 10,0$ МПа, залишкові напруження складають $\sigma_3 = 1,5$ МПа, що майже не відрізняється від аналогічного показника для вихідної матриці ($\sigma_3 = 1,4$ МПа). Однак, такий матеріал характеризується надто низькими показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 8,8$ МПа).

Додатково показано, що максимальними показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 22,2$ МПа) серед усього діапазону досліджуваних матеріалів характеризується композити із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. При цьому така матриця характеризується меншими порівняно з вихідною матрицею залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,2$ МПа) і адгезійною міцністю при зсуві $\tau = 7,1$ МПа.

Виходячи з цього, можна стверджувати про симбатну кореляцію динаміки властивостей від вмісту модифікатора розроблених КМ, що є додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту. Отримані результати дозволяють констатувати про те, що визначальним фактором при експлуатації розроблених матеріалів є природа і напрямок дії сил руйнування. Матеріали доцільно використовувати для захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень, тоді як для деталей, що піддають впливу в основному нормальних сил, використовувати розроблені модифіковані епоксидні матриці у вигляді основи для захисних покриттів не має змісту.

3.2 Фізико-механічні властивості модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном та 4,4'-діамінодифенілметаном епоксидної матриці

Досліджено показники фізико-механічних характеристик за різного вмісту добавок для подальшого аналізу впливу модифікаторів на властивості КМ. Доведено [149–151] (рис. 3.3), що показники характеристик

ненаповненої, але модифікованої УЗО епоксидної матриці становлять: модуль пружності при згинанні – $E = 2,8$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 48,0$ МПа, ударна в'язкість – $W = 7,4$ кДж/м².

Показано (рис. 3.3, крива 1), що введення до епоксидного олігомеру модифікатора ДХДАФМ за незначної кількості ($q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.) не впливає на когезійні властивості КМ суттєвим чином – показники даної характеристики майже не змінюються і знаходяться в межах похибки експерименту $E = 2,7 \dots 2,9$ ГПа. Введення модифікатора у кількості $q = 1,00 \dots 1,25$ мас.ч. призводить до несуттєвого зменшення модуля пружності матеріалів від $E = 2,9$ ГПа до $E = 2,7$ ГПа. Подальше збільшення вмісту ДХДАФМ у кількості $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. забезпечує монотонне підвищення величини модуля пружності КМ. Максимальні показники модуля пружності при згинанні ($E = 3,3$ ГПа) характерні для КМ із вмістом добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Отже, суттєвий вплив модифікатора на дану характеристику не виявлено.

Надалі, досліджено руйнівні напруження при згинанні модифікованих КМ. Показано (рис. 3.3, крива 2), що введення ДХДАФМ у епоксидний олігомер ЕД-20 за незначної концентрації – $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує формування КМ із покращеними когезійними властивостями. При цьому максимальні показники ($\sigma_{32} = 61,8$ МПа) на кривій залежності « $\sigma_{32} - q$ » спостерігали для композитів із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. Подальше введення добавки у кількості $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до зниження значень руйнівних напружень, причому мінімальні характеристики ($\sigma_{32} = 35,8$ МПа) спостерігали для КМ з кількістю модифікатора – $q = 2,00$ мас.ч. Таким чином, залежно від вмісту модифікатора спостерігали антибатну кореляцію показників фізико-механічних характеристик КМ: модуля пружності та руйнівних напружень при згинанні відповідно.

Випробування ударної в'язкості КМ, модифікованих ДХДАФМ, показали наступне. Експериментально встановлено (рис. 3.3, крива 3), що

введення модифікатора ДХДАФМ у кількості $q = 0,10$ мас.ч. підвищує ударну в'язкість КМ до максимуму від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 11,9$ кДж/м².

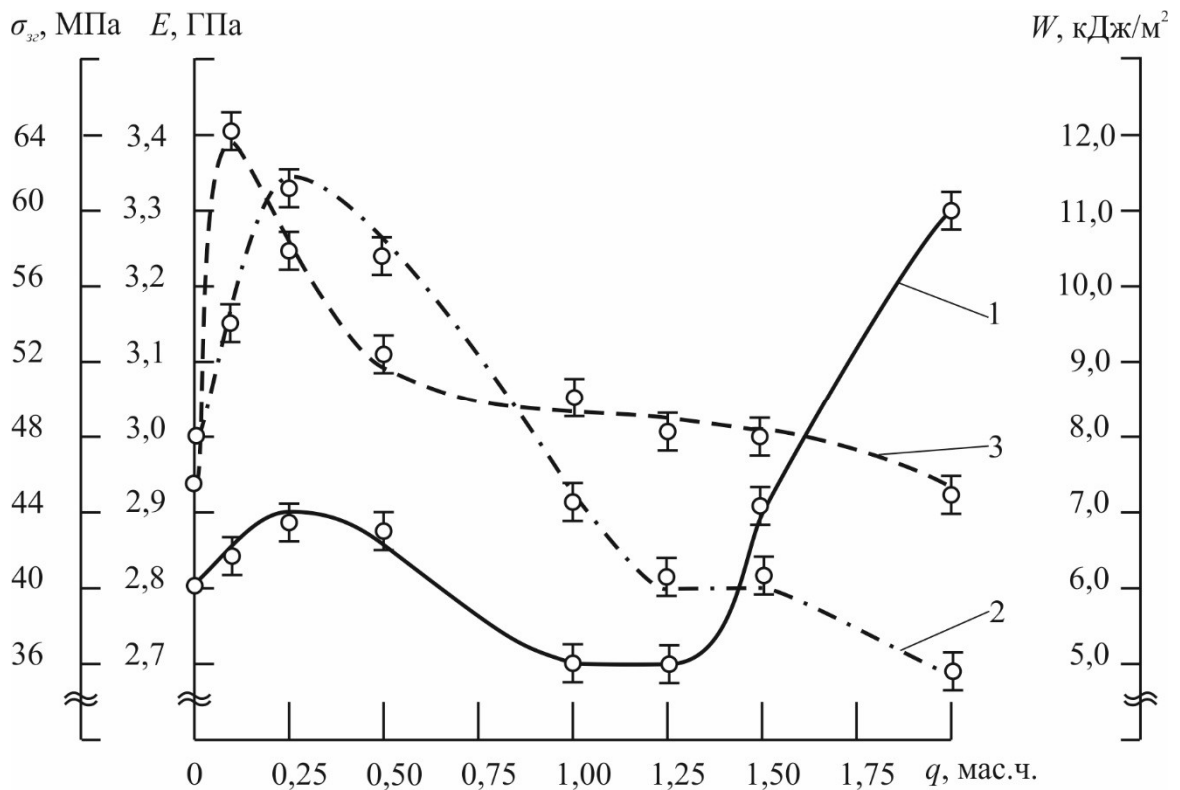


Рис. 3.3. Вплив модифікатора ДХДАФМ на фізико-механічні властивості матриці: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 3 – ударна в'язкість (W)

Поступове збільшення концентрації модифікатора у діапазоні $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до монотонного зниження поглинання механічної енергії матеріалами у процесі ударних навантажень, досягаючи мінімального значення – $W = 7,4$ кДж/м², характерного для композиту із вмістом ДХДАФМ – $q = 2,00$ мас.ч. Даний мінімум є ідентичним до показників ударної в'язкості немодифікованої матриці. Додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту є наявність антибатної кореляції показників на кривих « $E - q$ » і « $W - q$ ». При концентрації $q = 2,00$ мас.ч. виявлено максимальне значення модуля

пружності та мінімальне значення ударної в'язкості КМ. Відмітимо наявність симбатної кореляції значень на кривих « $E - q$ », « $\sigma_{зг} - q$ » і « $W - q$ » у діапазоні концентрацій $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч., при якому значення усіх трьох показників монотонно знижуються. Спираючись на отримані результати, обрано оптимальну концентрацію модифікатора ДХДАФМ в епоксидному олігомері ЕД-20 – $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. Введення добавки за такого вмісту забезпечує формування КМ з поліпшеними когезійними властивостями.

Проведено аналогічні випробування когезійних характеристик КМ при додаванні в епоксидний олігомер ЕД-20 модифікатора ДАФМ. Показано (рис. 3.4, крива 1), що введення у епоксидний зв'язувач модифікатора за незначного вмісту ($q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч.) призводить до зменшення показників модуля пружності від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,6$ ГПа (при $q = 0,25$ мас.ч.). Подальше введення ДАФМ у кількості $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. забезпечує монотонне підвищення показників модуля пружності при згинанні КМ. При цьому максимальне значення ($E = 2,9$ ГПа) отримано для композиту із вмістом добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Можна стверджувати, що введення модифікатора у досліджуваному діапазоні концентрацій не має суттєвого впливу на величину модуля пружності епоксидної матриці.

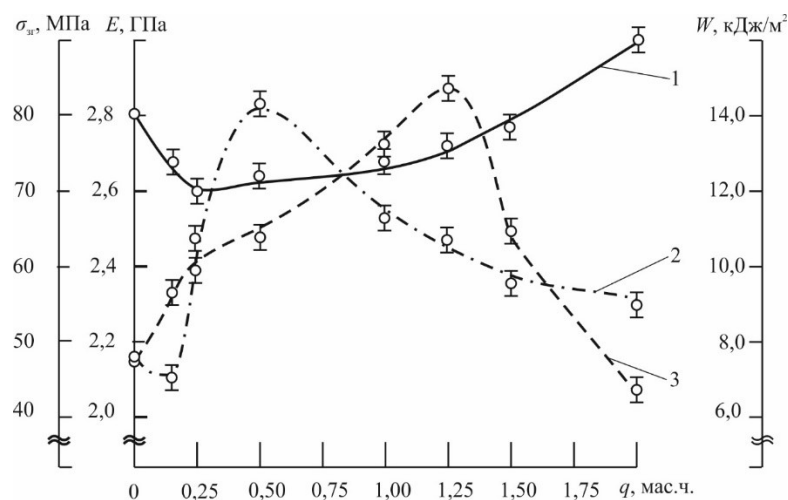


Рис. 3.4 Вплив модифікатора ДАФМ на фізико-механічні властивості матриці: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні ($\sigma_{зг}$); 3 – ударна в'язкість (W)

При дослідженні руйнівних напружень при згинанні модифікованих КМ можна констатувати наступне. За незначної концентрації добавки ($q = 0,10$ мас.ч.) спостерігали зменшення показників від $\sigma_{зг} = 48,0$ МПа (для вихідної епоксидної матриці) до $\sigma_{зг} = 45,5$ МПа (рис. 3.4, крива 2). Подальше введення модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує суттєве підвищення значень руйнівних напружень до $\sigma_{зг} = 61,0 \dots 80,5$ МПа, причому максимум ($\sigma_{зг} = 80,5$ МПа) на кривій залежності « $\sigma_{зг} - q$ » спостерігали для КМ із вмістом добавки – $q = 0,50$ мас.ч. Слід зазначити, що дані показники суттєво перевищують існуючі у немодифікованій епоксидній матриці на основі олігомеру ЕД-20.

Припускали, що суттєве поліпшення когезійних властивостей КМ за оптимального вмісту модифікатора зумовлено значною активністю до взаємодії аміногруп (NH_2) модифікатора з боковими групами епоксидного олігомеру. У цьому випадку формується розгалужена сітка полімеру з великим міжмолекулярним розподілом, що поліпшує пружні властивості розробленого матеріалу. Надалі збільшення кількості ДАФМ призводить до монотонного зниження руйнівних напружень композитів до $\sigma_{зг} = 55,8$ МПа за вмісту модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч.

Результати дослідження впливу модифікатора ДАФМ на ударну в'язкість отриманих матеріалів свідчать про наступне. Навіть при мінімальному вмісті добавки ($q = 0,10$ мас.ч.) ударна в'язкість КМ зростає від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 9,1$ кДж/м² (рис. 3.4, крива 3). Подальше збільшення концентрації ДАФМ у діапазоні $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч. забезпечує підвищення ударної в'язкості КМ до $W = 10,1 \dots 14,8$ кДж/м². Надалі збільшення вмісту добавки ($q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч.) призводить до суттєвого зниження показників ударної в'язкості до $W = 6,4$ кДж/м². Таким чином спостерігається антибатна кореляція показників на кривих « $E - q$ » та « $W - q$ », де максимум модуля пружності співпадає із мінімумом ударної в'язкості. Додатково виявлено симбатну кореляцію показників руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості, де присутнє синхронне збільшення показників властивостей КМ за

вмісту добавки – $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. і їх зменшення за вмісту ДАФМ – $q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч. відповідно.

Виходячи з наведених вище результатів дослідження, для формування КМ із поліпшеними когезійними властивостями є дві оптимальні концентрації модифікатора ДАФМ в епоксидному олігомері ЕД-20 – $q = 0,5$ мас.ч. та $q = 1,0$ мас.ч.

Після проведеного порівняння властивостей КМ з оптимальними концентраціями обох модифікаторів зробили припущення, що наявність атомів хлору у модифікаторі ДХДАФМ ($C_{13}H_{12}Cl_2N_2$) призводить до незначного послаблення хімічних та фізичних зв'язків у структурній сітці полімеру. Це позначається на когезійних характеристиках новоутворених композитних матеріалів. Припускали, що вагомою причиною суттєвого підвищення когезійних властивостей утворених КМ є наявність аміногруп, ідентичних до існуючих у епоксидного олігомеру і твердника ПЕПА.

Вважали, що введення модифікатора в даних пропорціях забезпечує утворення фізико-хімічних реакцій, утворюючих поєднання структурних сіток модифікатора та олігомеру, що, у свою чергу, приводить до збільшення густини просторової сітки матриці у цілому. Як наслідок, міцність матеріалу суттєво збільшується через рівномірне розподілення концентраторів напруг у об'ємі композиту за критичного вмісту модифікатора. Подальше збільшення концентрації добавок призводить до поступового перевантаження реакційної системи при консолідації утворення реакційноздатних груп, і, як наслідок, хаотично розташовує новоутворені концентратори напруг по усьому об'єму КМ. Це призводить до неповного зшивання макромолекул компонентів у гомогенній системі.

Внаслідок аналізу отриманих показників фізико-механічних властивостей встановлено наступне:

1. Введення модифікатора 3,3' - дихлор - 4,4' –діамінодіфенілметану в епоксидний олігомер ЕД-20 є критичним при концентрації $q = 0,25$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У цьому випадку формується

матеріал з поліпшеними фізико-механічними властивостями порівняно з вихідною (ненаповненою) епоксидною матрицею: модуль пружності при згинанні зростає від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,9$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 61,8$ МПа, а ударна в'язкість від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 10,5$ кДж/м²;

2. Введення модифікатора 3,3' - дихлор - 4,4' -діамінодифенілметану в епоксидний олігомер ЕД-20 є додатково критичним при концентрації $q = 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У цьому випадку формується матеріал з покращеними фізико-механічними властивостями порівняно з вихідною (ненаповненою) епоксидною матрицею: модуль пружності при згинанні зростає від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,9$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 56,5$ МПа, а ударна в'язкість від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 8,9$ кДж/м²;

3. Введення модифікатора 4,4-діамінодифенілметану у епоксидний олігомер ЕД-20 є критичним при концентрації $q = 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У цьому випадку формується матеріал з покращеними фізико-механічними властивостями порівняно з вихідною (ненаповненою) епоксидною матрицею: модуль пружності при згинанні при цьому зменшується від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,6$ ГПа, однак руйнівні напруження при згинанні збільшуються від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,5$ МПа, а ударна в'язкість від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 11,0$ кДж/м²;

4. Введення модифікатора 4,4-діамінодифенілметану у епоксидний олігомер ЕД-20 є додатково критичним при концентрації $q = 1,00$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У цьому випадку формується матеріал з покращеними фізико-механічними властивостями порівняно з вихідною (ненаповненою) епоксидною матрицею: модуль пружності при згинанні при цьому зменшується від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,7$ ГПа, однак руйнівні напруження при згинанні збільшуються від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 67,8$ МПа, а ударна в'язкість від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 12,8$ кДж/м².

3.3. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном та 4,4' діамінодифенілметаном епоксидної матриці

Не зважаючи на надійність використання епоксидних КМ у різних галузях промисловості завдяки їх поліпшеним адгезійним і когезійним властивостям слід виділяти увагу до їх стандартних недоліків, таких як суттєва різниця між термічним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) металу чи сплаву і полімерного матеріалу і невисока теплостійкість. Дані фактори суттєво впливають на зменшення міжремонтного ресурсу деталей транспорту, де активно використовуються захисні полімерні покриття.

Відомо, що поліпшення захисних покриттів на основі КМ можливо забезпечити шляхом введення добавок у вигляді модифікаторів, пластифікаторів та наповнювачів за гомеопатичного вмісту [82, 85, 140, 152]. Доведено, що для отримання КМ із оптимальними властивостями доцільно використання модифікаторів у кількості 0,1...2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. [85, 140, 141, 153–155] Цікавим з наукової точки зору є дослідження впливу модифікаторів ДХДАФМ і ДАФМ на формування епоксикомпозитів із поліпшеними властивостями. Обидва модифікатори містять активні групи, подібні до твердника ПЕПА. Прогнозовано, це має збільшити швидкість перебігу фізико-хімічних процесів зшивання, що, в свою чергу, має забезпечити підвищення показників теплофізичних характеристик досліджуваних матеріалів.

3.3.1. Дослідження теплофізичних властивостей епоксидного олігомеру ЕД-20, модифікованого 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном

Дослідження змін у структурі КМ, особливо при підвищенні температури, є важливою частиною досліджень теплофізичних характеристик матеріалів внаслідок можливості оцінювання температурного діапазону для подальшого їх використання [128]. Це складає одну з

відправних точок для проведення досліджень теплофізичних властивостей КМ, модифікованих ДХДАФМ, у тому числі теплостійкості за Мартенсом (рис. 3.5). З попередніх результатів дослідження відомо, що теплостійкість модифікованої УЗО (ультразвуковою обробкою) епоксидної матриці складала 341 К [22, 30]. При введенні у зв'язувач модифікатора ДХДАФМ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. спостерігали підвищення показників теплостійкості до $T = 349$ К. Подальше збільшення вмісту модифікатора доводить, що на кривій « $T - q$ » утворюється максимум ($T = 370$ К) при вмісті добавки у кількості $q = 0,25$ мас.ч. За концентрації ДХДАФМ у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. формуються КМ, що відрізняються пониженими показниками теплостійкості ($T = 362 \dots 364$ К). При аналізі результатів дослідження КМ, що містять модифікатор у кількості $q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч., спостерігали значення теплостійкості, які знаходяться в межах похибки експерименту ($T = 363 \dots 365$ К). Відмітимо, що у цілому використання модифікатора незалежно від концентрації забезпечує підвищення теплостійкості модифікованих КМ. Припускали, що причиною суттєвого покращення даних показників є наявність ідентичних аміногруп NH_2 у модифікатора ДХДАФМ і твердника ПЕПА. Завдяки даним активним групам відбувається утворення просторової сітки полімеру, що, в свою чергу, забезпечує інтенсифікацію перебігу процесів при полімеризації КМ. Передбачали, що в сформованій сітці розчинений модифікатор рівномірно розподіляється по усьому об'єму композицій. Відмітили дві оптимальні концентрації добавки ($q = 0,25$ мас.ч. та $q = 1,50$ мас.ч.), у результаті чого формуються КМ з максимальними показниками теплостійкості – $T = 370$ К та $T = 368$ К відповідно.

Проведено аналіз релаксаційних переходів у модифікованих епоксикомпозитах. Додатково проаналізовано рухливість незалежних кінетичних елементів макромолекул та сегментів у модифікованому епоксидному зв'язувачі, що дозволило опосередковано оцінити швидкість переходу матеріалів із високоеластичного у склоподібний стан. При

зростанні температури рухливість сегментів і бокових груп макромолекул епоксидного зв'язувача збільшується синхронно зі швидкістю переходу з нерівноважного стану у рівноважний. Вважали, що зростання температури збільшує швидкість перебігу релаксаційних процесів. Встановлено оптимальні значення T_c у КМ із вмістом ДХДАФМ. Це спостерігали для матеріалів у діапазоні концентрацій добавки – $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. (рис. 3.5).

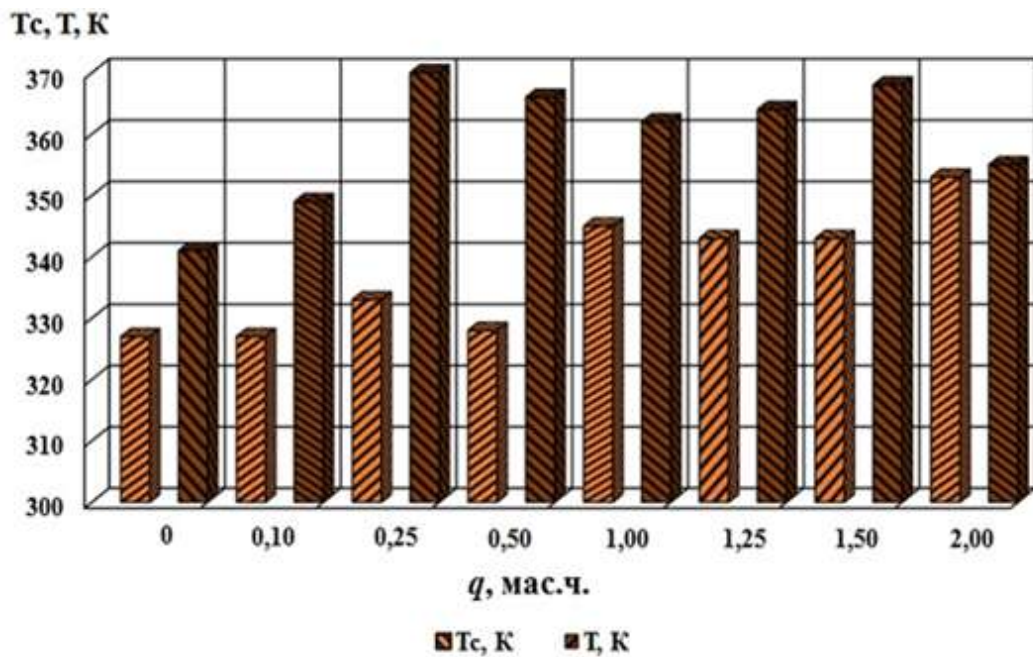


Рис. 3.5. Динаміка теплостійкості та температури склування епоксидної матриці від вмісту модифікатора ДХДАФМ

Додатково досліджували усадку модифікованих зразків. Величина останньої не перевищувала 0,02 % (рис. 3.6). Отримані результати доводять вплив модифікатора на теплофізичні властивості матриці. Це є свідченням можливості використання КМ у вигляді покриттів, які експлуатують у різних температурних діапазонах.

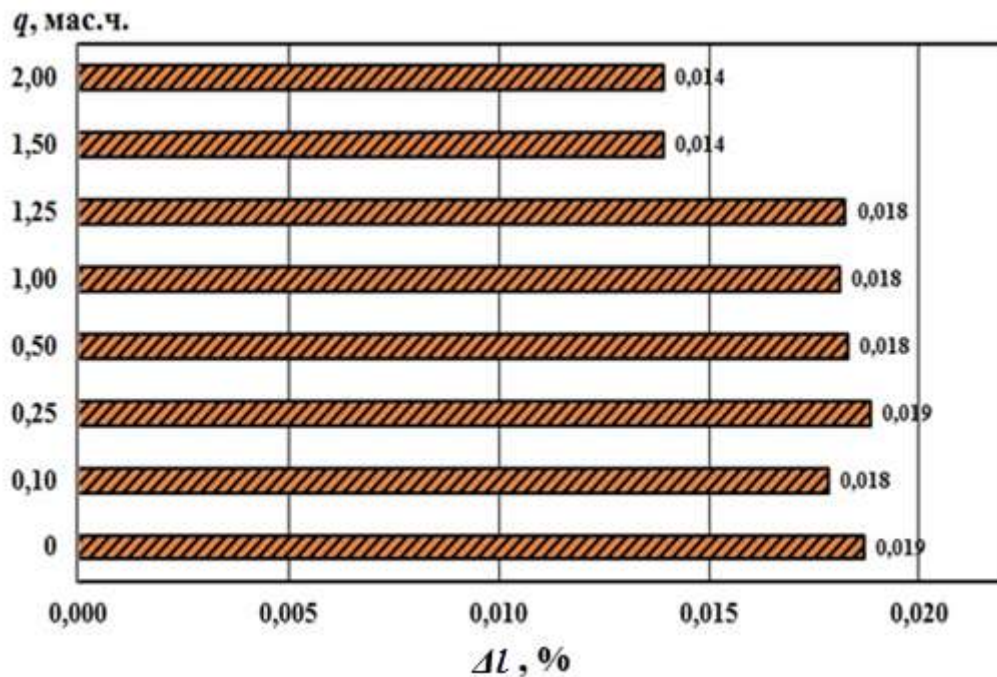


Рис. 3.6. Залежність усадки КМ від вмісту модифікатора ДХДАФМ

Додатково встановлено (рис. 3.7, табл. 3.1), що зростання температури забезпечує збільшення показників ТКЛР досліджуваних КМ. Відмітимо, що мінімальні показники ТКЛР ($\alpha = (2,89...3,13) \times 10^{-5}$) K^{-1} детерміновано у КМ із концентрацією ДХДАФМ у кількості $q = 1,00...1,50$ мас.ч за температурного діапазону $T = 303...423$ К. При температурних діапазонах $T = 303...473$ К також спостерігали мінімальні показники ТКЛР при аналогічних концентраціях добавки у КМ – $\alpha = (6,54...6,85) \times 10^{-5}$ K^{-1} . Також звертаємо увагу на КМ із концентрацією модифікатора у кількості – $q = 2,00$ мас.ч., у якого значення температурного коефіцієнту лінійного розширення складає $\alpha = 5,69 \times 10^{-5}$ K^{-1} у температурному діапазоні 303...473 К.

Надалі у роботі досліджено та проаналізовано поведінку епоксидних композитів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3.8). При дослідженні процесу руйнування зв'язків у модифікованій матриці обрано швидкість піднімання температури зразків $v = 10$ К/хв.

Таблиця 3.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

Вміст модифікатора ДХДАФМ, q , мас.ч.	Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Вихідна матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
0,10	1,88	1,99	3,11	7,30
0,25	1,30	2,50	3,50	7,10
0,50	1,58	2,78	3,76	7,85
1,00	2,61	2,46	3,13	6,54
1,25	1,25	1,57	3,21	6,85
1,50	1,57	2,03	2,89	6,57
2,00	1,60	2,39	3,29	5,69

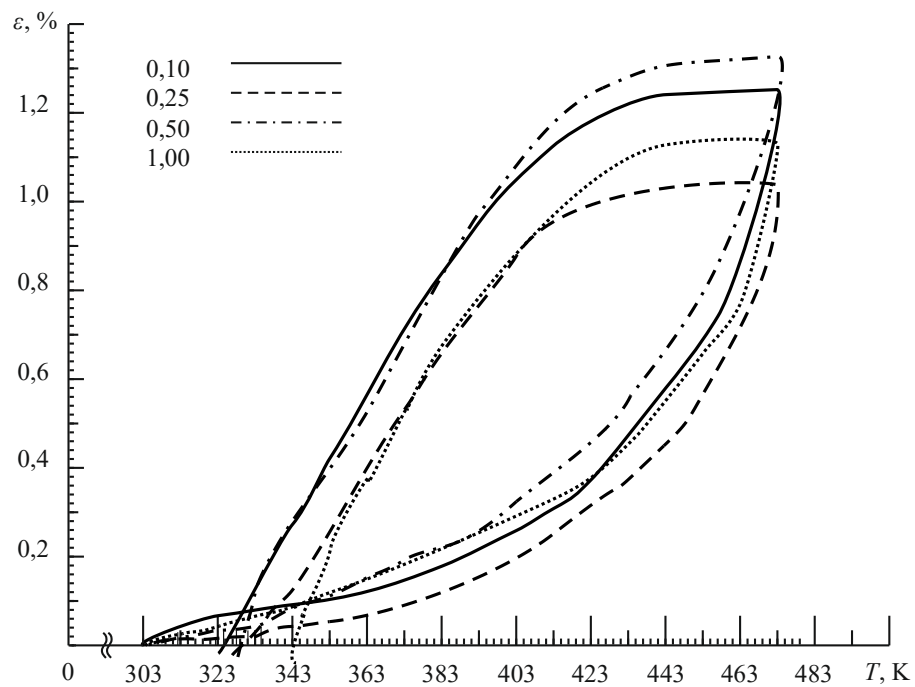


Рис. 3.7, а. Дилатометричні криві КМ (вміст модифікатора – $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч.).

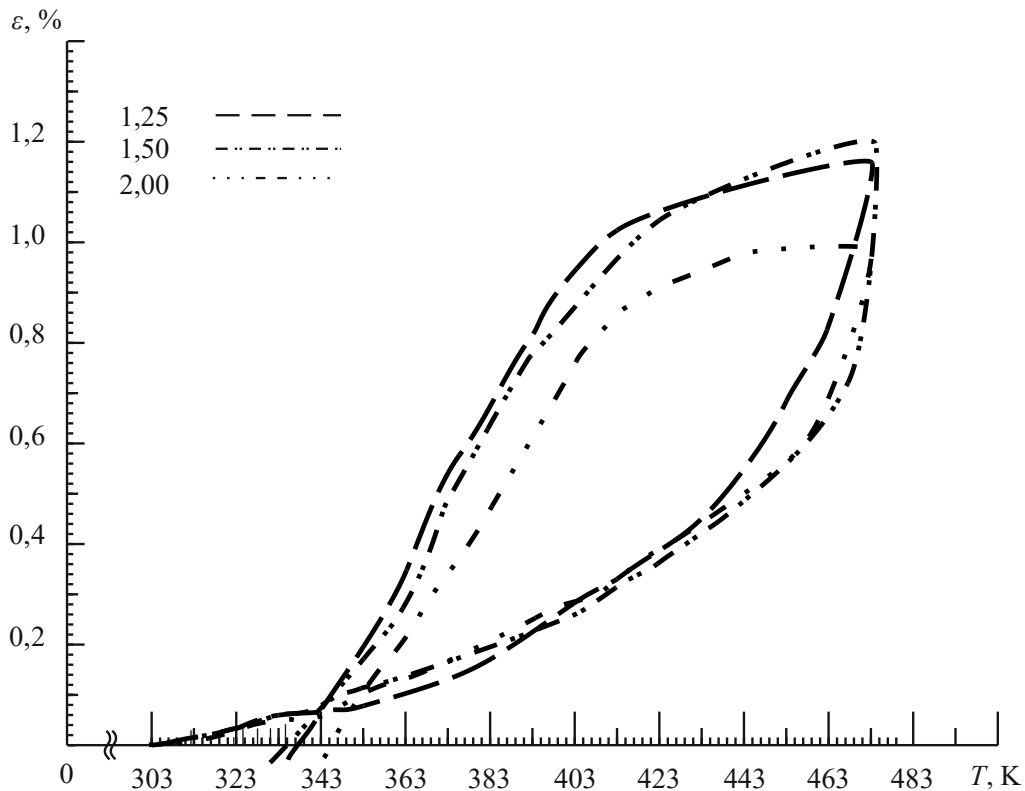


Рис. 3.7, б. Дилатометричні криві КМ (вміст модифікатора: $q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч.).

Експериментально встановлено, що у досліджуваних КМ відсутня втрата маси у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 537$ К (рис. 3.8, табл. 3.2). Це свідчить про відсутність суттєвих структурних перетворень під час нагрівання модифікованих КМ. Під час початкового етапу нагрівання зразків (від $T_0 = 303$ К до $T_0 = 537$ К) деструкції не спостерігали. Матеріал із найменшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 595$ К і $T_0 = 537$ К) має добавку 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметан у кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч відповідно, що зумовлює утворення КМ із підвищеною стійкістю до температурного впливу. Завершення термічної деструкції спостерігали для досліджуваних КМ у діапазоні температури $T_k = 736 \dots 826$ К. Доведено, що відносна втрата маси складала $55,3 \dots 82,0$ %. Цікаві результати спостерігали у КМ з вмістом модифікатора $q = 1,00$ мас.ч. та $q = 1,25$ мас.ч., для яких втрата маси складає відносно невеликий та мінімальний відсоток відповідно, окрім цього температура початку

деструкції становить $T_0 = 629$ К та $T_0 = 639$ К. Дані показники суттєво перевищують існуючі у немодифікованій матриці (табл. 3.2), що є одним із вирішальних факторів при виборі розробленого матеріалу із оптимальними експлуатаційними характеристиками.

Таблиця 3.2

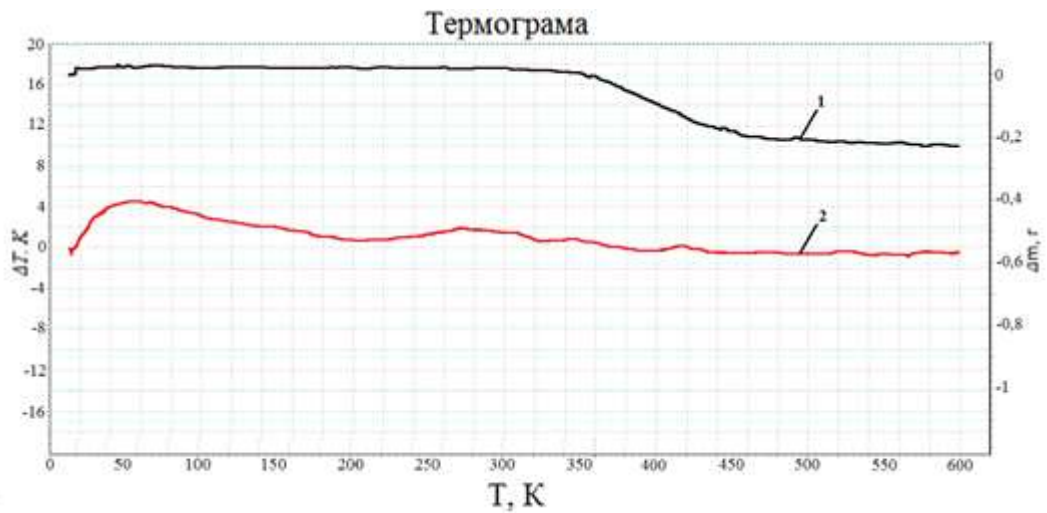
Термостійкість КМ, модифікованих ДХДАФМ

Вміст модифікатору, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ξ_m , %
Матриця	600	619	626	645	734	73,3
0,10	640	646	653	667	825	65,7
0,25	594	622	631	643	774	79,0
0,50	639	643	650	669	778	71,0
1,00	628	635	640	655	757	73,0
1,25	639	644	651	663	735	55,3
1,50	609	624	630	641	776	76,0
2,00	537	605	625	640	777	82,0

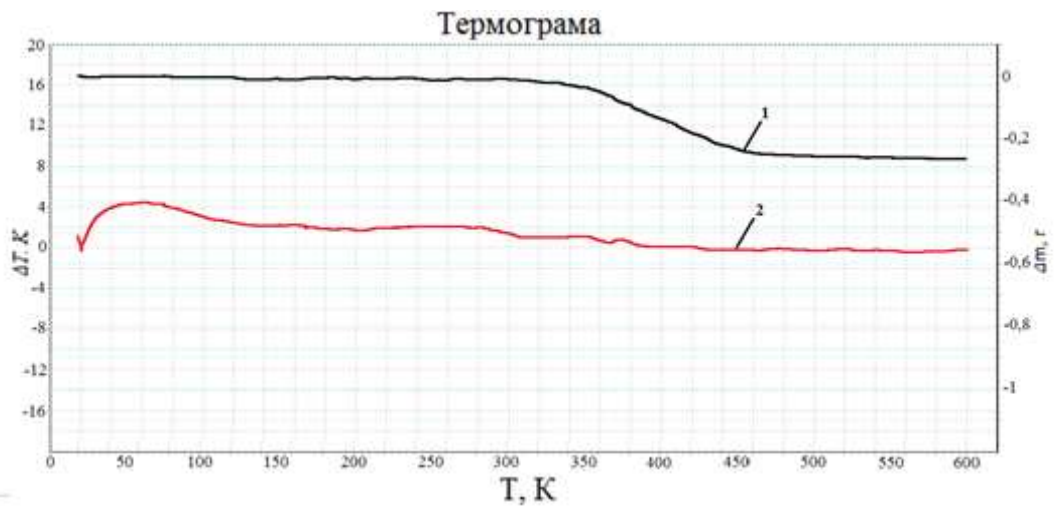
Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Значна різниця втрати маси ($\Delta\varepsilon_m = 20$ %) є свідченням наявності перебігу деструктивних процесів. Констатуємо, що КМ даного типу ($q = 1,00 \dots 1,25$ мас.ч.) доцільно використовувати в зазначеному діапазоні температур через часткове нівелювання процесів термічної деструкції. Визначальними параметрами в даному випадку є зазначена вище початкова температура деструкції (T_0), яка характеризує початок руйнування хімічних зв'язків.

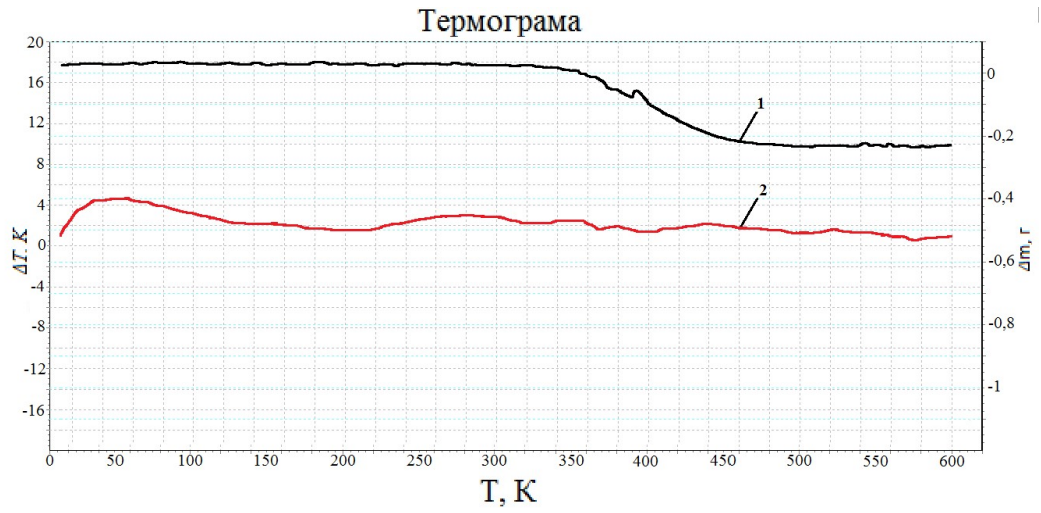
Паралельно проводили аналіз ДТА кривих (рис. 3.8, крива 2) у температурних діапазонах ($\Delta T = 300 \dots 540$ К). Встановлено наявність екзотермічних ефектів, величина яких також є одним із важливих параметрів, що характеризують початок деструкції та структурні перетворення, які відбуваються у епоксикомпозитних матеріалах.



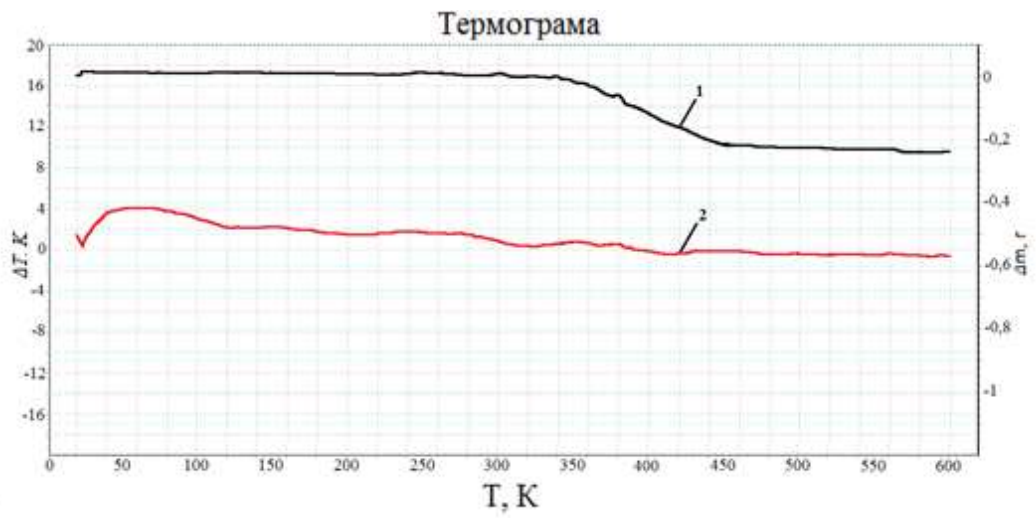
(a)



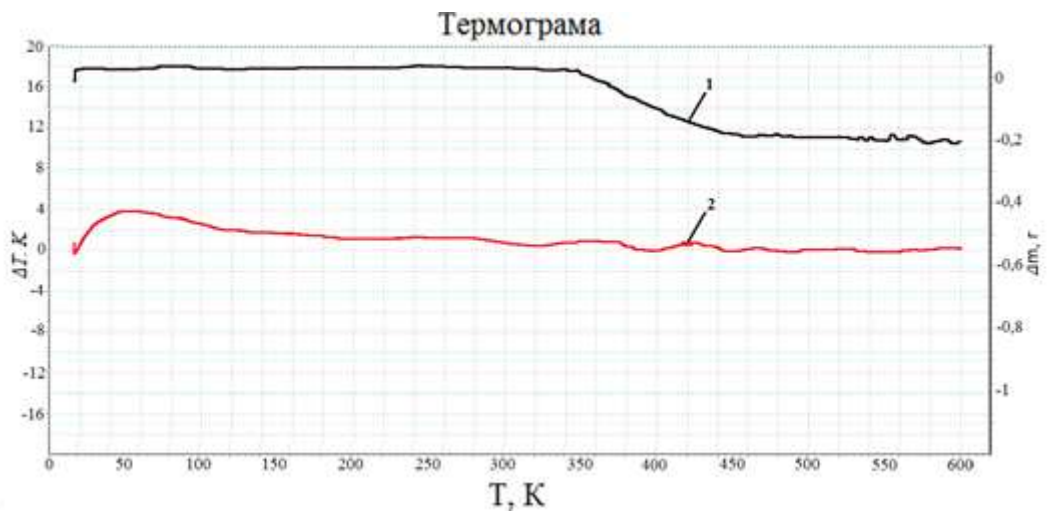
(б)



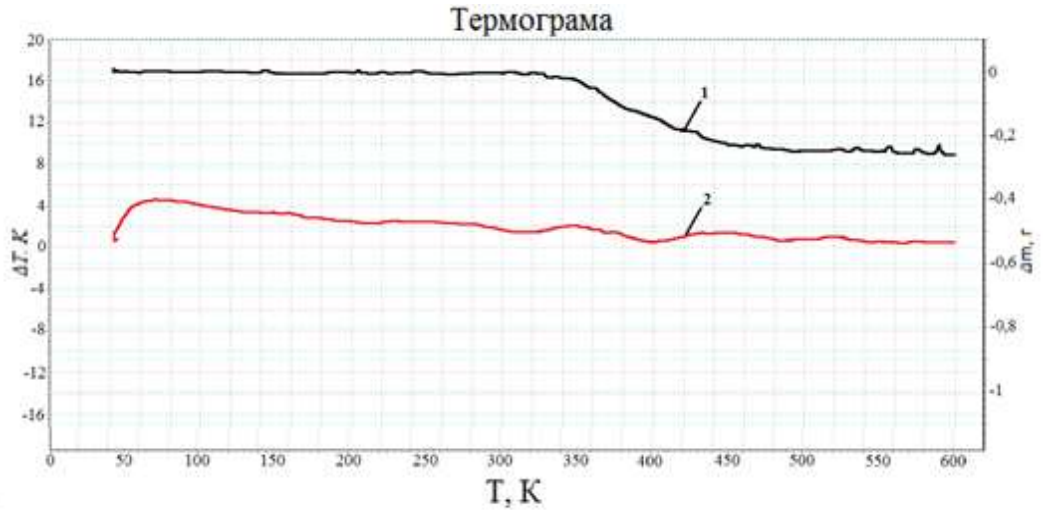
(B)



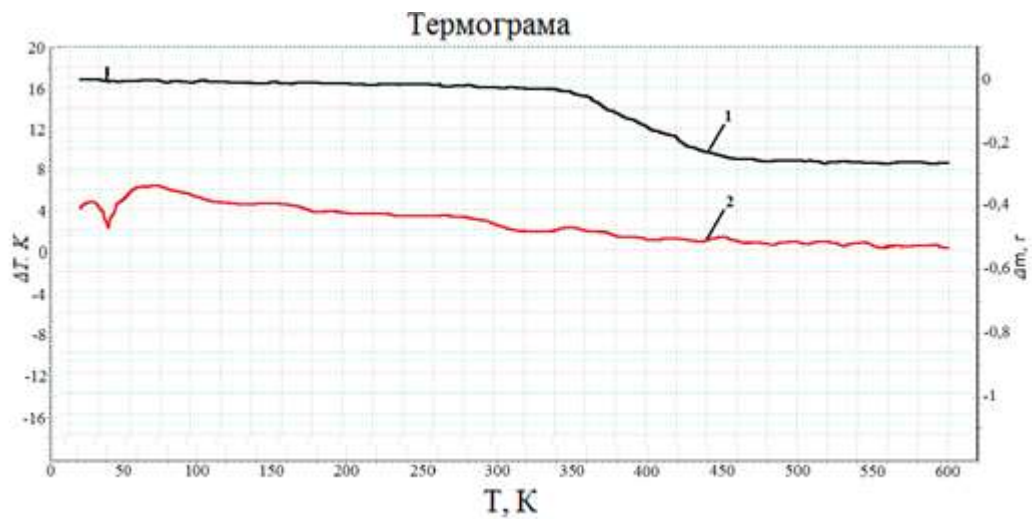
(Г)



(Д)



(e)



(ж)

Рис. 3.8. Дериватограми модифікованих ДХДАФМ епоксидних матриць, q , мас.ч.: а) 0,10; б) 0,25; в) 0,50; г) 1,00; д) 1,25; е) 1,50; ж) 2,00

Експериментально встановлено максимальні значення екзофектів (табл. 3.3), які, порівняно з немодифікованою матрицею ($T_{max} = 618$ К), складають $T_{max} = 619...696$ К, отримані для КМ із вмістом 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметану у кількості $q = 0,50...2,00$ мас.ч. Результати наочно демонструють наявність позитивного впливу модифікатора на максимальну

величину піку екзоєфектів: різниця між мінімумом (показник матриці) та максимумом для КМ із вмістом добавки у кількості $q = 1,25$ мас.ч. складає 78 К. Суттєве збільшення величини піку екзоєфекту зумовлено поліпшенням термостабільності КМ, а це, у свою чергу, зумовлено покращеними когезійними властивостями в умовах впливу теплового поля.

Таблиця 3.3

Температурні інтервали екзоєфектів КМ згідно аналізу ДТА кривих

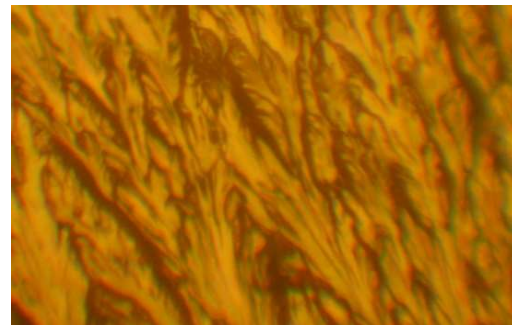
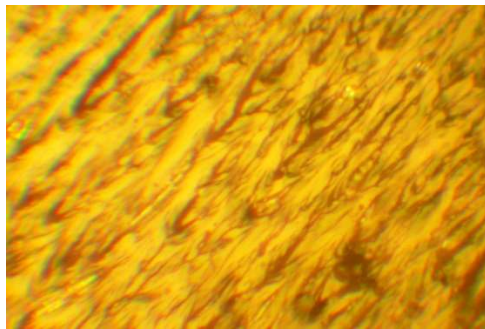
Вміст модифікатора ДХДАФМ, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоєфектів				Максимальне значення екзоєфектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	2	618
0,10	600	670	69	1	616
0,25	456	639	182	2	533
0,50	598	641	43	1	623
1,00	593	683	90	1	624
1,25	670	718	48	1	696
1,50	593	673	80	2	621
2,00	599	769	170	1	619

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

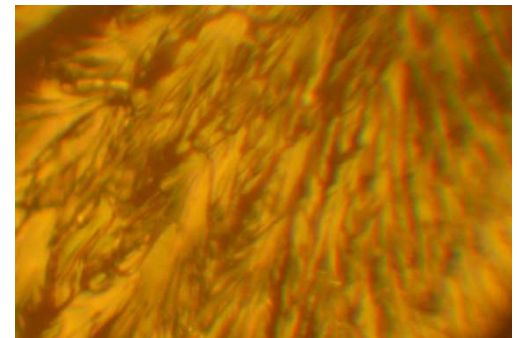
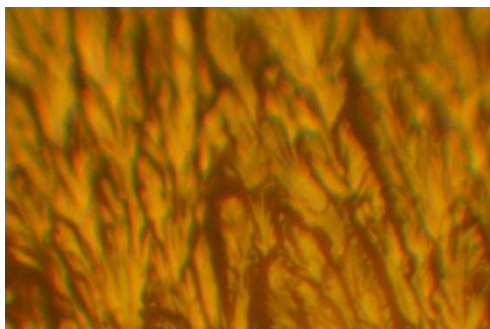
Відмітимо наявність кореляції отриманих результатів дослідження ТКЛР, величини піку екзоєфекту, точки склування та втрати маси для КМ у діапазоні концентрацій модифікатора $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч. У цьому випадку

формується КМ із оптимальними показниками характеристик, що є неопосередкованим свідченням достовірності проведених досліджень.

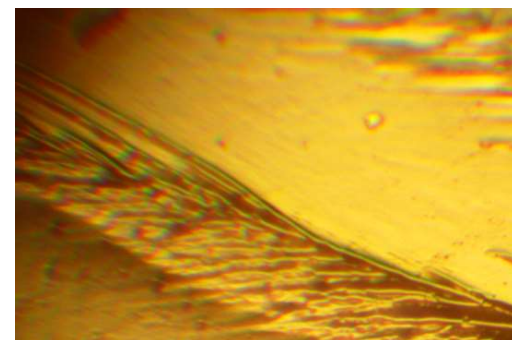
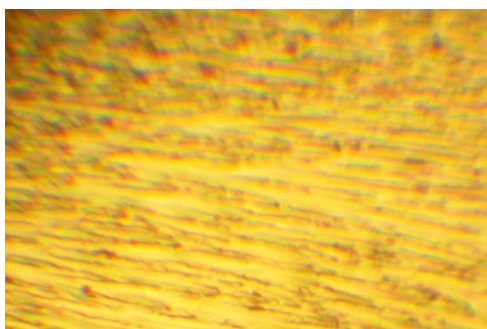
На завершальному етапі досліджували топологію зламу модифікованих 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном епоксикомпозитів для додаткового аналізу впливу модифікатора на структуру і теплофізичні властивості КМ (рис. 3.9).



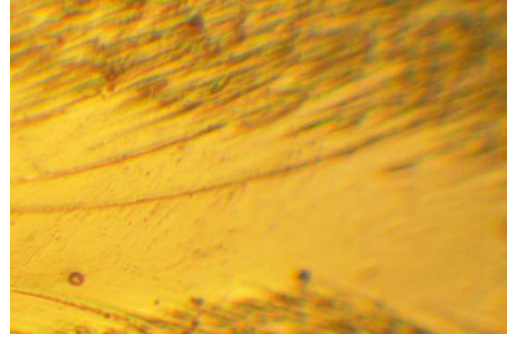
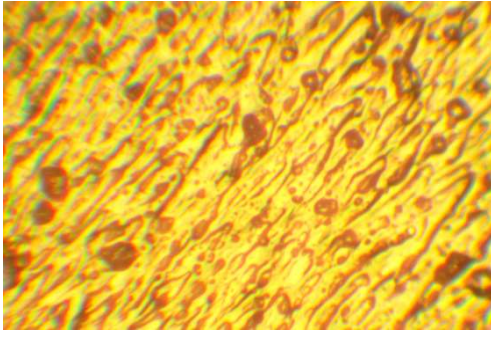
а)



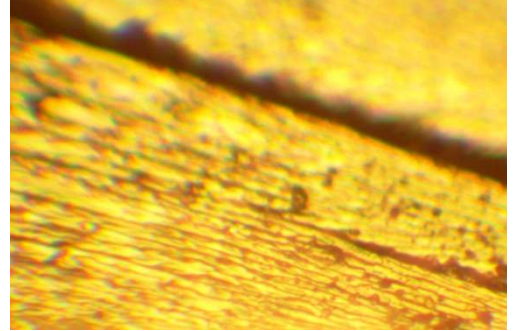
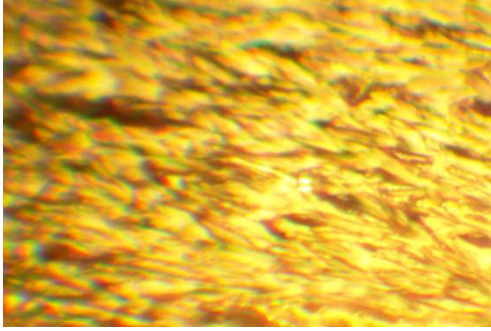
б)



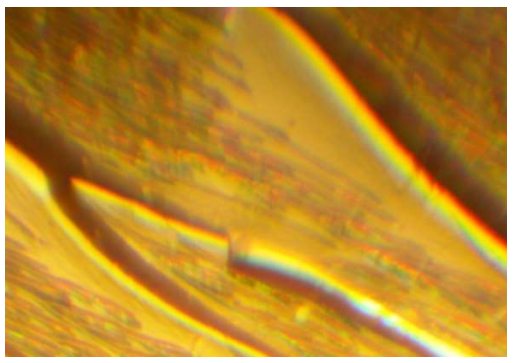
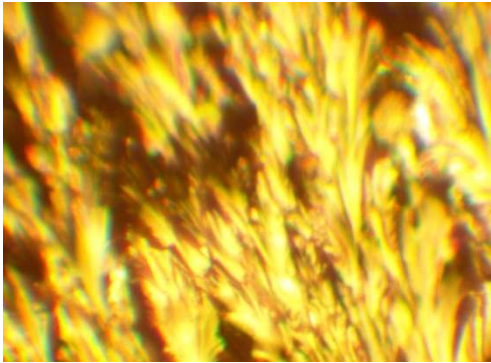
в)



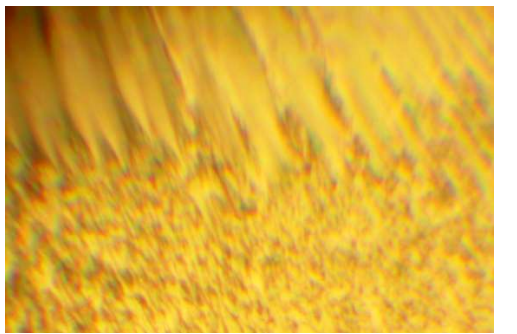
г)



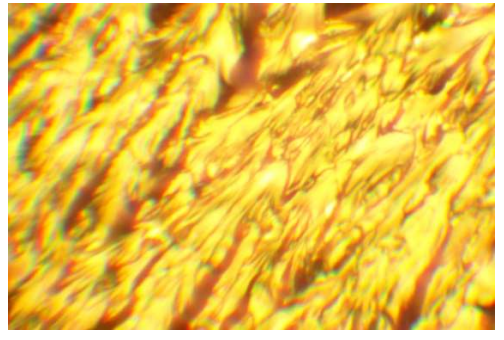
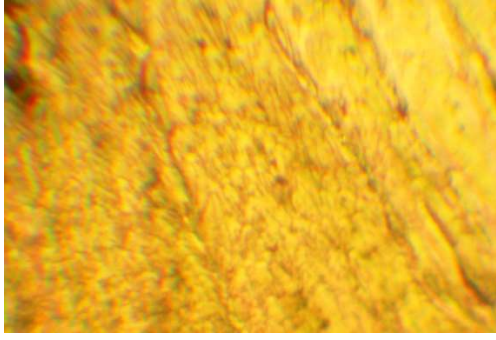
д)



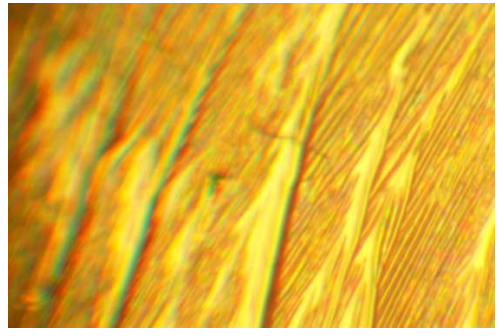
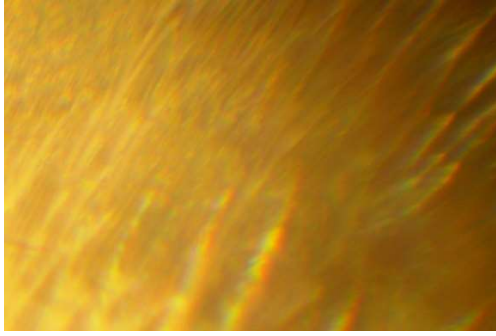
е)



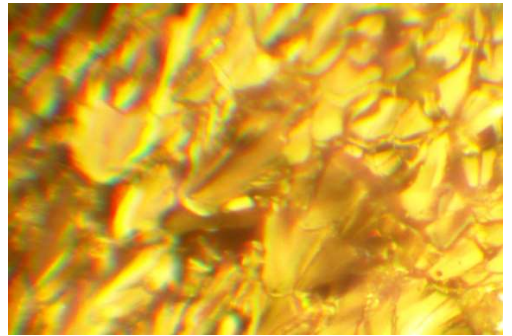
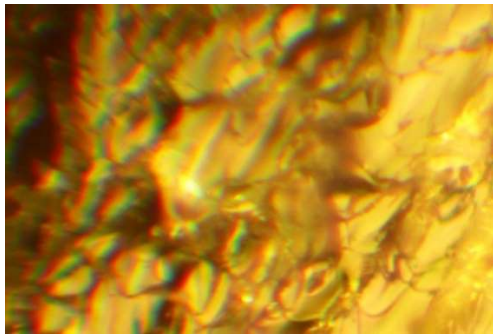
е)



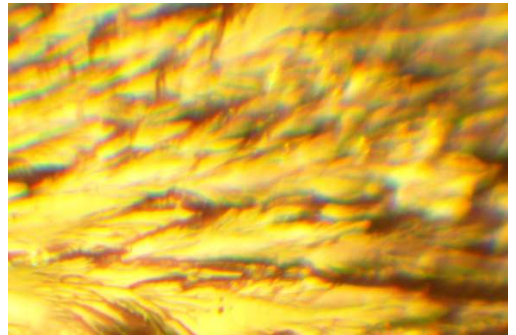
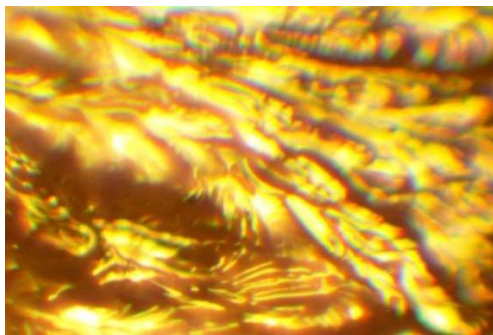
ж)



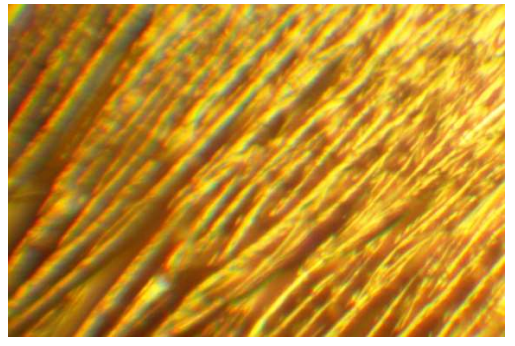
з)



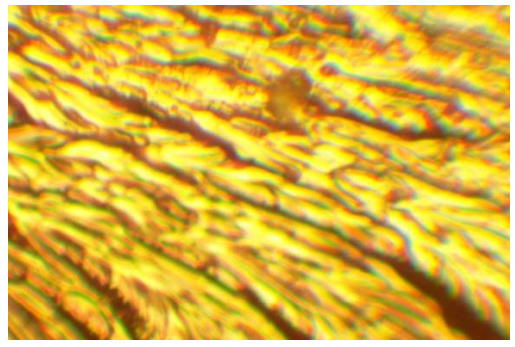
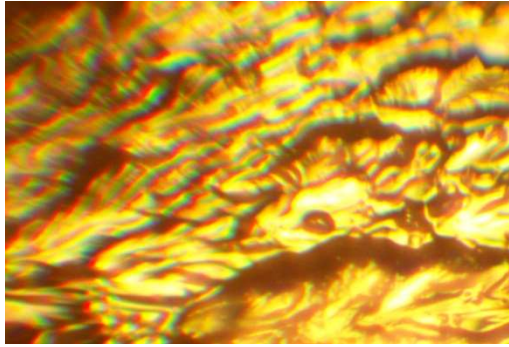
и)



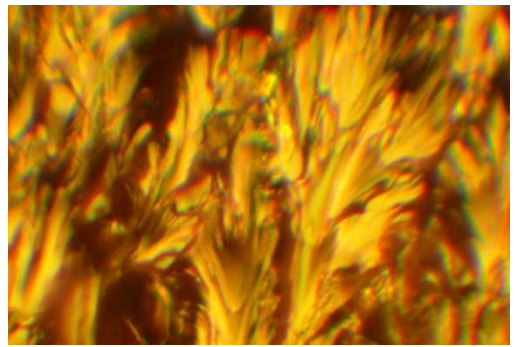
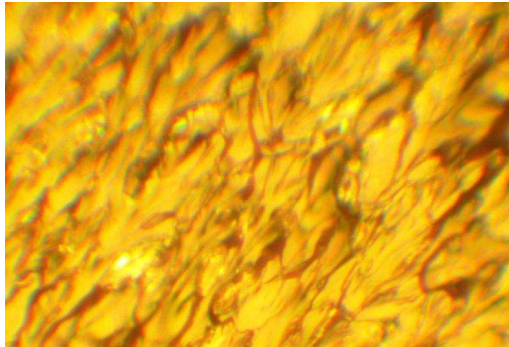
і)



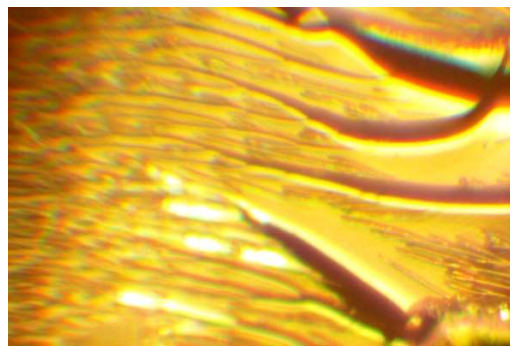
і)



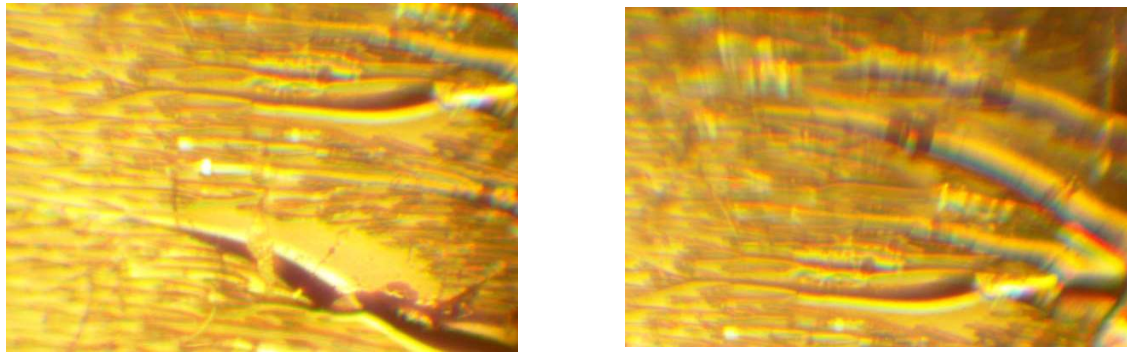
й)



к)



л)



м)

Рис. 3.9. Фрактограми зламу КМ із різним вмістом модифікатора 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану, q , мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 ($\times 400$): а, б) епоксидна матриця (контрольний зразок); в, г) 0,10; д, е) 0,25; є, ж) 0,50; з, и) 1,00; і, ї) 1,50; й, к) 1,75; л, м) 2,00.

Аналіз фрактограм зламу зразків методом оптичної мікроскопії показав наступне.

1. При аналізі поверхні зламу матриці спостерігали наявність ліній сколювання однорідного характеру із рівномірними хвилясто-гіллястими хвилями розгалуження. Магістральні та протяжні тріщини відсутні.

2. Для КМ, модифікованих добавкою при концентрації ДХДАФМ у кількості $q = 0,10$ мас.ч спостерігали зміну динаміки руйнування зразків. Характер розподілу напружень є менш вираженим, порушується однорідність характеру утворення тріщин, спостерігали місцями гіллясте розгалуження фронту поширення тріщин. Розмір тріщин суттєво зменшується. Суттєвої зміни кількості утворених пор не спостерігається. Припускали, що формування мікротріщин у матриці, внаслідок введення модифікатора, призводить до їх розгалуження. У результаті рельєф поверхні руйнування є неоднорідним порівняно з контрольним зразком (вихідна матриця).

3. Введення у епоксидний олігомер ЕД-20 модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. вносить суттєві зміни у картину руйнування модифікованої

матриці. Місцями з'являються магістральні тріщини, поряд з якими спостерігали рівномірну поверхню. Водночас з'являються поглиблені розгалужені тріщини хвилеподібного характеру.

4. Для зразків КМ з добавкою у кількості $q = 0,50$ мас.ч. слід зазначити, що характер поверхні зламу є подібним до попередніх композитів із визначеними концентраціями модифікатора, однак явно виражених мікротріщин спостерігали дедалі менше, рельєф поверхні руйнування є пологим.

5. Аналіз топології поверхні зламу зразків, що містять модифікатор у кількості $q = 1,00$ мас.ч. дозволяє констатувати про початок виникнення суттєвих змін у структурі матеріалів порівняно з попередніми зразками. Спостерігали явно виражене гіллясте розгалуження структури матеріалу, яке полягає у формуванні вектора тріщини з глибокими лініями сколювання.

6. Наявність продовгуватих клиновидних структур із плавними лініями переходу та явно вираженими заглибленнями на поверхні зразків, наповнених ДХДАФМ у кількості $q = 1,25$ мас.ч., вказує на однорідність характеру руйнування та добре зшити структуру полімеру. Поряд з цим, порівняно із попередніми зразками, місцями поверхня зламу зразків є пологою, однак з'являється велика кількість хаотично розташованих раковин.

7. Аналіз фрактограм зламу КМ із вмістом добавки у кількості $q = 1,50$ мас.ч. показує подібний характер руйнування порівняно із попередньо описаними матеріалами. Відмітимо, що продовгуваті клиновидні ділянки на поверхні зламу є досить вираженими. Кількість ділянок пологої поверхні зменшуються. Слід відзначити неоднорідний характер поверхні сколювання.

8. При введенні модифікатора за вмісту $q = 2,00$ мас.ч. формується КМ, де топологія зламу матеріалу приймає принципово новий характер. З'являється голчаста структура, у якій присутнє щільне розташування ліній сколювання по усій поверхні зразків. Також наявні глибокі тріщини поряд з

вихідною матрицею. Це вказує на нерівномірність структури поверхні зламу композиту, що пов'язано з хаотичною взаємодією молекул модифікатора із епоксидним олігомером, внаслідок чого формуються концентратори напруг.

На нашу думку, саме наявність продовгуватої клиновидної структури з плавними лініями переходу та явно вираженими заглибленнями, поряд із пологою та в'язкою поверхнею зламу зразків, є визначним критерієм при виборі матеріалу для формування КМ з поліпшеними теплофізичними властивостями. Оптимальні показники спостерігали для КМ із добавкою у діапазоні концентрацій $q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч. (згідно із наведеними вище результатами дослідження теплофізичних властивостей розроблених матеріалів).

Після проведеного комплексного оцінювання результатів дослідження обрано оптимальну концентрацію модифікатора ДХДАФМ ($q = 1,25$ мас.ч.) для формування матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями. Введення модифікатора понад $q = 1,25$ мас.ч. зменшує показники теплофізичних характеристик КМ, що зумовлено перенасиченням реакційноздатних груп модифікатора, а це, у свою чергу, зменшує міжмолекулярний розподіл просторової сітки зв'язувача і призводить до неповного зшивання макромолекул компонентів системи водночас із хаотичним створенням концентраторів напруг у всьому об'ємі КМ.

Внаслідок проведених експериментальних досліджень теплофізичних властивостей розроблених матеріалів, модифікованих 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметаном, доведено наступне.

1. Під час проведення експерименту встановлено максимальне значення теплостійкості (за Мартенсом) розроблених матеріалів – $T = 370$ К. Оптимальні показники отримано для композитів із вмістом 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметану у кількості $q = 0,25$ мас.ч. на 100 мас.ч епоксидного олігомеру ЕД-20. Також слід відмітили підвищену теплостійкість для композитів за вмісту модифікатора у кількості: $q = 1,50$ мас.ч. – $T = 368$ К і $q = 1,25$ мас.ч. – $T = 364$ К. Такі матеріали доцільно використовувати для

формування покриттів з поліпшеними теплофізичними властивостями порівняно з немодифікованим епоксидним олігомером ЕД-20 ($T = 341$ К).

2. Встановлено максимальну температуру склування для модифікованої матриці – $T_c = 343 \dots 353$ К. Такими показниками характеризуються композити, які мають вміст модифікатора – $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч. Додатково доведено, що діапазон значень усадки в цілому не перевищує величину усадки контрольного зразку (у вигляді матриці).

3. Найменшим значенням температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = (5,69 \dots 6,85) \times 10^{-5}$) К⁻¹ характеризуються модифіковані матеріали із вмістом модифікатора 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану у кількості $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.

4. Досліджено екзотермічні ефекти під впливом теплового поля вихідних і модифікованих 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном матеріалів. Методом диференціального термічного аналізу встановлено максимальні значення піку екзо ефектів – $T_{max} = 621 \dots 697$ К, характерні для матеріалів із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч., які суттєво відрізняються від величини екзо ефекту вихідної матриці ($T_{max} = 618$ К). Дані показники характеризують вагомість впливу модифікатора на збільшення величини максимальної температури екзо ефекту та розширення температурної стабільності розроблених матеріалів в умовах впливу теплового поля.

5. Встановлено початкову та кінцеву температури екзо ефекту (T_n і T_k) розроблених матеріалів. Максимальні значення початкової температури екзо ефекту ($T_{max} = 619 \dots 696$ К) порівняно з матрицею ($T_{max} = 618$ К) характерні для композитів із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч. Після порівняння результатів констатуємо, що модифікатор має суттєвий вплив на кінцеву температуру екзо ефекту.

6. Значна різниця втрати маси ($\Delta \epsilon_m = 20$ %) між матрицею і модифікованими матеріалами є свідченням наявності механізму перебігу

деструктивних процесів. Констатуємо, що розроблені композити за вмісту добавки у кількості $q = 1,00 \dots 1,25$ мас.ч. доцільно використовувати в зазначеному діапазоні температур через попередження процесів термічної деструкції. Визначальними параметрами в даному випадку є вищезазначена початкова температура деструкції (T_0), яка визначає початок руйнування хімічних зв'язків.

7. З метою додаткової перевірки отриманих результатів методом оптичної мікроскопії досліджено топологію зламу композитів. У модифікованих матеріалах спостерігали тенденцію утворення продовгуватих клиновидних структур із плавними лініями переходу та явно вираженими заглибленнями поряд із пологою та в'язкою поверхнею зламу зразків на основі епоксидної матриці. Це свідчить про суттєве поліпшення теплофізичних характеристик композитів. Визначено оптимальний вміст модифікатора у КМ в кількості $q = 1,25$ мас.ч., де структура матеріалу є максимально впорядкованою.

8. В результаті комплексного аналізу результатів дослідження теплофізичних властивостей матеріалів встановлено оптимальну концентрацію модифікатора 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметану у кількості $q = 1,25$ мас.ч. Доведено наявність позитивного впливу модифікатора на попередження процесів термічної деструкції матеріалів. Сформовані нові модифіковані епоксикомпозитні матеріали доцільно використовувати в умовах впливу агресивних середовищ та високих температур через високу здатність чинити опір деформуванню під впливом температурних навантажень.

3.3.2. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованої 4,4'-діамінодифенілметаном епоксидної матриці

З метою комплексного оцінювання впливу ДАФМ на теплофізичні властивості епоксидної матриці проведено ряд досліджень (рис. 3.10,

табл. 3.4). На першому етапі встановлено показники ТКЛР за допомогою кварцового дилатометру. Результати даних розрахунків наведено у табл. 3.4

На основі отриманих показників виявлено прямо пропорційну залежність величини ТКЛР від температурного діапазону. Встановлено мінімальне значення ТКЛР $\alpha = (1,59...1,84) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у КМ із вмістом 4,4- диамінодифенілметану у кількості $q = 1,25...1,50$ мас.ч. у температурному діапазоні $T = 303...423 \text{ K}$. У температурному діапазоні $T = 423...473 \text{ K}$ також спостерігали відносно невеликі показники досліджуваної величини – $\alpha = (6,01...6,06) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Таблиця 3.4

ТКЛР при різних діапазонах випробувань

№	Вміст модифікатора ДАФМ, q , мас.ч.	Температурний 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
1	Матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
2	0,10	1,96	2,32	3,58	7,36
3	0,25	2,10	2,02	3,11	7,26
4	0,50	2,20	2,30	3,30	7,29
5	1,00	2,76	2,55	3,37	7,10
6	1,25	1,59	1,74	2,73	6,06
7	1,50	1,84	2,33	2,75	6,01
8	2,00	2,53	2,46	3,59	7,30

Слід звернути увагу на матеріал з концентрацією добавки у кількості $q = 1,50$ мас.ч., де величина ТКЛР є мінімальною $\alpha = 6,01 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У даному випадку КМ набуває найбільшої здатності опиратись лінійному або об'ємному деформуванню під впливом підвищених температур. На нашу думку поліпшення теплофізичних властивостей зумовлено взаємодією

амінних груп NH_2 модифікатора при утворенні структури матеріалів на молекулярному рівні.

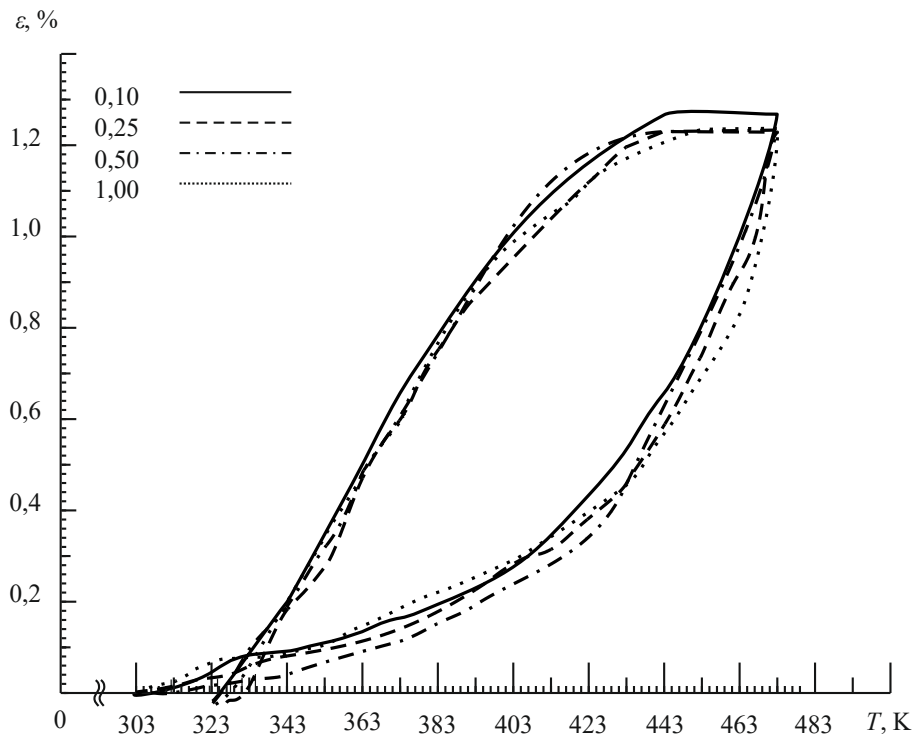


Рис. 3.10, а. Дилатометричні криві КМ із вмістом модифікатора – 0,10...1,00 мас.ч.

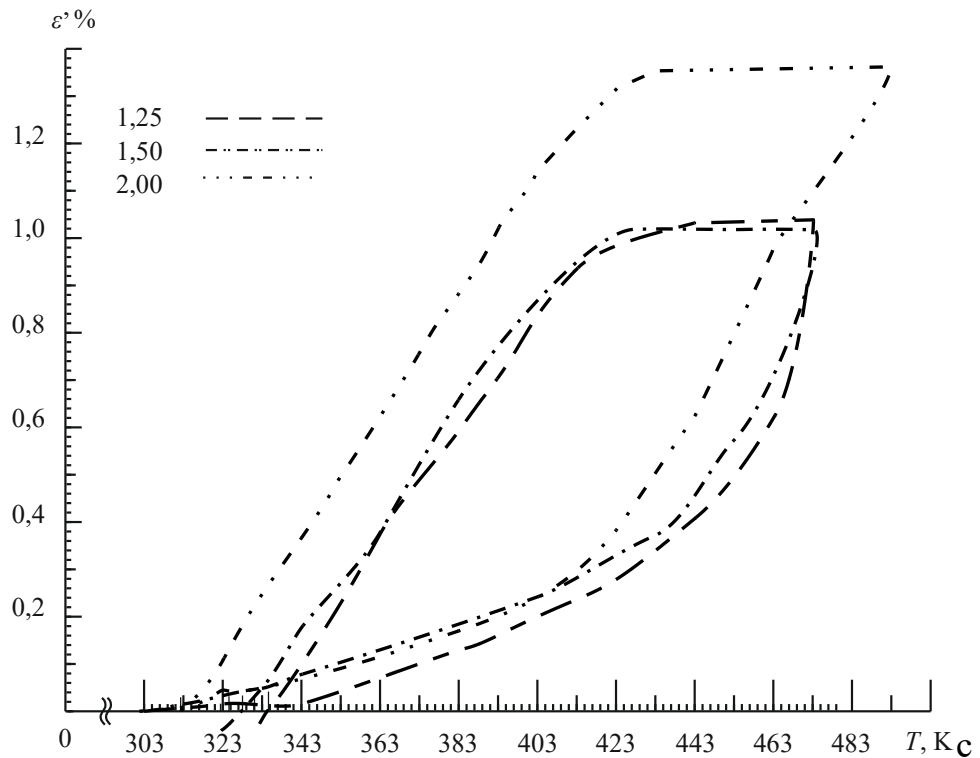


Рис. 3.10, б. Дилатометричні криві КМ із вмістом модифікатора – 1,25...2,00 мас.ч.

Додатково досліджено температуру склування розроблених КМ (рис. 3.11). Температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення у зв'язувач модифікатору ДАФМ в кількості $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує збільшення температури склування сформованих КМ до $T_c = 331$ К (рис. 3.11). Подальше збільшення концентрації модифікатора до $q = 0,50$ мас.ч. забезпечує утворення першого максимуму $T_c = 335$ К на гістограмі « $T_c - q$ ». Введення модифікатора в кількості $q = 0,50$ мас.ч. призводить до несуттєвого зниження показників T_c до 329 К. Збільшення концентрації ДАФМ в епоксидному олігомері ЕД-20 до $q = 1,00$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із $T_c = 333$ К. Максимальне значення температури склування отримано при концентрації $q = 1,25$ мас.ч. – $T_c = 337$ К. Цікавими є показники у КМ із вмістом ДАФМ $q = 1,50$ мас.ч., при якому $T_c = 333$ К. При додаванні максимальної (для даного експерименту) концентрації модифікатора ($q = 2,00$ мас.ч.) відбувається формування композиту із суттєво меншими показниками ($T_c = 316$ К) відносно не модифікованої, але обробленої УЗО, епоксидної матриці ($T_c = 327$ К). Відмітимо наявність позитивного впливу модифікатора на теплофізичні характеристики КМ на всьому діапазоні концентрацій, окрім $q = 2,00$ мас.ч., при якому температура склування складає $T_c = 316$ К.

Дослідження теплостійкості (за Мартенсом) показали наступне. Після введення ДАФМ в епоксидний олігомер ЕД-20 за незначної пропорції $q = 0,10...0,25$ мас.ч. теплостійкість суттєво підвищується до $T = 356$ К (рис. 3.11). При подальшому додаванні модифікатора у діапазоні $q = 0,50...2,00$ мас.ч. спостерігали суттєве підвищення показників теплостійкості (до $T = 361...366$ К). Збільшення показників теплостійкості для КМ на всьому діапазоні концентрацій вибраного модифікатора свідчить про його активну взаємодію з компонентами КМ. У результаті формується просторова сітка полімеру, де молекули модифікатору рівномірно розподіляються по всьому об'єму, що свідчить про існування гомогенної структури у КМ.

Слід акцентувати увагу на наявність симбатної кореляції динаміки теплостійкості та температури склування КМ у діапазонах концентрацій модифікатора $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. та $q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч., що є додатковим підтвердженням достовірності проведених досліджень.

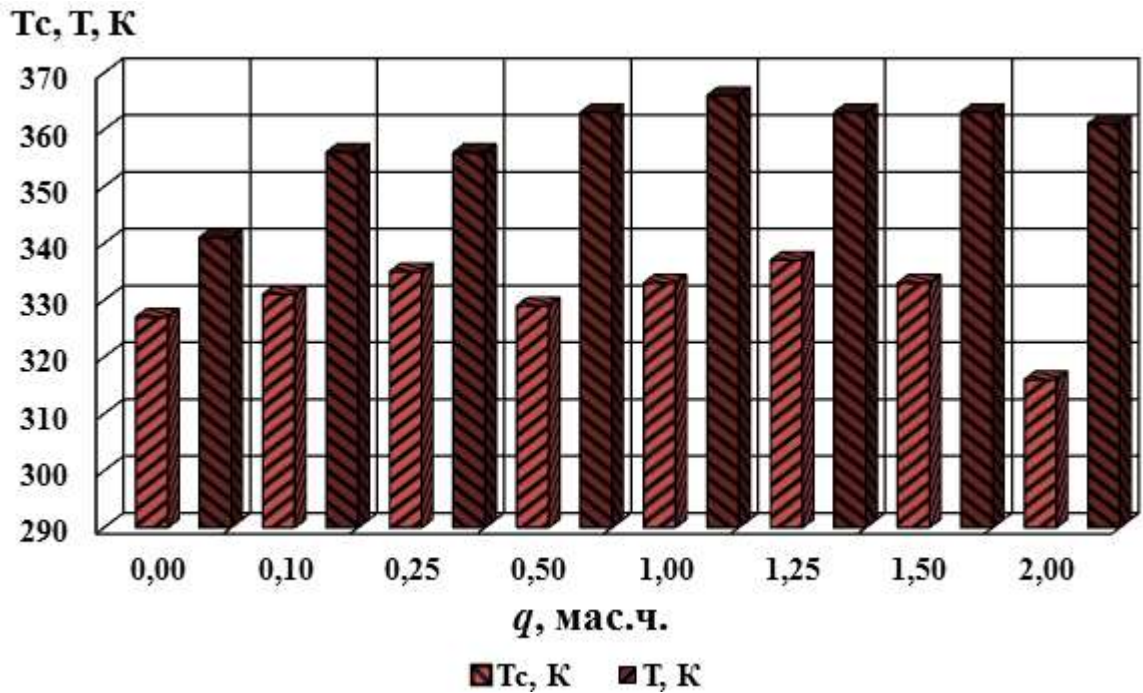


Рис. 3.11. Теплостійкість та температура склування КМ, модифікованих ДАФМ

Додатково встановлено показники усадки розроблених КМ (рис. 3.12). Доведено, що величина останньої не перевищує 1%. Окремо підкреслимо, що усадка модифікованих КМ в діапазоні вмісту модифікатора – $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. є значно меншою від усадки вихідної матриці. Це є додатковим підтвердженням впливу ДАФМ на теплофізичні характеристики матриці, і, відповідно, можна констатувати про можливість її використання при експлуатації виробів за підвищених температур.

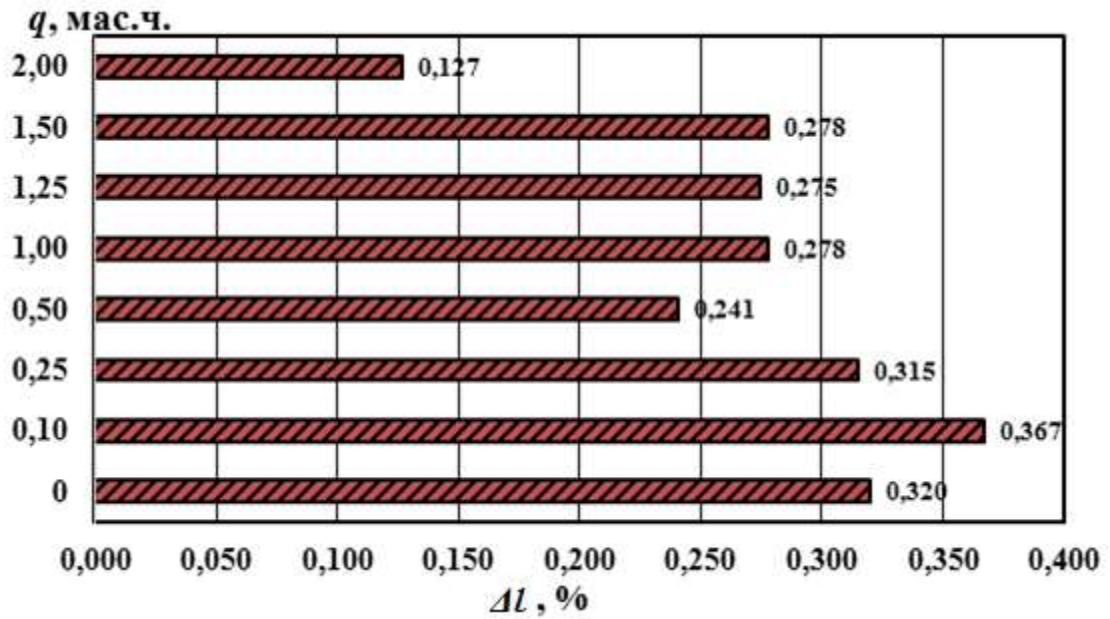


Рис. 3.12. Динаміка зміни величини усадки КМ залежно від концентрації ДАФМ

Додатково досліджено термостійкість КМ методом ДТА і ТГА (рис. 3.13). Основною причиною проведення даного дослідження є необхідність аналізу зміни структури епоксикомпозитних покриттів під час їх нагрівання. Як наслідок утворюються мікротріщини, що призводить до погіршення функціональних характеристик матеріалів, а, отже, - і їхніх експлуатаційних характеристик.

Аналіз кривої ТГА (рис. 3.13, а-ж, крива 1) дозволяє стверджувати про відсутність втрати маси КМ у діапазоні $T_0 = 570 \dots 640$ К (табл. 3.5). Цікавими є показники результатів для КМ при концентрації модифікатора $q = 1,50$ мас.ч. Для такого матеріалу величина $T_0 = 640$ К є максимальною серед усіх розроблених композитів. Початкову температуру деструкції детерміновано як один із визначних параметрів для обмеження експлуатації КМ через початок незворотних структурних термічних процесів, що призводить до їх руйнування.

Таблиця 3.5

Термостійкість ДАФМ

Вміст модифікатора ДАФМ, 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	605	625	632	648	803	79,3
0,25	570	611	626	642	747	78,3
0,50	570	606	629	644	798	82,7
1,00	583	618	629	645	788	81,7
1,25	605	627	634	647	818	78,7
1,50	640	644	650	662	797	62,7
2,00	594	624	633	648	798	79,3

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.

Величина піку екзотермічних ефектів КМ є важливим параметром, який характеризує початок деформації та структурних перетворень в КМ. Після аналізу ДТА кривих (рис. 3.13, крива 2) детерміновано величину піку і діапазону екзоефектів - $\Delta T = 505 \dots 771$ К. При аналізі отриманих результатів важливою характеристикою є максимальне значення екзоефектів. Доведено, що введення модфікатору в епоксидний олігомер ЕД-20 в діапазоні $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. забезпечує формування КМ з максимальними показниками екзоефектів (табл. 3.6). Слід зауважити, що дані показники свідчать про підвищення термостабільності матеріалів під час впливу теплового поля.

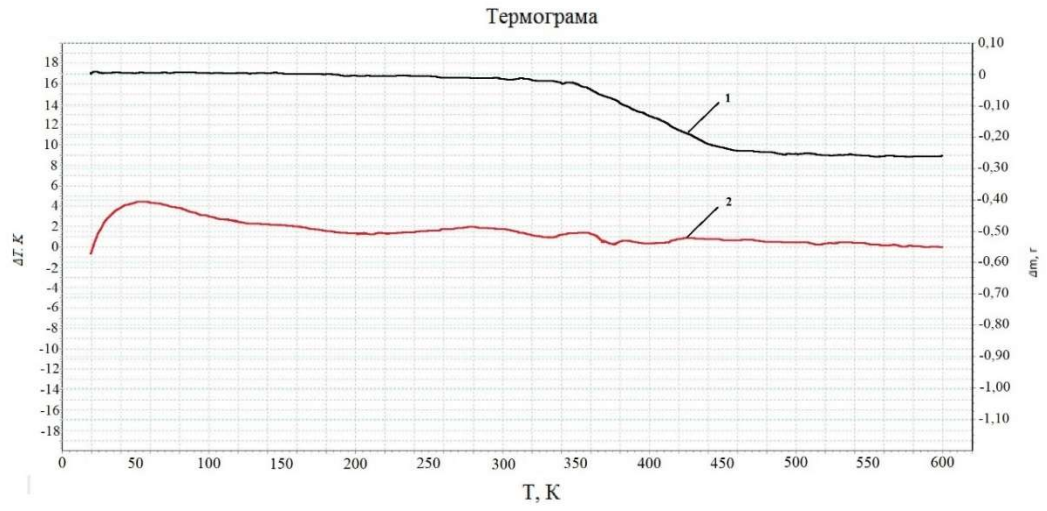
Таблиця 3.6

Максимальні значення екзоефектів КМ та їхні температурні інтервали

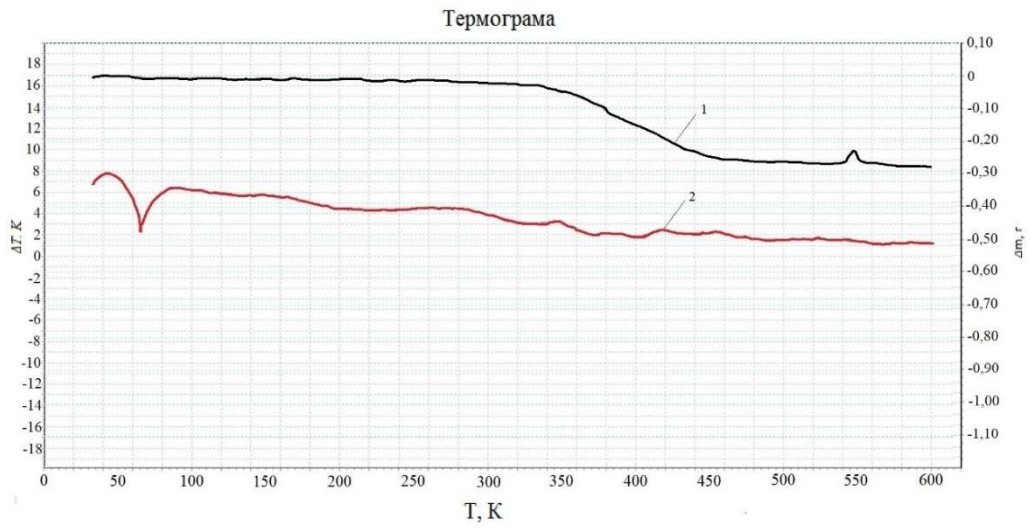
Вміст модифікатора ДАФМ, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	1,75	618
0,10	602	646	43	1,13	628
0,25	674	771	96	1,09	692
0,50	505	603	98	1,28	553
1,00	605	641	36	0,90	625
1,25	601	641	39	1,01	623
1,50	705	728	23	0,30	712
2,00	602	647	45	1,09	625

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 перетворення відсутні.

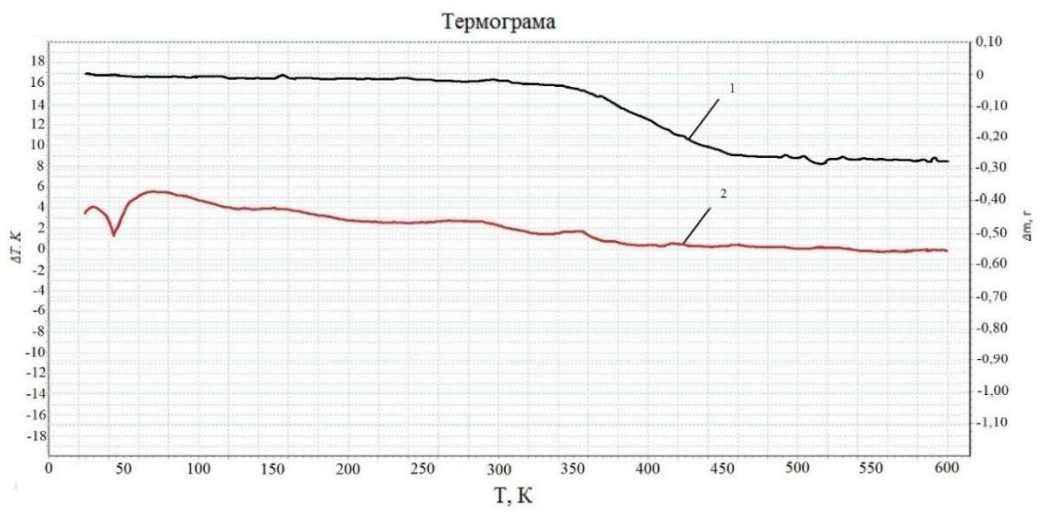
Слід зазначити, що оптимальні результати показників початкової температури екзоефекту ($T_n = 705$ К) характерні для КМ, наповнених 4,4- діамінодифенілметаном в кількості $q = 1,50$ мас.ч. При даному вмісті модифікатора кінцева температура екзоефекту складає $T_k = 728$ К. Максимальна температура екзоефекту при даній концентрації добавки складала $T_{max} = 712$ К. Комплексна оцінка отриманих показників підтверджує висновок щодо оптимального вмісту даного модифікатора у КМ ($q = 1,50$ мас.ч.).



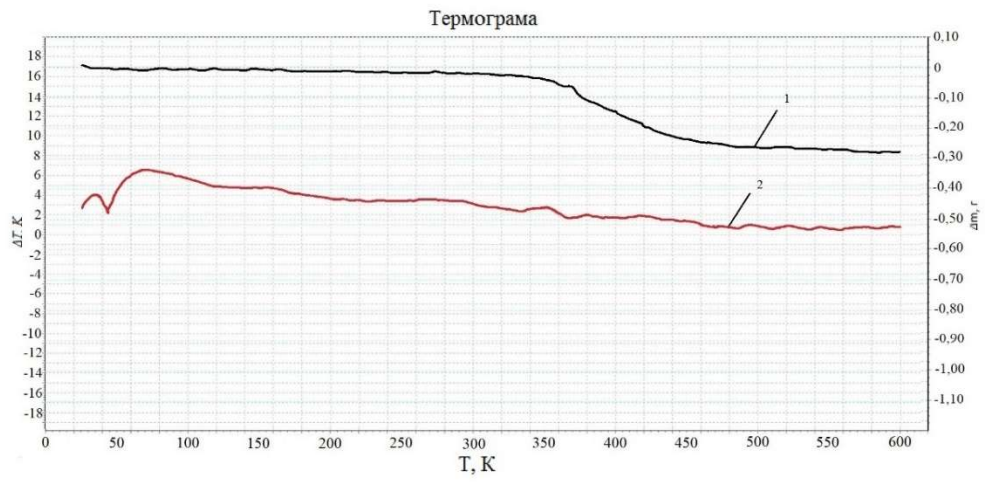
a)



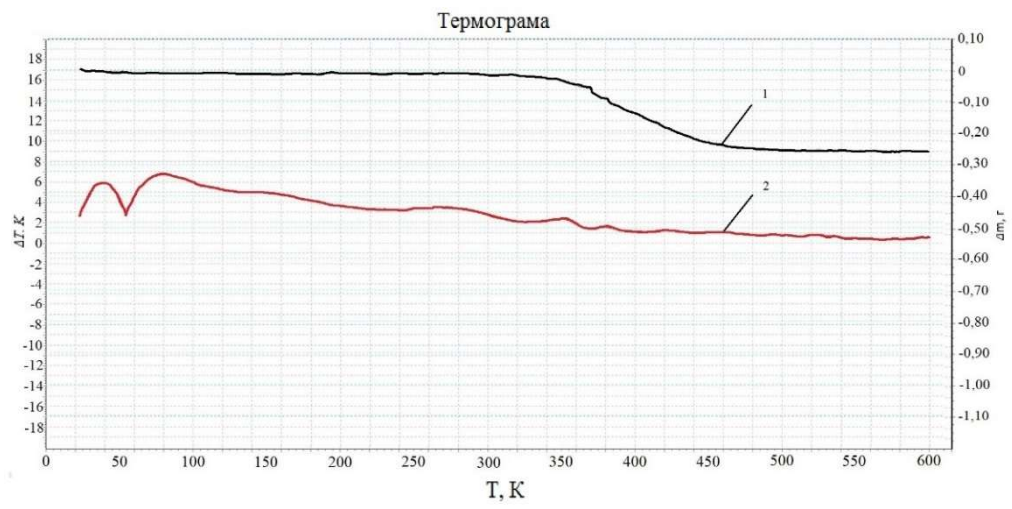
б)



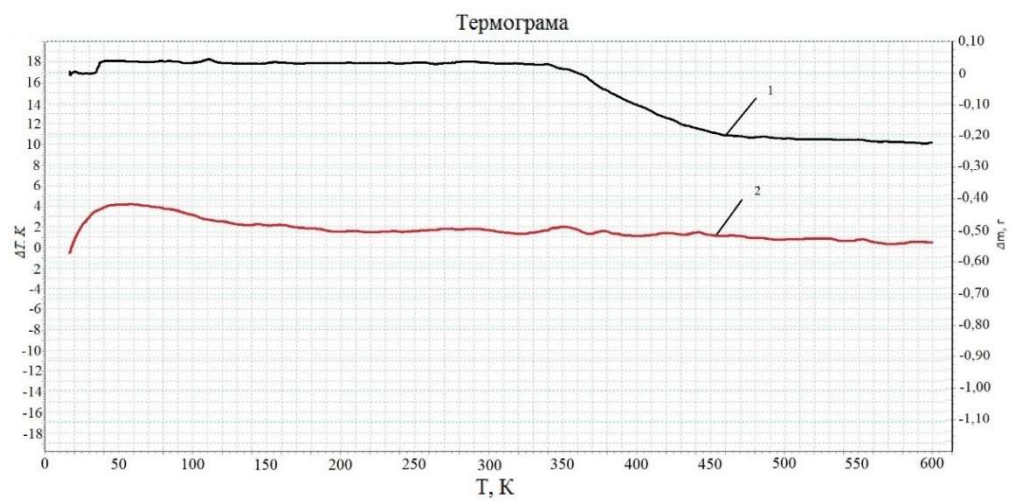
B)



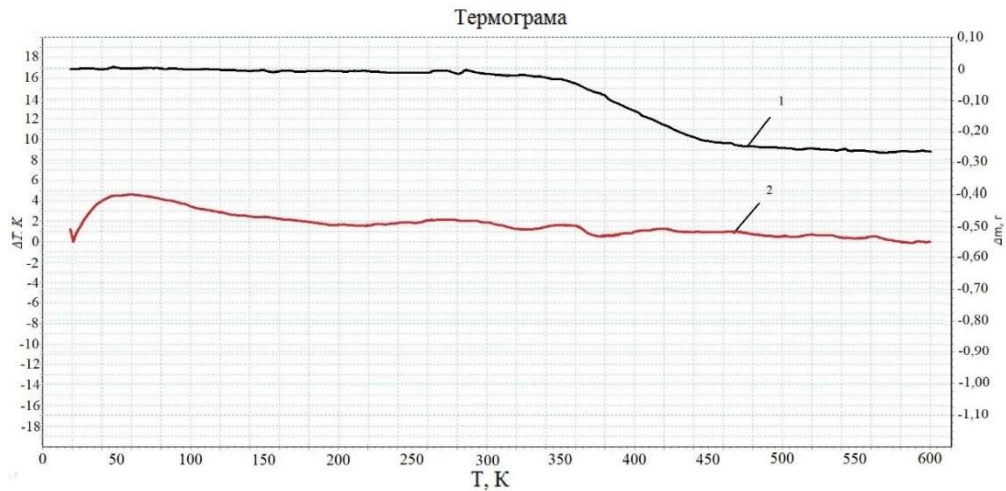
Г)



Д)



е)



ж)

Рис. 3.13. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів при різному вмісті модифікатора ДАФМ: а) $q = 0,10$ мас.ч.; б) $q = 0,25$ мас.ч.; в) $q = 0,50$ мас.ч.; г) $q = 1,00$ мас.ч.; д) $q = 1,25$ мас.ч.; е) $q = 1,50$ мас.ч.; ж) $q = 2,00$ мас.ч.

Після проведення комплексної оцінки отриманих результатів експерименту встановлено наступне.

1) КМ із покращеними значеннями теплостійкості (за Мартенсом) слід формувати з добавкою при діапазоні концентрацій останньої у кількості $q = 0,50 \dots 1,50$ мас.ч. ($T = 363 \dots 366$ К).

2) Оптимальні значення ТКЛР отримано для КМ з концентрацією ДАФМ у кількості $q = 1,25 \dots 1,50$ мас.ч.

3) Максимальне значення піку екзоэффекту спостерігали для КМ з концентрацією модифікатора 4,4-діамінодифенілметану у кількості $q = 1,50$ мас.ч.

Окрім того, спостерігали узгодження отриманих результатів (чітке простежування кореляції даних), що є підтвердженням достовірності проведених досліджень. На нашу думку, оптимальним вмістом 4,4-діамінодифенілметану в епоксидному олігомері ЕД-20 є концентрація $q = 1,50$ мас.ч., при якій теплофізичні властивості матеріалу досягають максимуму, або близькі до нього залежно від виду характеристики, які суттєво покращуються порівняно з вихідною матрицею.

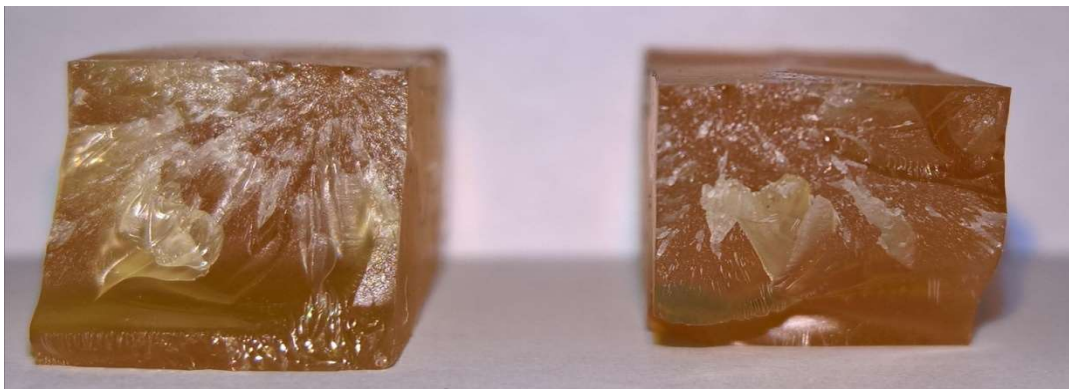
Для підтвердження наведених вище положень аналізували світлини зламу розроблених КМ (рис. 3.14, рис. 3.15). Аналіз поверхні зламу матриці дозволяє констатувати про підвищену шорсткість поверхні (рис. 3.14, а).



а)



б)



в)



г)



д)



е)



ж)



з)

Рис. 3.14. Світлини зламу КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 при різних концентраціях модифікатора ДАФМ: а) немодифікована епоксидна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,10$ мас.ч; в) $q = 0,25$ мас.ч; г) $q = 0,50$ мас.ч.; д) $q = 1,00$ мас.ч.; е) $q = 1,25$ мас.ч.; ж) $q = 1,50$ мас.ч.; з) $q = 2,00$ мас.ч.

У матеріалі із концентрацією модифікатора $q = 0,10$ мас.ч. (рис. 3.14, б) збільшується процент площі рівномірно розподіленої поверхні. Тенденція формування ліній сколювання для КМ із вмістом добавки - $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. на перший погляд схожа із немодифікованим олігомером ЕД-20, але перехід зламу між ділянками оцінюваної поверхні є

менш вираженим.

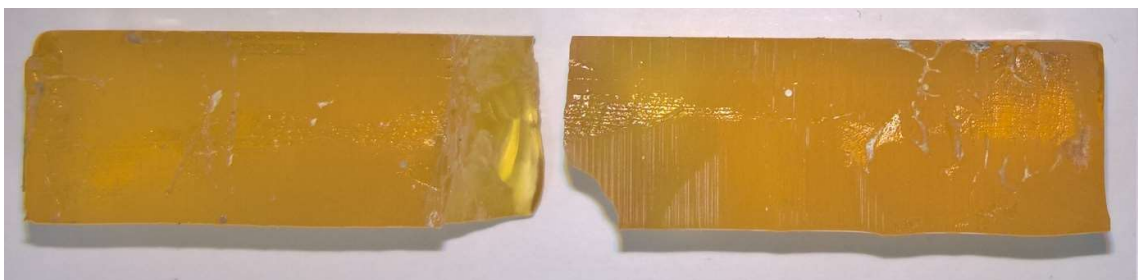
Навпаки, для КМ із модифікатором у кількості $q = 1,00$ мас.ч. спостерігали шорстку поверхню, де присутня лише невелика ділянка із рівною поверхнею, яка зазвичай утворюється при швидкому руйнуванні. При формуванні КМ з концентрацією модифікатора $q = 1,25 \dots 1,50$ мас.ч. спостерігали більший відсоток ліній сколювання.



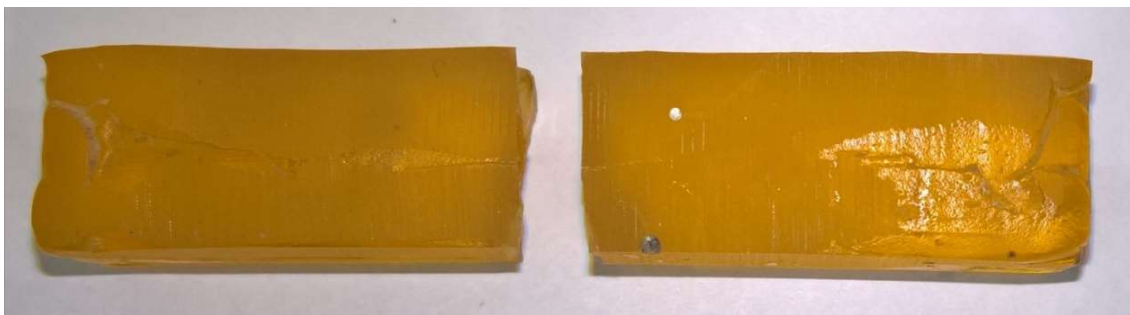
а) Матриця



б) $q = 0,10$ мас.ч.



в) $q = 0,25$ мас.ч.



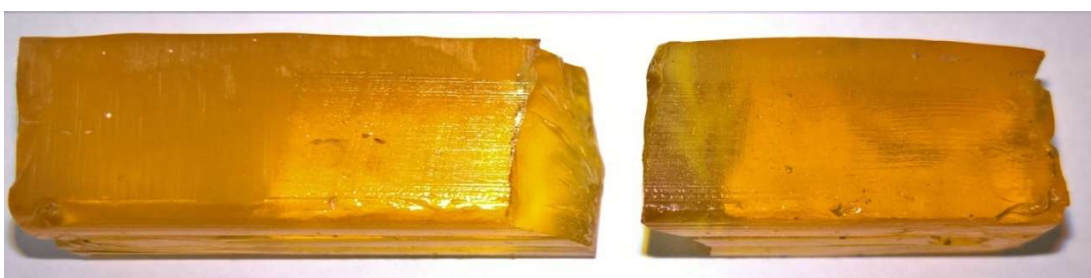
г) $q = 0,50$ мас.ч.



д) $q = 1,00$ мас.ч.



е) $q = 1,25$ мас.ч.



ж) $q = 1,50$ мас.ч.



з) $q = 2,00$ мас.ч

Рис. 3.15. Світлини зламу зразків, модифікованих ДАФМ

Дослідження світлин зламу немодифікованого олігомеру ЕД-20 показало присутність неоднорідного характеру поверхні. Фронт поширення тріщин зміщується через напружений стан у матеріалі під час ударних навантажень. Матеріали, модифіковані ДАФМ із концентрацією у діапазоні $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. мають приблизно однакові характери руйнування, де присутня майже пряма лінія сколювання, перпендикулярна до поздовжньої осі зразка. На нашу думку, це пов'язано із рівномірним розподілом хімічних зв'язків у КМ із достатньою густиною у об'ємі матеріалу, що, в свою чергу, підвищує показники теплофізичних властивостей.

Для КМ із добавкою у кількості $q = 1,50$ мас.ч. виявлено наступне. Траєкторія поширення тріщин є дещо зміщеною від точки удару, присутній зигзагоподібний характер поширення тріщин. Можливо стверджувати про поліпшені когезійні властивості КМ через достатню кількість хімічних зв'язків, які чинять опір поширенню тріщин, внаслідок чого відбувається зміна напрямку їх поширення в бік найменшого опору. Навпаки, при максимальному вмісті ДАФМ у КМ ($q = 2,00$ мас.ч.) спостерігали нерівномірний характер руйнування, напрям магістральних тріщин суттєво змінюється на відміну від інших матеріалів. На наш погляд, це зумовлено перевищенням критичного вмісту добавки у матеріалі, що, в свою чергу, призводить до погіршення його теплофізичних властивостей.

Отже, встановлено наступне:

1. Обґрунтовано, що для формування захисних покриттів із поліпшеними теплофізичними властивостями доцільно вводити модифікатор

4,4-діамінодифенілметан в кількості $q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч. Для таких матеріалів температура склування та теплостійкість (за Мартенсом) мають наступні значення: $T_c = 333 \dots 337$ К й $T = 363 \dots 366$ К відповідно, що суттєво перевищує аналогічні показники, характерні для епоксидної матриці: $T_c = 327$ К і $T = 341$ К. Вважали, що введення добавки за такого вмісту забезпечує додаткову взаємодію аміногруп NH_2 модифікатора у КМ, що приводить до підвищення ступеню зшивання і, як наслідок, підвищуються показники когезійної міцності композитів.

2. Термічний коефіцієнт лінійного розширення досліджували у діапазонах температур, при яких передбачається експлуатація розроблених матеріалів: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К, $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Мінімальні показники спостерігали у сформованих матеріалів із концентрацією модифікатора в кількості $q = 1,25 \dots 1,50$ мас.ч., що складає $\alpha = (6,01 \dots 6,06) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473$ К, а це суттєво відрізняється від показників немодифікованої матриці $\alpha = 10,91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При вказаних вище концентраціях на інших температурних діапазонах спостерігали значення: $\alpha = (1,59 \dots 1,84) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\alpha = (1,74 \dots 2,33) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при $\Delta T = 303 \dots 373$ К і $\alpha = (2,73 \dots 2,75) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, які є меншими за показники ТКЛР немодифікованої матриці. Це є додатковим свідченням доцільності використання даного модифікатора для формування композитів із покращеними теплофізичними властивостями. Додатково доведено, що усадка сформованих матеріалів не перевищувала 1%. Це свідчить про доцільність використання матеріалів в умовах впливу температурного поля.

3. Відмітимо суттєву різницю втрати маси ($\Delta \varepsilon_m = 10 \%$), що доводить існування нерівномірності перебігу деструктивних процесів. Встановлено відсутність втрати маси у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 570$ К на відміну від вихідної матриці. Отриманий результат свідчить про наявність вагомого впливу модифікатора на початкову температуру деструкції.

4. На основі комплексної оцінки результатів експерименту встановлено оптимальну концентрацію модифікатора 4,4-діамінодифенілметану в епоксидному олігомері ЕД-20 – $q = 1,50$ мас.ч. Модифіковані матеріали доцільно використовувати в умовах впливу підвищених температур та агресивних середовищ.

3.3.3. Дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованої 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметаном та 4,4'-діамінодифенілметаном епоксидної матриці

Енергія активації (ЕА) є параметром, необхідним для оцінки ступеню зшивання КМ, а також для оцінювання стійкості до термоокиснювальної деструкції. Для визначення даних параметрів використовували ТГА метод. Отримували криву залежності, відносно якої аналізували термостабільність та ступінь деструкції зразків у заданому режимі випробування [156]. Отримані дані розраховано за методом Бройдо в температурному інтервалі від 573 до 713 К (рис. 3.16, а-г).

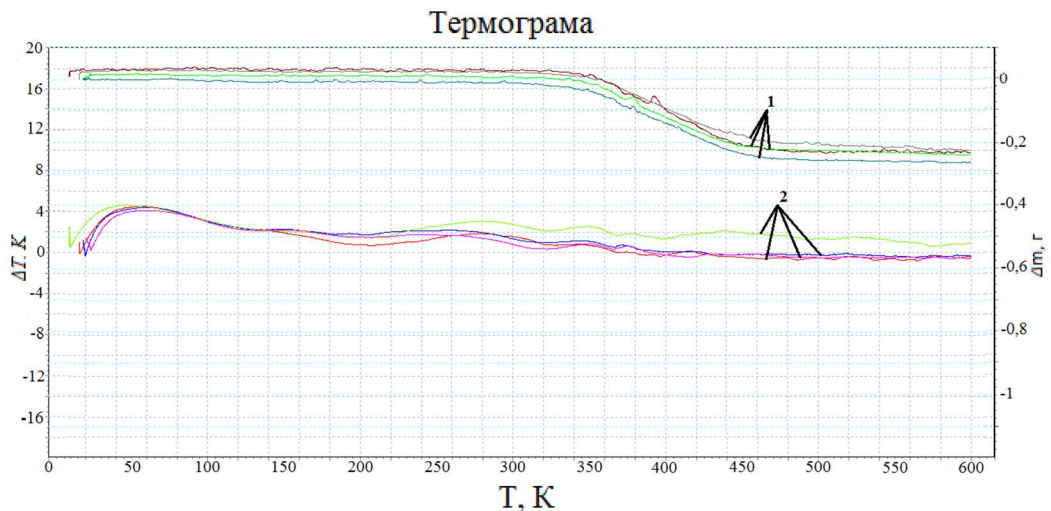


Рис. 3.16, а. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів епоксидної матриці і КМ із різним вмістом модифікатора ДХДАФМ ($q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч.)

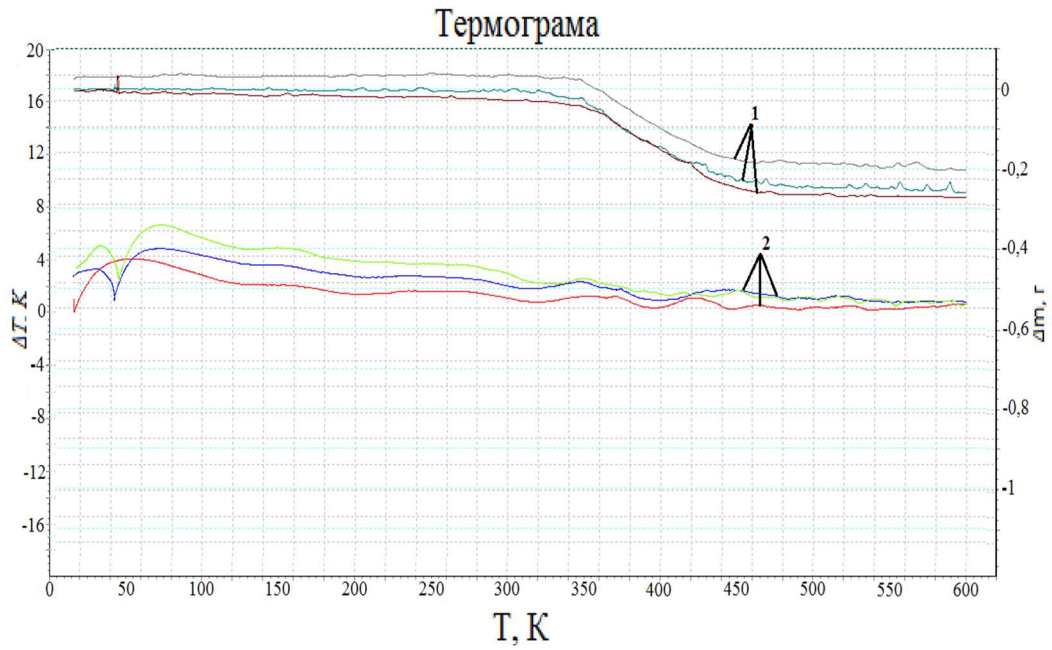


Рис. 3.16, б. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів епоксидної матриці і КМ із різним вмістом модифікатору ДХДАФМ ($q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч.)

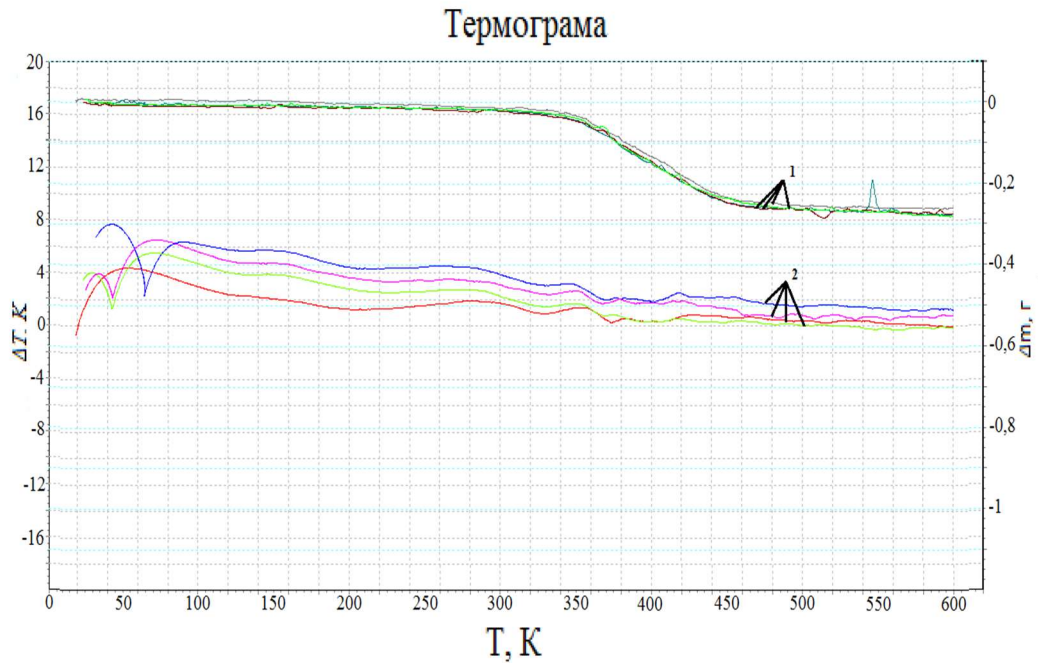


Рис. 3.16, в. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів епоксидної матриці і КМ із різним вмістом модифікатору ДАФМ ($q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч.)

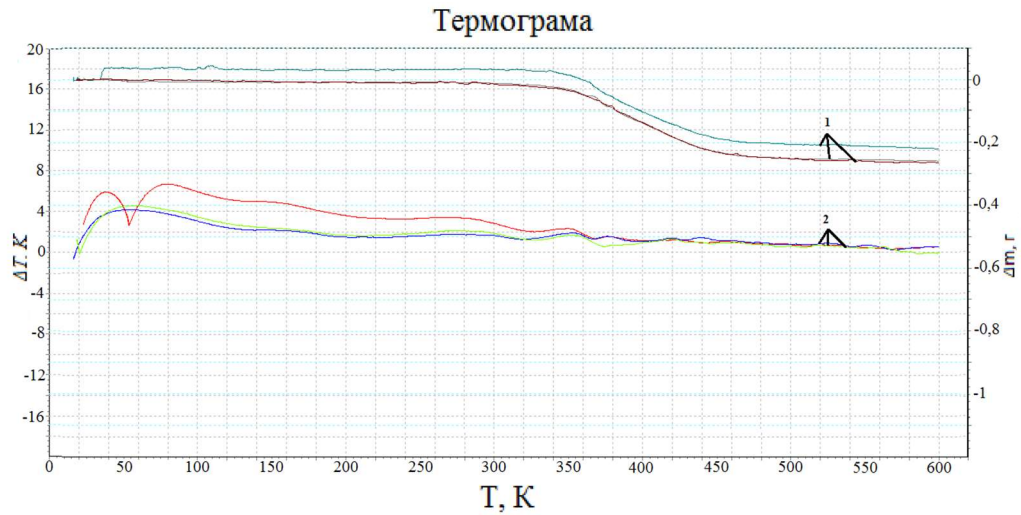


Рис. 3.16, г. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів епоксидної матриці і КМ із різним вмістом модифікатору ДАФМ ($q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч.)

Аналіз отриманих даних дозволив поетапно розрахувати енергію активації термоокиснювальної деструкції КМ (рис. 3.17, а-г).

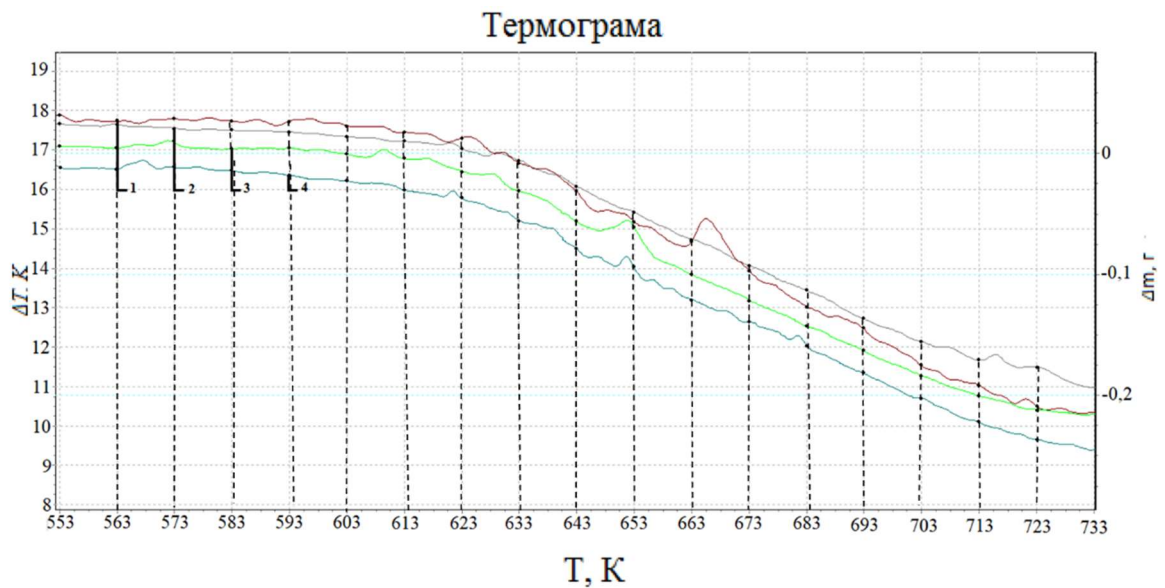


Рис. 3.17, а. Результати ТГА аналізу КМ із добавкою ДХДАФМ, q , мас.ч.: 1) 0,10; 2) 0,25; 3) 0,50; 4) 1,00.

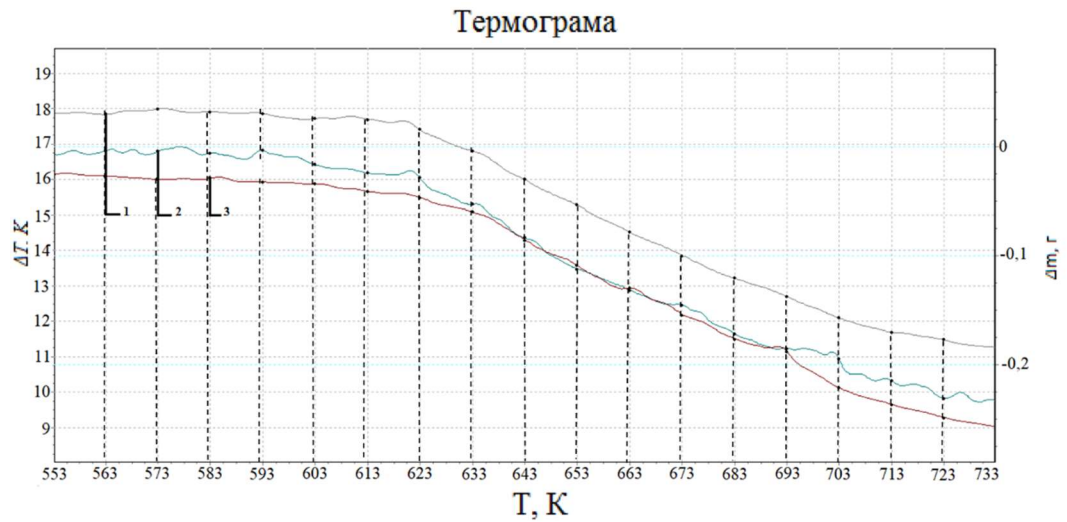


Рис. 3.17, б. Результати ТГА аналізу КМ із добавкою ДХДАФМ, q , мас.ч.: 1) 1,25; 2) 1,50; 3) 2,00.

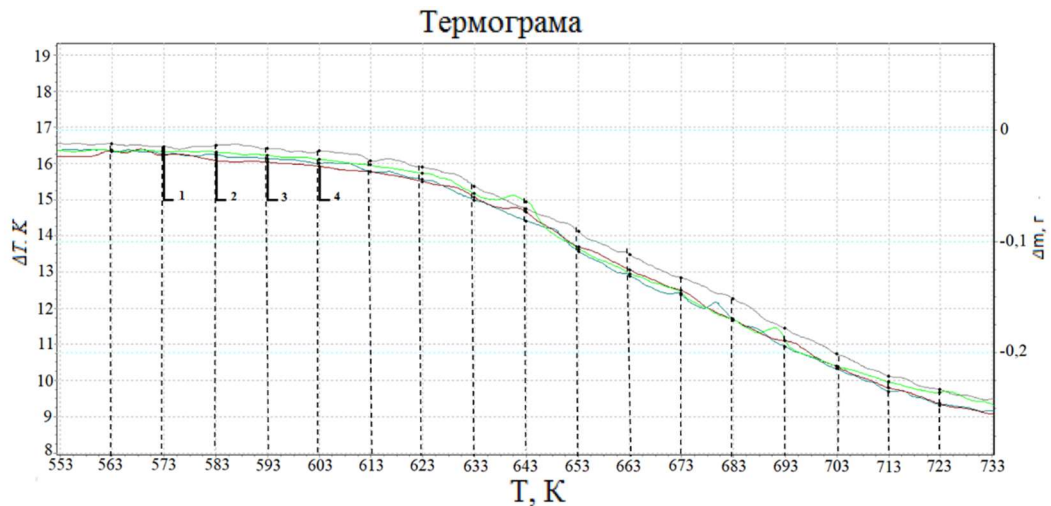


Рис. 3.17, в. Результати ТГА аналізу КМ із добавкою ДАФМ, q , мас.ч.: 1) 0,10; 2) 0,25; 3) 0,50; 4) 1,00.

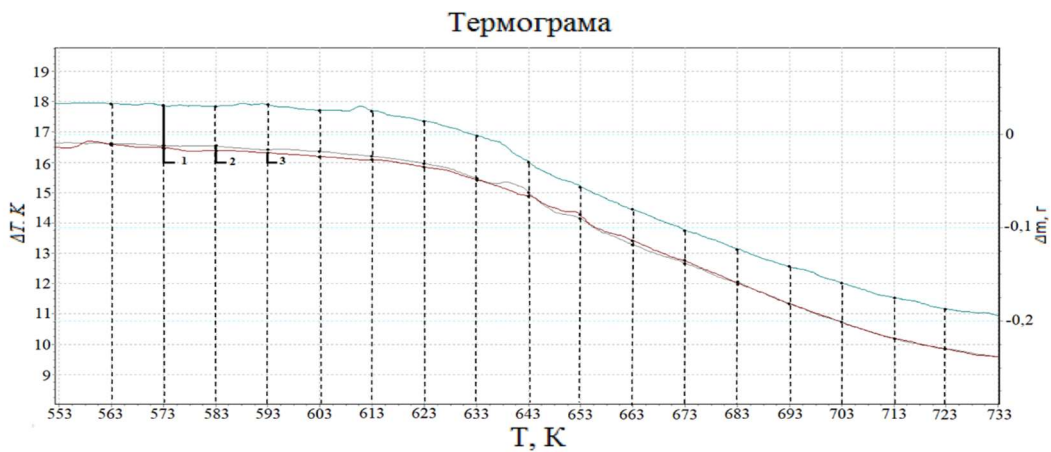


Рис. 3.17, г. Результати ТГА аналізу КМ із добавкою ДХДАФМ, q , мас.ч.: 1,25; 2) 1,50; 3) 2,00.

З ТГ-кривих визначали масу зразків у кожному температурному діапазоні із подальшим переведенням даних у відсотки за допомогою формули (3.1) [157]:

$$(100 - \Delta m)\% = \left(100 - \left(\frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (3.1)$$

де m_n – початкова маса зразку на початок досліджень із $T_l = 573$ К ($m_n = \text{const}$), г; Δm – втрата маси зразка, г.

Масу зразків при початковій температурі обирали за 100 %. Спочатку проводили розрахунок енергії активації КМ з 3,3' – дихлор - 4,4' – діамінодіфенілметаном. Отримані результати наведено у табл. 3.7 та табл. 3.8.

Таблиця 3.7

Результати обробки ТГ-кривих КМ з модифікатором ДХДАФМ

T, К	Маса зразків, г							
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	0,352	0,32	0,29	0,33	0,31	0,33	0,30	0,27
583	0,353	0,32	0,29	0,33	0,30	0,33	0,29	0,27
593	0,351	0,32	0,28	0,33	0,30	0,33	0,30	0,27
603	0,349	0,31	0,28	0,32	0,30	0,33	0,28	0,27
613	0,344	0,31	0,27	0,32	0,30	0,33	0,28	0,26
623	0,337	0,30	0,26	0,31	0,29	0,32	0,27	0,26
633	0,327	0,29	0,25	0,29	0,27	0,30	0,25	0,24
643	0,310	0,27	0,22	0,27	0,24	0,27	0,22	0,22
653	0,290	0,25	0,21	0,24	0,24	0,25	0,19	0,20
663	0,273	0,23	0,18	0,23	0,20	0,22	0,17	0,17
673	0,261	0,21	0,16	0,20	0,18	0,20	0,15	0,15
683	0,249	0,19	0,14	0,17	0,16	0,18	0,13	0,13
693	0,237	0,16	0,12	0,15	0,14	0,16	0,12	0,11
703	0,225	0,15	0,10	0,13	0,12	0,14	0,10	0,08
713	0,213	0,13	0,08	0,11	0,10	0,13	0,09	0,07

Таблиця 3.8

Результати досліджень КМ з модифікатором ДХДАФМ

T, К	Зміна маси зразків (100-Δm), %							
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	-14,77	-6,67	4,14	-9,31	-2,19	-10,63	1,33	9,06
583	-15,06	-6,33	5,17	-8,97	-0,94	-10,31	2,00	9,37
593	-14,49	-5,67	6,55	-8,97	-0,94	-9,69	1,67	10,00
603	-13,92	-4,33	7,93	-7,93	0,63	-8,13	5,33	10,63
613	-12,50	-3,00	10,00	-5,86	1,25	-7,81	7,67	12,19
623	-10,51	-1,33	12,76	-3,79	4,69	-4,69	9,67	13,75
633	-7,67	2,33	18,62	2,41	9,69	1,25	17,67	17,81
643	-2,84	9,00	27,93	11,38	17,81	9,37	28,00	25,00
653	2,84	16,67	32,76	19,31	19,69	16,56	37,33	32,81
663	7,67	23,67	41,72	24,14	31,25	24,38	44,00	40,63
673	11,08	31,00	48,28	33,10	38,13	31,25	49,00	46,88
683	14,49	37,67	54,48	43,45	44,69	37,81	57,00	54,38
693	17,90	45,67	62,76	50,34	50,94	43,13	61,67	58,13
703	21,31	51,67	70,00	60,34	57,50	49,38	65,67	68,44
713	24,72	56,33	76,90	66,21	62,50	53,44	71,67	73,44

Для розрахунку E використовували метод подвійного логарифмування, а математичну обробку кривої ТГА проводили за формулою (3.2) [157]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (3.2)$$

де Δm – втрата маси зразку, % у інтервалі розкладання речовини;
 $R = 8,31 \cdot 10^3$ кДж/(моль·К) – універсальна газова константа.

В таблиці 3.9 наведено результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків.

Таблиця 3.9

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків

T, К	10 ³ / T,К	ln {ln[100/(100-Δm)]}							
		Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
		0	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	1,75	-	-	-3,16	-	-	-	-4,31	-2,35
583	1,72	-	-	-2,94	-	-	-	-3,90	-2,32
593	1,69	-	-	-2,69	-	-	-	-4,09	-2,25
603	1,66	-	-	-2,49	-	-5,07	-	-2,90	-2,19
613	1,63	-	-	-2,25	-	-4,38	-	-2,53	-2,04
623	1,61	-	-	-1,99	-	-3,04	-	-2,29	-1,91
633	1,58	-	-3,75	-1,58	-3,71	-2,28	-4,38	-1,64	-1,63
643	1,56	-	-2,36	-1,12	-2,11	-1,63	-2,32	-1,11	-1,25
653	1,53	-3,55	-1,70	-0,92	-1,54	-1,52	-1,71	-0,76	-0,92
663	1,51	-2,53	-1,31	-0,62	-1,29	-0,98	-1,28	-0,55	-0,65
673	1,49	-2,14	-0,99	-0,42	-0,91	-0,73	-0,98	-0,40	-0,46
683	1,46	-1,85	-0,75	-0,24	-0,56	-0,52	-0,74	-0,17	-0,24
693	1,44	-1,62	-0,49	-0,01	-0,36	-0,34	-0,57	-0,04	-0,14
703	1,42	-1,43	-0,32	0,19	-0,08	-0,16	-0,38	0,07	0,14
713	1,40	-1,26	-0,19	0,38	0,08	-0,02	-0,27	0,23	0,28

Перший порядок реакції розкладу є умовою придатності розрахунків стосовно методу Бройдо [157, 158]. У випадку наявності лінійності залежності $\ln(100/(100 - \Delta m))$ від зворотної температури $1000/T$, К⁻¹ вважають, що втрата маси речовини є процесом першого порядку. При наявності втрати маси зразка (Δm) при температурі T будували пряму, де E є

тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T [157, 158]. Відповідно, значення енергії активації термічної деструкції розраховували за формулою (3.3):

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

Енергію активації термічної деструкції розраховано за тангенсом кута нахилу графіка у вигляді прямої лінії (рис. 3.18).

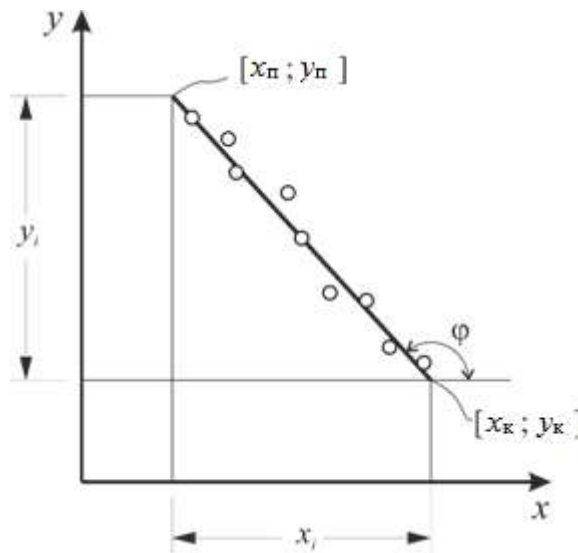


Рис. 3.18. Визначення енергії активації КМ графічним методом [157]

$$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i / x_i, \quad (3.4)$$

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

де $x_i = x_{\text{п}} - x_{\text{к}}$ — довжина лінії по осі абсцис; $y_i = y_{\text{п}} - y_{\text{к}}$ — довжина лінії по осі ординат; $[x_{\text{п}}; y_{\text{п}}]$ і $[x_{\text{к}}; y_{\text{к}}]$ — координати початку і закінчення лінії.

На рис. 3.19 та табл. 3.11 наведено результати дослідження та обробки ТГ-кривих, необхідних для розрахунку E_A КМ, наповнених модифікатором ДХДАФМ. Обробку проведено у програмі Microsoft Excel. На рис. 3.19

наведено графіки логарифмічної залежності втрати маси Δm від зворотної температури $1000/T$.

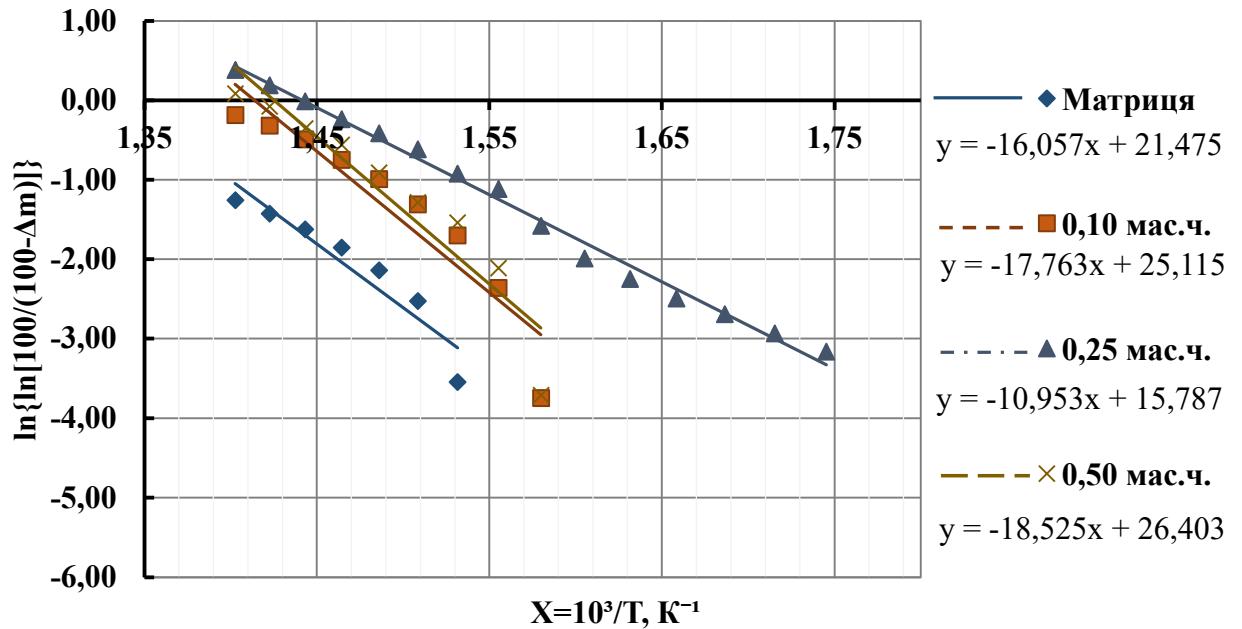


Рис. 3.19, а. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T$, K^{-1} при термічній деструкції КМ модифікованих ДХДАФМ

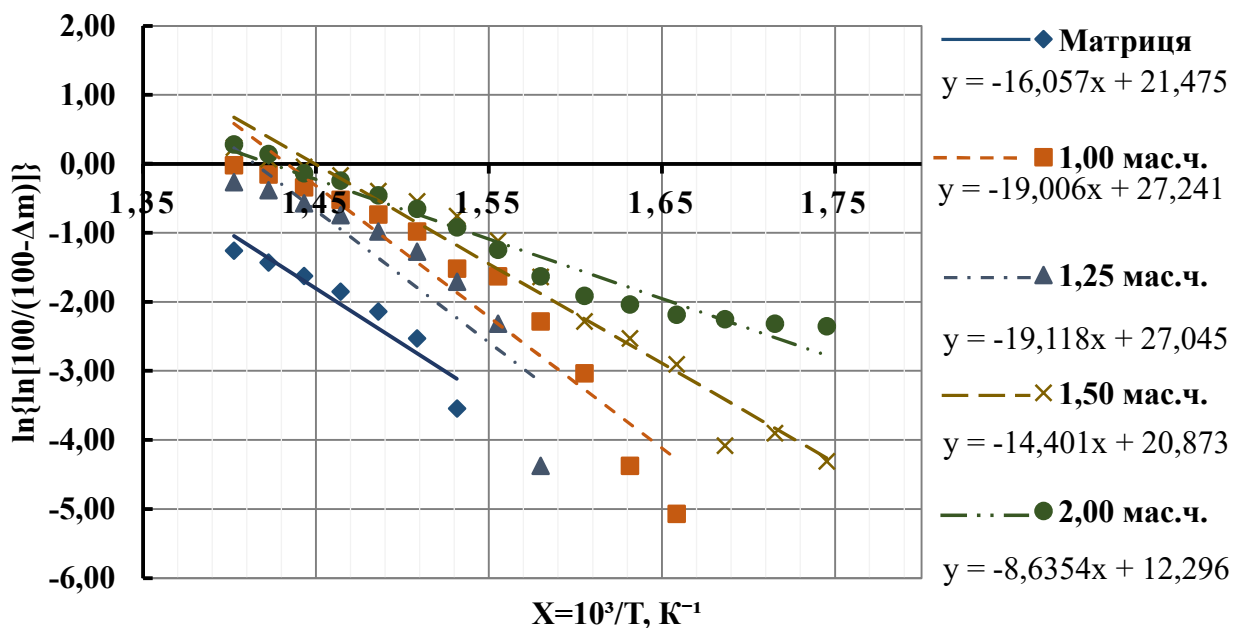


Рис. 3.19, б. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T$, K^{-1} при термічній деструкції КМ модифікованих ДХДАФМ

Таблиця 3.10

Результати визначення E для КМ із модифікатором ДХДАФМ

q , мас.ч.	X_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,05	-3,108	2,055	16,057	133,498
0,10	1,686	1,403	0,283	0,194	-4,833	5,027	17,763	147,682
0,25	1,745	1,403	0,342	0,194	-3,326	3,746	10,953	91,063
0,50	1,745	1,403	0,342	0,412	-5,923	6,336	18,525	154,017
1,00	1,580	1,403	0,177	0,576	-2,788	3,364	19,006	158,016
1,25	1,580	1,403	0,177	0,222	-3,161	3,384	19,118	158,947
1,50	1,745	1,403	0,342	0,668	-4,257	4,925	14,401	119,730
2,00	1,605	1,403	0,202	0,181	-1,564	1,744	8,635	71,795

Встановлено (рис. 3.20, табл. 3.10), що енергія активації термоокиснювальної деструкції епоксидної матриці складає $E = 133,4 \pm 0,2$ кДж/моль. При введенні модифікатора у мінімальній кількості ($q = 0,10$ мас.ч.) відбувається підвищення показників досліджуваного параметру до $E = 147,7 \pm 0,2$ кДж/моль. Вважали, що отримане значення зумовлено додатковим зшиванням активних груп модифікатора і епоксидного олігомеру ЕД-20.

Подальше збільшення концентрації модифікатора до $q = 0,25$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із суттєво меншими показниками енергії активації, яка становить $E = 91,1 \pm 0,2$ кДж/моль. Відмітимо, що дане значення є меншим, ніж у немодифікованої епоксидної матриці. Для КМ із концентраціями модифікатора у діапазоні $q = 0,50 \dots 1,25$ мас.ч. показники енергії активації підвищуються до $E = (154,0 \dots 158,9) \pm 0,2$ кДж/моль. Для КМ із вмістом добавки у діапазоні $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. показники суттєво зменшуються до $E = (71,8 \dots 119,7) \pm 0,2$ кДж/моль. Це можливо пояснити перевищенням критичної концентрації модифікатора, що призводить до

перенасичення КМ активними групами модифікатора. Виходячи з цього, оптимальною концентрацією модифікатора при формуванні КМ є вміст 3,3' - дихлор - 4,4' – діамінодіфенілметану у кількості $q = 1,00...1,25$ мас.ч., у результаті чого отримано максимальні показники енергії активації епоксикомпозитів – $E = (158,0...158,9) \pm 0,2$ кДж/моль. Саме при даних концентраціях у КМ формується щільна сітчаста структура із молекулами модифікатора, що утворює додаткові міжмолекулярні зв'язки, які, в свою чергу, сповільнюють сегментальну рухомість макромолекул полімеру. Це доводить наявність існування інгібуючої дії модифікатора на процеси термоокиснювальної деструкції.

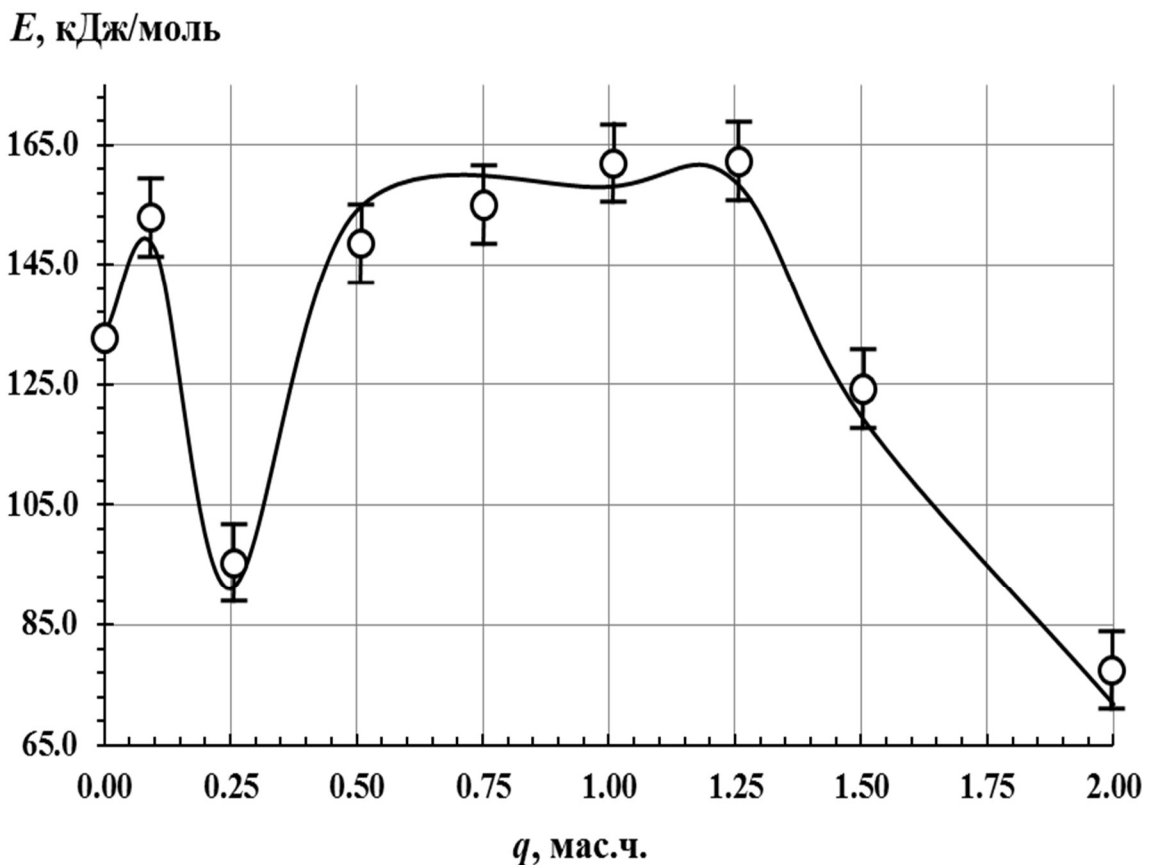


Рис. 3.20. Графік залежності E від концентрації модифікатора ДХДАФМ

Таблиця 3.11

Результати обробки ТГ-кривих КМ з модифікатором ДАФМ

T, К	Маса зразків, г							
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	0,352	0,29	0,28	0,28	0,28	0,29	0,33	0,29
583	0,353	0,29	0,28	0,27	0,28	0,29	0,33	0,28
593	0,351	0,28	0,28	0,27	0,28	0,28	0,33	0,28
603	0,349	0,28	0,27	0,27	0,27	0,28	0,33	0,28
613	0,344	0,27	0,26	0,26	0,27	0,28	0,33	0,27
623	0,337	0,27	0,26	0,25	0,26	0,27	0,31	0,27
633	0,327	0,25	0,24	0,24	0,24	0,25	0,30	0,25
643	0,310	0,23	0,22	0,23	0,24	0,24	0,27	0,23
653	0,290	0,21	0,19	0,20	0,19	0,21	0,24	0,21
663	0,273	0,19	0,17	0,18	0,17	0,18	0,22	0,19
673	0,261	0,17	0,15	0,16	0,15	0,16	0,20	0,16
683	0,249	0,15	0,13	0,13	0,13	0,14	0,18	0,14
693	0,237	0,12	0,11	0,11	0,11	0,12	0,16	0,12
703	0,225	0,10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,14	0,10
713	0,213	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,13	0,08

Надалі аналогічно досліджували термостабільність КМ, модифікованих 4,4-діамінодіфенілметаном, який відрізняється від попереднього модифікатора відсутністю хімічного компоненту *Cl*. Результати розрахунку наведено у таблицях 3.11-3.13, графіки залежності втрати маси від температури наведено на рис. 3.21. Для наочного аналізу результатів досліджень побудовано графік залежності енергії активації термоокиснювальної деструкції КМ від концентрації ДАФМ на рис. 3.22.

Таблиця 3.12

Результати досліджень КМ, наповнених модифікатором ДАФМ

T, К	Зміна маси зразків(100-Δm), %							
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
	Матриця	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	-14,77	5,00	7,24	7,59	6,25	3,75	-10,33	4,38
583	-15,06	4,67	7,93	9,66	6,25	4,06	-10,00	5,63
593	-14,49	5,33	8,62	10,00	6,88	5,31	-10,33	6,25
603	-13,92	6,67	10,00	11,38	8,13	5,63	-8,67	7,50
613	-12,50	8,67	12,41	12,76	10,00	7,50	-8,33	8,44
623	-10,51	11,33	15,17	15,86	12,19	10,00	-4,67	10,94
633	-7,67	16,67	21,38	20,69	17,81	15,00	0,33	15,31
643	-2,84	23,67	27,93	25,17	20,00	19,38	10,00	20,63
653	2,84	30,33	37,24	35,86	33,13	28,13	18,67	27,50
663	7,67	37,33	45,52	43,10	40,31	36,88	27,00	35,63
673	11,08	44,33	51,72	50,00	45,94	43,13	34,00	42,50
683	14,49	50,33	58,28	58,97	53,44	49,69	41,00	50,00
693	17,90	59,67	66,90	65,17	58,75	56,88	47,33	56,56
703	21,31	67,00	73,79	73,10	66,25	62,81	53,00	63,13
713	24,72	73,33	80,34	79,66	70,63	68,13	58,33	68,44

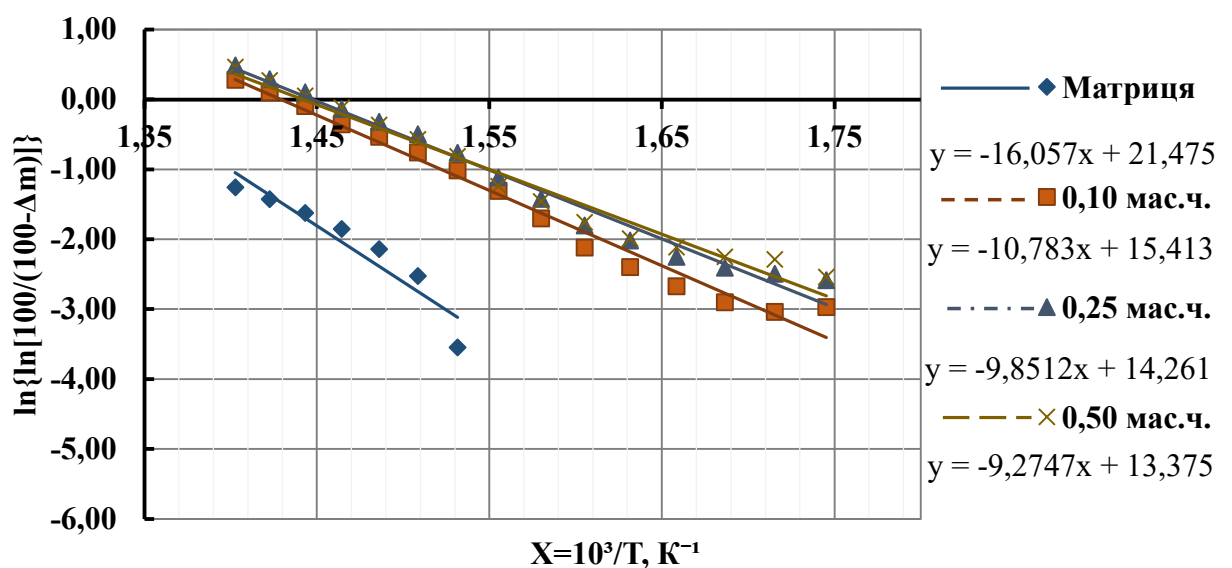


Рис. 3.21, а. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ при термічній деструкції КМ, модифікованих ДАФМ

Таблиця 3.13

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків із різними концентраціями ДАФМ

T, К	10 ³ / T, К	ln {ln[100/(100-Δm)]}							
		Концентрація модифікатора, q, мас.ч.							
		0	0,10	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
573	1,75	-	-2,97	-2,59	-2,54	-2,74	-3,26	-	-3,11
583	1,72	-	-3,04	-2,49	-2,29	-2,74	-3,18	-	-2,85
593	1,69	-	-2,90	-2,41	-2,25	-2,64	-2,91	-	-2,74
603	1,66	-	-2,67	-2,25	-2,11	-2,47	-2,85	-	-2,55
613	1,63	-	-2,40	-2,02	-1,99	-2,25	-2,55	-	-2,43
623	1,61	-	-2,12	-1,80	-1,76	-2,04	-2,25	-	-2,16
633	1,58	-	-1,70	-1,42	-1,46	-1,63	-1,82	-5,70	-1,79
643	1,56	-	-1,31	-1,12	-1,24	-1,50	-1,54	-2,25	-1,47
653	1,53	-3,55	-1,02	-0,76	-0,81	-0,91	-1,11	-1,58	-1,13
663	1,51	-2,53	-0,76	-0,50	-0,57	-0,66	-0,78	-1,16	-0,82
673	1,49	-2,14	-0,53	-0,32	-0,37	-0,49	-0,57	-0,88	-0,59
683	1,46	-1,85	-0,36	-0,13	-0,12	-0,27	-0,38	-0,64	-0,37
693	1,44	-1,62	-0,10	0,10	0,05	-0,12	-0,17	-0,44	-0,18
703	1,42	-1,43	0,10	0,29	0,27	0,08	-0,01	-0,28	0,00
713	1,40	-1,26	0,28	0,49	0,47	0,20	0,13	-0,13	0,14

У результаті проведених експериментальних досліджень встановлено (табл. 3.14), що майже увесь діапазон концентрацій ДАФМ $q = 0,10 \dots 2,00$ мас. ч. забезпечує формування КМ із зменшеною стосовно матриці ($E = 133,4 \pm 0,2$ кДж/моль) величиною енергії активації ($E = (77,1 \dots 92,3) \pm 0,2$ кДж/моль). Виключенням є КМ з 4,4-діамінодіфенілметаном за вмісту $q = 1,50$ мас.ч., для якого показник енергії активації становить $E = 197,3 \pm 0,2$ кДж/моль. Вважали, що отримання даного результату зумовлено суттєвим впливом модифікатора на зшивання просторової сітки КМ. При інших концентраціях відбувається перенасичення

або недостатня кількість активних груп для оптимальної міжмолекулярної взаємодії інгредієнтів системи.

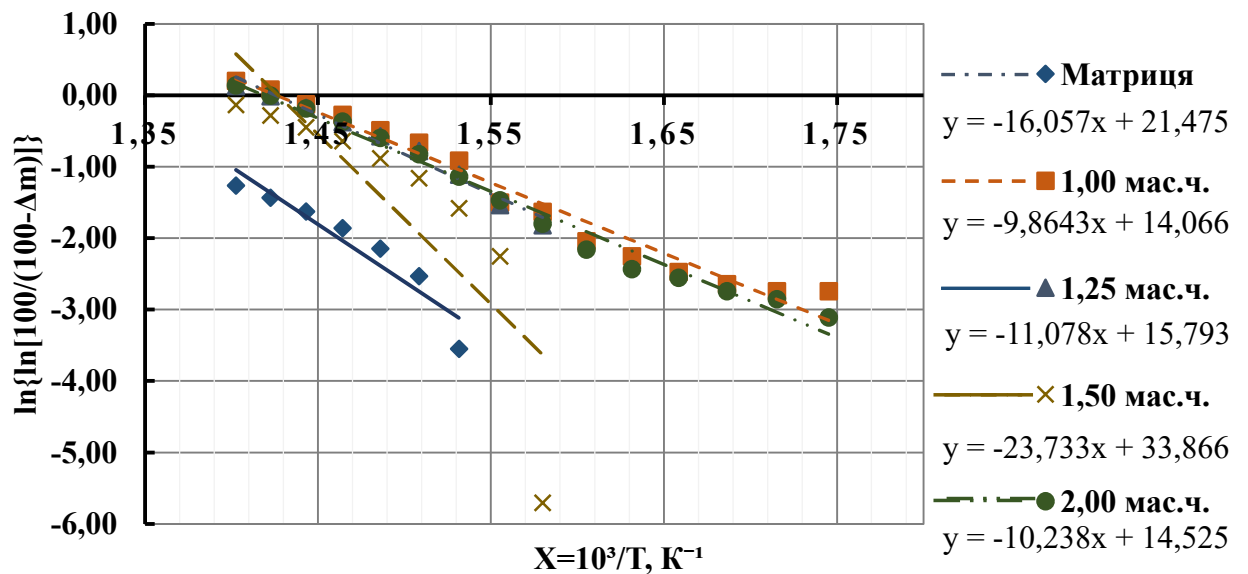


Рис. 3.21, б. Логарифмічна залежність Δt від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ при термічній деструкції КМ, модифікованих ДАФМ

Таблиця 3.14

Результати визначення E при різних концентраціях модифікатора ДАФМ

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	Y_n	y_k	y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,498
0,10	1,686	1,403	0,283	0,284	-2,767	3,052	10,783	89,650
0,25	1,745	1,403	0,342	0,284	-2,929	3,369	9,851	81,903
0,50	1,745	1,403	0,342	0,363	-2,809	3,172	9,275	77,110
1,00	1,580	1,403	0,177	0,226	-1,520	1,746	9,864	82,012
1,25	1,58	1,403	0,177	0,2191	-1,745	1,965	11,099	92,277
1,50	1,745	1,403	0,342	0,569	-7,548	8,117	23,733	197,316
2,00	1,605	1,403	0,202	0,161	-1,907	2,068	10,238	85,119

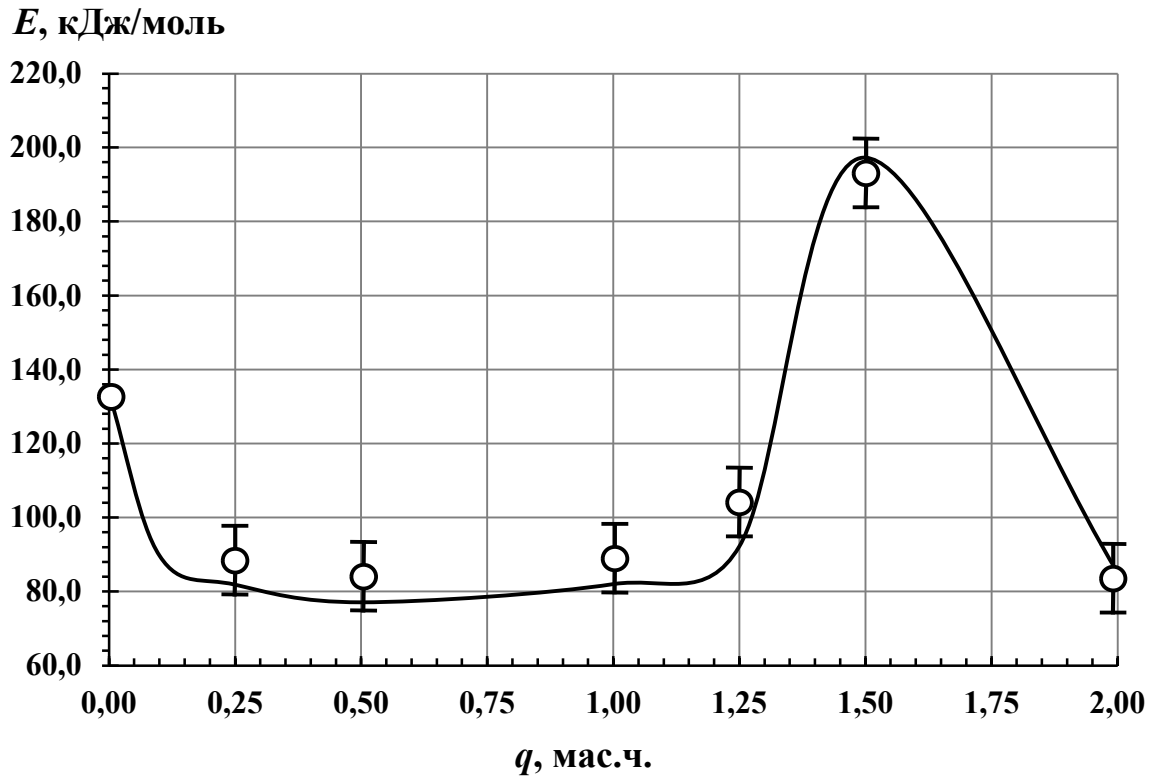


Рис. 3.22. Графік залежності E від концентрації ДАФМ

Спираючись на результати проведеного експерименту, а саме на розрахунки енергії активації термоокиснювальної деструкції, можна констатувати наступне:

1. Встановлено, що для отримання максимальних значень енергії активації термоокиснювальної деструкції до епоксидного зв'язувача слід додавати модифікатор $C_{13}H_{14}N_2$ в діапазоні $q = 1,00 \dots 1,25$ мас.ч. При цьому відбувається формування епоксикомпозитів із максимальними значеннями енергії активації – $E = (158,0 \dots 158,9) \pm 0,2$ кДж/моль.

2. Композити із максимальними показниками енергії активації – $E = 197,3 \pm 0,2$ кДж/моль отримано при введенні модифікатору $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.

3. Проведений експеримент показує наявність вагомого впливу модифікаторів на ступінь зшивання та енергію активації композитів, що зумовлює підвищення довговічності та термостійкості розроблених матеріалів.

3.4. Висновки

3.4.1. Доведено, що при додаванні модифікатора 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметану в епоксидний олігомер ЕД-20 за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. отримано матеріал із наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві від сталюї марки Ст3 – $\sigma_a = 17,7$ МПа, адгезійна міцність при зсуві від сталюї основи марки Ст3 – $\tau = 8,9$ МПа, залишкові напруження - $\sigma_3 = 1,05$ МПа. Враховуючи зменшення показників адгезійної міцності при відриві відносно немодифікованої матриці використання модифікатору у вигляді добавки для поліпшення адгезійних властивостей епоксидної матриці не є доцільним.

3.4.2. Встановлено, що при додаванні модифікатора 4,4-діамінодифенілметану за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. відбувається формування матеріалу із суттєво зниженими показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 8,8$ МПа). При цьому одночасно зростають показники адгезійної міцності при зсуві КМ до $\tau = 10,0$ МПа, а залишкові напруження становлять $\sigma_3 = 1,5$ МПа. Такі матеріали доцільно використовувати в умовах захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень. Експлуатація в умовах, де переважає вплив нормальних сил не є доцільним.

3.4.3. Для композитних матеріалів, модифікованих 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметаном, характерні наступні показники теплофізичних властивостей.

- Максимальним значенням теплостійкості ($T = 370$ К) характеризуються матеріали із концентрацією модифікатора - $q = 0,25$ мас.ч.

- Максимальну температуру склування спостерігали для модифікованої матриці $T_c = 343 \dots 353$ К при концентраціях добавки у кількості $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.

- Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = (5,69 \dots 6,85) \times 10^{-5}$) K^{-1} отримано за вмісту 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметану у діапазоні $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.

- Встановлено максимальні показники екзоэффекту $T_{max} = 621 \dots 697$ К, характерні для матеріалів із концентрацією модифікатора - $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч.

- Методом оптичної мікроскопії досліджено топологію зламу композитів. Максимально впорядковану структуру спостерігали у матеріалів із концентрацією модифікатора у кількості $q = 1,25$ мас.ч.

- На основі комплексного аналізу отриманих даних визначено оптимальну концентрацію модифікатора у КМ з поліпшеними теплофізичними властивостями, яка становить $q = 1,25$ мас.ч.

3.4.4. Для композитних матеріалів, модифікованих 4,4-діамінодифенілметаном, характерні наступні показники теплофізичних властивостей.

- Введення модифікатора в кількості $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч. отримали наступні оптимальні значення: $T_c = 333 \dots 337$ К і $T = 366 \dots 363$ К.

- Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення встановлено для композитних матеріалів із концентрацією модифікатора у кількості $q = 1,25 \dots 1,50$ мас.ч., що складає $\alpha = (6,01 \dots 6,06) \times 10^{-5}$ К⁻¹ у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

- Для підтвердження достовірності отриманих результатів досліджено світлин зламу епоксикомпозитів. Максимальна впорядкованість характеру руйнування характерна для композитів із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,50$ мас.ч.

- На основі комплексної оцінки результатів експерименту доведено, що оптимальною при формуванні епоксикомпозитів є концентрація модифікатору - $q = 1,50$ мас.ч.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ПОЛІСТИРОЛУ «ОАЗИС» НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Засоби морського і річкового транспорту регулярно піддаються інтенсивному впливу корозії через постійну експлуатацію у агресивних середовищах. Доведено [159–161], що використання захисних покриттів на основі полімерних композитних матеріалів забезпечує підвищення надійності засобів транспорту. Пріоритетним є використання епоксикомпозитів із підвищеними антикорозійними характеристиками. Для формування епоксикомпозитів актуальним є використання наповнювачів із вторинних ресурсів, які мають активні реакційноздатні групи, що має забезпечити прогнозоване формування композитів із необхідними властивостями [162].

4.1.1 Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей наповнених полістиролом «Оазис» епоксидних композитів

На першому етапі проведено дослідження адгезійної міцності при відриві КМ від сталюї основи Ст3 (σ_a). Адгезійна міцність при відриві має важливе значення серед практичних характеристик КМ. За допомогою даної властивості можливо проаналізувати характер дії міжмолекулярних сил міжфазової взаємодії при формуванні КМ. При попередніх дослідженнях встановлено величину адгезійної міцності при відриві модифікованої ультразвуком епоксидної матриці, яка становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення добавки за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. призводить до зменшення показників адгезійної міцності КМ, позаяк її показники становлять $\sigma_a = 19,3$ МПа. Подальше збільшення вмісту наповнювача ($q = 0,06$ мас.ч.) приводить до незначного підвищення адгезійної міцності при відриві КМ до $\sigma_a = 19,5$ МПа. Збільшення вмісту часток до $q = 0,08$ мас.ч. забезпечує формування КМ із максимальними показниками адгезійної міцності ($\sigma_a = 37,2$ МПа) серед усього спектру досліджуваних матеріалів. Надалі збільшення вмісту добавки до

$q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. зумовлює зниження показників адгезійної міцності до $\sigma_a = 12,7 \dots 13,8$ МПа. Відмітимо, що позитивний вплив наповнювача ПО адгезійні властивості КМ спостерігали лише за вмісту часток у кількості $q = 0,08$ мас.ч. Передбачали покращення абсорбційної взаємодії за такого вмісту часток, що зумовлено рівномірним розподілом добавки у об'ємі зв'язувача і на поверхні субстрату. В цілому результати дозволяють стверджувати про послаблення сил міжфазової взаємодії у системі «епоксидний олігомер – наповнювач» за введення дисперсних часток. Однак, за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,08$ мас.ч. спостерігали активацію процесів взаємодії бокових груп і сегментів епоксидного олігомеру з металевою основою та центрами на поверхні дисперсної добавки, що є причиною підвищення показників адгезійної міцності КМ порівняно з епоксидною матрицею.

Дослідження адгезійної міцності при зсуві КМ (τ) показали наступне. Доведено, що остання складає $\tau = 8,5$ МПа для вихідної матриці. Введення наповнювача в мінімальній кількості $q = 0,02$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу з низькими значеннями дотичних напружень $\tau = 1,4$ МПа. Навпаки, подальше збільшення кількості часток ПО (у діапазоні $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч.) приводить до утворення максимуму ($\tau = 6,1$ МПа) на кривій залежності адгезійної міцності при зсуві від вмісту наповнювача. Надалі за вмісту часток у кількості $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. відбувається зменшення показників адгезійної міцності при зсуві до $\tau = 3,9 \dots 4,2$ МПа.

Додатково у роботі досліджували залишкові напруження, які виникають при зшиванні захисних покриттів. Доведено (рис. 4.1), що введення часток наповнювача за незначного вмісту ($q = 0,02$ мас.ч.) забезпечує формування КМ з дещо меншими показниками напружень ($\sigma_3 = 1,0$ МПа) відносно епоксидної матриці ($\sigma_3 = 1,4$ МПа). Введення часток у діапазоні $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. сприяє збільшенню значень залишкових напружень до $\sigma_3 = 1,1 \dots 1,2$ МПа, а за вмісту часток у кількості $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. спостерігали зменшення напружень до $\sigma_3 = 0,8 \dots 1,0$ МПа. Тобто, досягнули

позитивного ефекту, оскільки високі значення залишкових напружень сприяють розтріскуванню або відшаровуванню адгезивів від металевої основи.

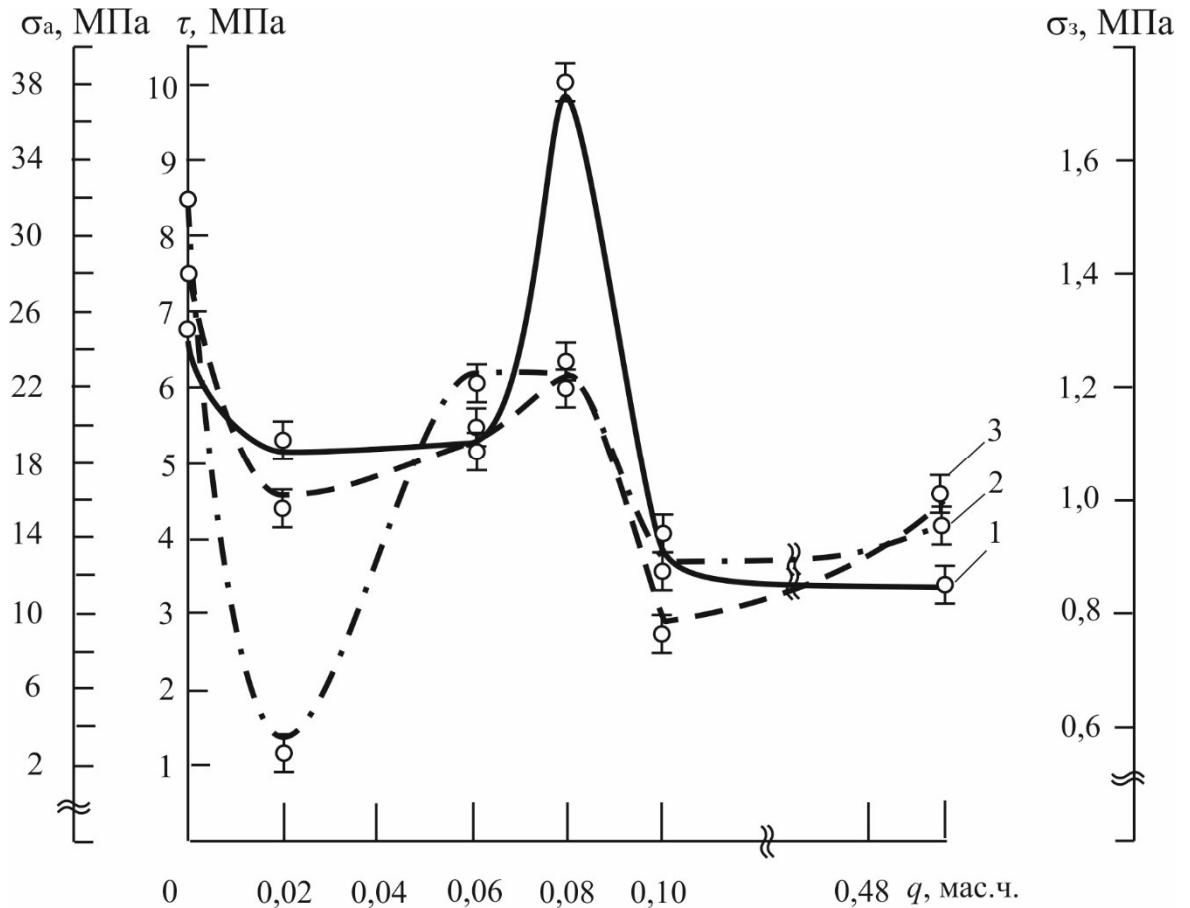


Рис. 4.1 Залежність адгезійної міцності на відрив (1), на зсув (2) і залишкових напружень (3) у КМ від вмісту наповнювача ПО

Відмітимо наявність симбатної кореляції максимальних показників адгезійної міцності при відриві, зсуві і залишкових напружень у діапазоні вмісту часток $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч., що є підтвердженням достовірності проведених дослідів. Доведено, що оптимальним вмістом часток у КМ є $q = 0,08$ мас.ч., при якому всі три вказані вище параметри набувають максимальних значень.

Наступний етап складав дослідження комплексу фізико-механічних властивостей КМ. Попередньо встановлено фізико-механічні властивості

обробленої ультразвуком епоксидної матриці: модуль пружності при згинанні $E = 2,8$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{z2} = 48,0$ МПа, ударна в'язкість $W = 7,4$ кДж/м². Встановлено (рис. 4.2), що введення ПО за незначного вмісту ($q = 0,02$ мас.ч.) призводить до зниження показників модуля пружності у сформованих КМ ($E = 2,1$ ГПа). Мінімум на кривій залежності « $E - q$ » спостерігали за вмісту часток у кількості $q = 0,06$ мас.ч. Для такого матеріалу модуль пружності становить $E = 1,5$ ГПа. Подальше збільшення кількості ПО до $q = 0,08$ мас.ч. забезпечує часткове збільшення показників досліджуваної характеристики до $E = 2,1$ ГПа, а за вмісту часток у кількості $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. також формуються КМ із незначними пружними показниками. Для них модуль пружності при згинанні становить $E = 1,1$ ГПа.

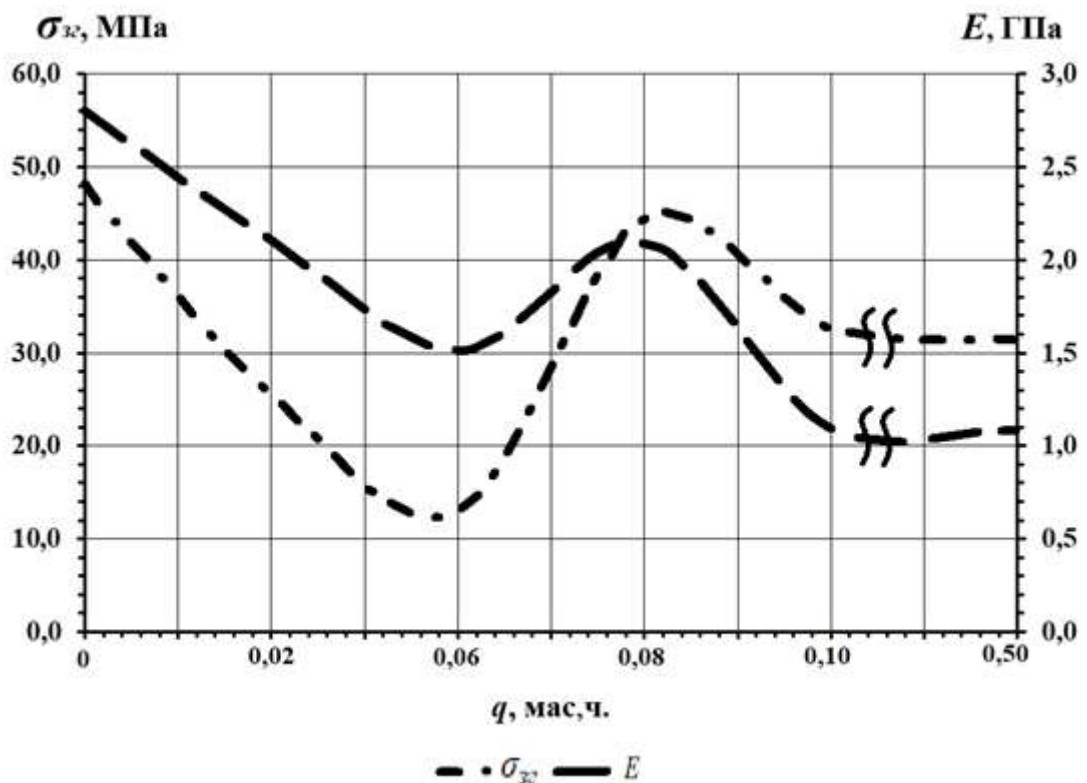


Рис. 4.2 Залежність модуля пружності та руйнівних напружень при згинанні КМ від вмісту наповнювача ПО

Додатково проводили аналіз показників руйнівних напружень при згинанні розроблених КМ. Встановлено (рис. 4.2), що введення у епоксидний зв'язувач наповнювача ПО за вмісту $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч. призводить до зниження показників руйнівних напружень від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 13,0 \dots 25,4$ МПа. Введення часток ПО за вмісту $q = 0,08$ мас.ч. забезпечує формування КМ із максимальними показниками руйнівних напружень ($\sigma_{32} = 44,5$ МПа) серед усього спектру досліджуваних КМ. Подальше збільшення кількості наповнювача (у діапазоні $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.) також призводить до зменшення показників руйнівних напружень КМ до $\sigma_{32} = 31,4 \dots 32,8$ МПа. Відмітимо наявність симбатної кореляції на кривих залежності « $\sigma_{32} - q$ » і « $E - q$ ». Проте, показники досліджуваних когезійних характеристик розроблених композитів є нижчими порівняно з епоксидною матрицею.

Цікаві результати були отримані при дослідженні ударної в'язкості КМ. За незначного вмісту ПО ($q = 0,02$ мас.ч.) отримали матеріал із максимальними показниками (серед усього спектру досліджуваних матеріалів), ударна в'язкість якого становить $W = 11,8$ кДж/м². Відмітимо, що ударна в'язкість даного КМ перевищує аналогічні показники для модифікованої УЗО матриці ($W = 7,4$ кДж/м²) у 1,6 разів. Введення часток у кількості $q = 0,06$ мас.ч. також поліпшує в'язкість КМ при ударі, хоча не так суттєво. Для даного КМ ударна в'язкість становить $W = 10,3$ кДж/м². Надалі збільшення вмісту ПО ($q = 0,08 \dots 0,50$ мас.ч.) призводить до монотонного зменшення показників ударної в'язкості КМ до $W = 6,1$ кДж/м². У цілому відмітимо позитивний вплив полістиролу «Оазис» на в'язкість КМ при ударі. Критичним вмістом обрано кількість наповнювача – $q = 0,02 \dots 0,08$ мас.ч. Слід зазначити, що максимальні значення досліджуваних механічних властивостей отримано для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,08$ мас.ч., що є підтвердженням достовірності проведених експериментів.

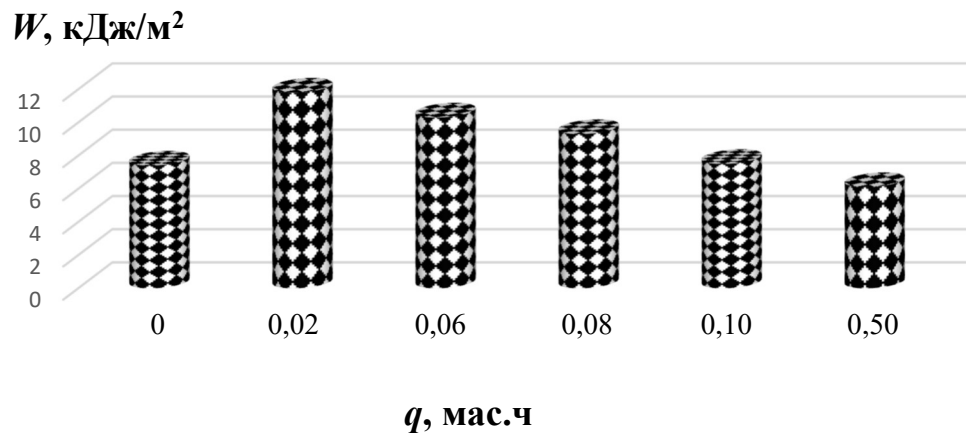


Рис. 4.3. Залежність ударної в'язкості КМ від від вмісту наповнювача ПО

На завершальному етапі проведено аналіз мікросвітлин поверхні зламу КМ (рис. 4.4). Показано, що поверхня зламу модифікованої УЗО матриці містить переважно ділянки з тріщинами і шорсткою поверхнею. При введенні ПО за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. спостерігали поверхню сколювання гладкого вигляду. Зазвичай, подібні поверхні мають зразки із високим запасом когезійної міцності. Поверхня зламу КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,06$ мас.ч. характеризується гетерогенними ділянками, що відрізняються гладкими і водночас шорсткими областями. Це є свідченням крихкого механізму руйнування і зменшення показників когезійних характеристик. Аналіз поверхні сколювання КМ із наповнювачем у кількості $q = 0,08$ мас.ч. дозволяє констатувати про аналогічні результати із попереднім зразком. При цьому відмітимо, що відсоток гладкої поверхні стає дедалі меншим. Введення часток ПО у діапазоні $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує формування КМ із значним відсотком шорсткої поверхні сколювання, що характерно для механізму крихкого руйнування. Відмітимо наявність збігу зміни вигляду поверхні сколювання із результатами дослідження ударної в'язкості КМ, що

додатково підтверджує достовірність проведених досліджень. На наведених світлинах макроруйнування чітко простежується тенденція зміни вигляду поверхні залежно від вмісту наповнювача, яка є ідентичною до типових характеристик руйнувань.



а) епоксидна матриця



б) $q = 0,02$ мас.ч.



в) $q = 0,06$ мас.ч.



г) $q = 0,08$ мас.ч.



д) $q = 0,10$ мас.ч.



е) $q = 0,50$ мас.ч.

Рис. 4.4. Світлини поверхні зламу КМ за різного вмісту наповнювача ПО

Отже, встановлено вплив дисперсних часток полістиролу «Оазис» у вигляді наповнювача для епоксидного олігомеру ЕД-20 на адгезійні та фізико-механічні властивості композитів. У результаті експерименту можна констатувати наступне.

1. Встановлено, що для отримання матеріалу з підвищеними показниками адгезійних властивостей у епоксидний зв'язувач слід вводити наповнювач у вигляді часток полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,08$ мас.ч. Формування такого композиту забезпечує підвищення показників порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею адгезійної міцності при відриві від $\sigma_a = 24,4$ МПа до $\sigma_a = 37,2$ МПа, адгезійна міцність при зсуві при цьому зменшується від $\tau = 8,5$ МПа до $\tau = 6,1$ МПа, а залишкові напруження – від $\sigma_z = 1,4$ МПа до $\sigma_z = 1,2$ МПа. Покращення абсорбційної взаємодії за такого вмісту часток зумовлено рівномірним розподілом добавки у об'ємі зв'язувача і на поверхні субстрату. Вважали, що за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,08$ мас.ч. відбувається активація процесів взаємодії бокових груп і сегментів епоксидного олігомеру з металевою основою та центрами на поверхні дисперсної добавки. Це є причиною підвищення показників адгезійної міцності композитів порівняно з епоксидною матрицею.

2. Доведено, що для формування композитів із максимальними показниками фізико-механічних властивостей доцільно використовувати у вигляді наповнювача частки полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,06 \dots 0,08$ мас. ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Такі матеріали характеризуються наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{z2} = 32,0 \dots 44,5$ МПа, модуль пружності при згинанні $E = 1,5 \dots 2,1$ ГПа. Крім того, зазначимо, що для формування матеріалів, які працюють в умовах ударних навантажень, у епоксидний зв'язувач необхідно вводити як наповнювач полістирол «Оазис» за вмісту $q = 0,02$ мас. ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Це забезпечує збільшення показників ударної в'язкості від $W = 7,4$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 11,8$ кДж/м².

3. Додатково проведено дослідження макроструктури зламу композитів. Найбільший відсоток площі рівної поверхні, характерної для матеріалів із високим запасом когезійної міцності, спостерігали за вмісту наповнювача полістиролу «Оазис» у кількості $q = 0,02 \dots 0,08$ мас. ч., що забезпечує оптимальні показники фізико-механічних характеристик сформованих матеріалів.

4. Спостерігали позитивний ефект у вигляді покращення адгезійних властивостей матеріалів при введенні наповнювача за оптимального вмісту та одночасне погіршення показників фізико-механічних характеристик композитів. Вважали, що надалі є доцільним проведення ультразвукової обробку композицій перед введенням твердника. Прогнозовано, це має забезпечити менший вміст повітря за рахунок більше ефективного змішування композицій, що приведе до поліпшення когезійних властивостей розроблених епоксикомпозитів.

4.1.2 Вплив ультразвукової обробки на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидної матриці, наповненої полістиролом «Оазис»

Адгезійні властивості є вагомими критеріями оцінювання якості виготовлення та надійності експлуатації полімерних композитних матеріалів. Спочатку досліджено адгезійну міцність на відрив та на зсув від сталльної основи Ст3 КМ (рис. 4.5). Отримані результати надають можливість аналізувати характер міжмолекулярної взаємодії з субстратом. Попередньо встановлено показники адгезійної міцності на відрив модифікованої УЗО епоксидної матриці ($\sigma_a = 24,8$ МПа). Введення добавки в кількості $q = 0,02$ мас.ч. приводить до формування КМ із максимальним значенням адгезійної міцності при відриві - $\sigma_a = 33,4$ МПа. Подальше збільшення вмісту ПО (в діапазоні $q = 0,06 \dots 0,50$ мас.ч.) призводить до зменшення показників адгезійної міцності до $\sigma_a = 23,0 \dots 28,2$ МПа. Це свідчить про перенасичення реакційноздатних груп наповнювача, що призводить до неповного зшивання макромолекул наповнювача та олігомеру.

На наступному етапі досліджували адгезійну міцність при зсуві сформованих КМ. Встановлено, що остання складає $\tau = 8,5$ МПа для модифікованого УЗО епоксидної матриці. Введення наповнювача за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. забезпечує формування КМ із показником $\tau = 2,93$ МПа, що складає перший мінімум на кривій « τ - q ». Введення ПО в діапазоні $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. приводить до підвищення показників адгезійної міцності при зсуві до максимальних значень $\tau = 3,40 \dots 5,99$ МПа. При введенні ПО за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. відбувається зменшення показників адгезійної міцності КМ при зсуві до мінімальних ($\tau = 2,59$ МПа). Вважали, що вміст добавки у кількості $q = 0,10$ мас.ч. призводить до перенасичення реакційноздатних груп наповнювача у КМ, внаслідок чого погіршуються його когезійні властивості. При збільшенні вмісту полістиролу «Оазис» ($q = 0,50$ мас.ч.) відбувається незначне підвищення адгезійної міцності при зсуві до $\tau = 3,06$ МПа. Відмітимо наявність симбатної кореляції « $\sigma_a - q$ » та « $\tau - q$ » при вмісті наповнювача у

кількості $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч., що є неопосередкованим підтвердженням достовірності проведеного експерименту.

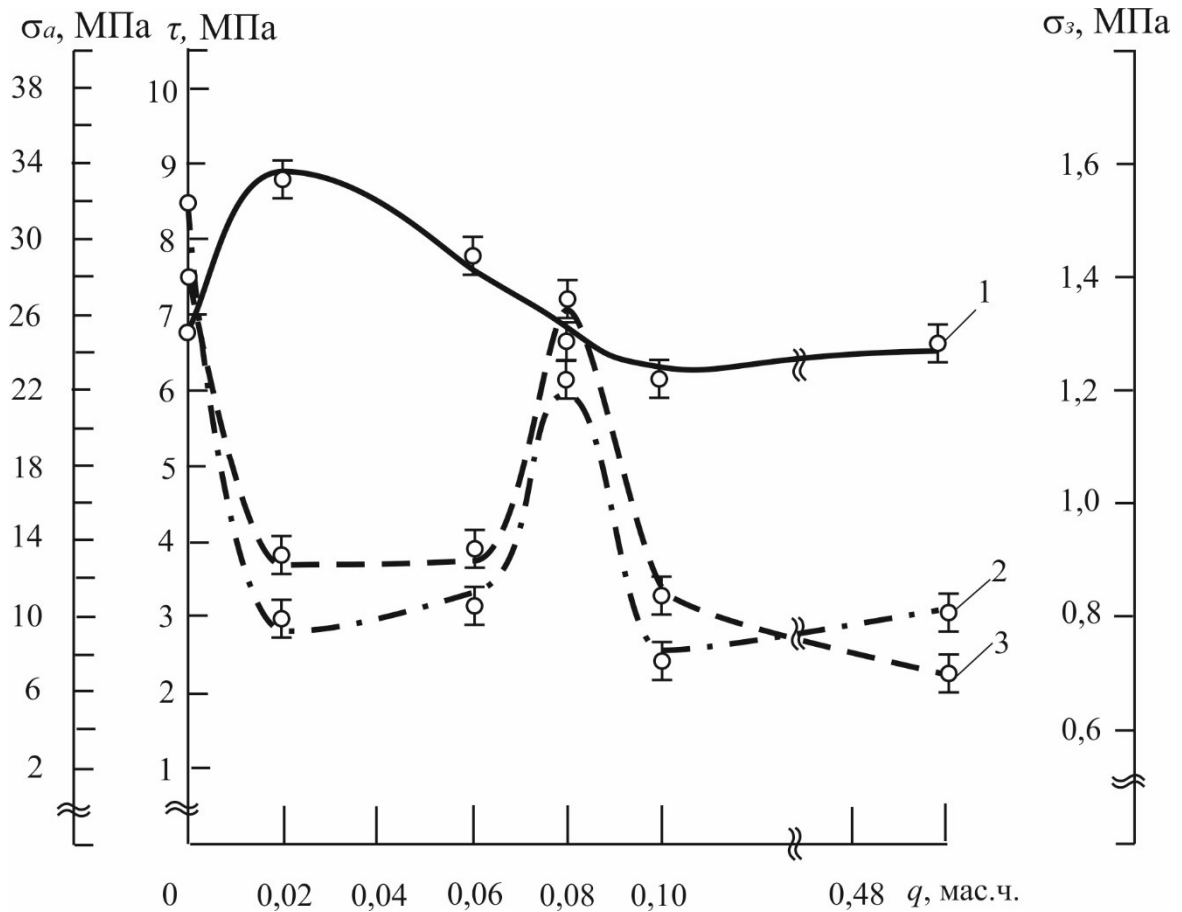


Рис. 4.5. Залежність адгезійної міцності при відриві (1), зсуві (2) і залишкових напружень (3) у КМ від вмісту наповнювача ПО

Стосовно залишкових напружень встановлено, що введення ПО в діапазоні $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч. призводить до зменшення показників до $\sigma_z = 0,9$ МПа. Збільшення вмісту ПО до $q = 0,08$ мас.ч. сприяє збільшенню показників залишкових напружень у КМ до максимальних ($\sigma_z = 1,37$ МПа). Подальше збільшення вмісту полістиролу «Оазис» до $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до зменшення показників напружень до $\sigma_z = 0,70 \dots 0,83$ МПа.

Доведено, що діапазон оптимального вмісту часток КМ складає $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч., за якого показники адгезійної міцності КМ при відриванні набувають оптимальних значень. Проте, зважаючи на показники

адгезійної міцності при зсуві, які є суттєво меншими за існуючі у немодифікованої матриці, констатуємо наявність неоднорідного впливу наповнювача на адгезійні властивості. Виходячи з цього, доцільність використання розроблених КМ залежить від характеру і напрямку дії сил руйнування. Дані КМ доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів, які піддають впливу нормальних сил. Захист устаткування, на яке діють дотичні навантаження, за допомогою даних матеріалів не є доцільним.

На наступному етапі проведено дослідження показників фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів залежно від вмісту наповнювача полістиролу «Оазис». Результати випробування ударної в'язкості КМ (рис. 4.6) показали, що введення ПО за незначного вмісту ($q = 0,02$ мас.ч.) забезпечує несуттєве збільшення величини ударної в'язкості КМ до $W = 8,9$ кДж/м². Збільшення вмісту ПО в епоксидному олігомері ЕД-20 приводить до формування КМ із максимальними показниками ударної в'язкості, які становлять - $W = 15,1$ кДж/м².

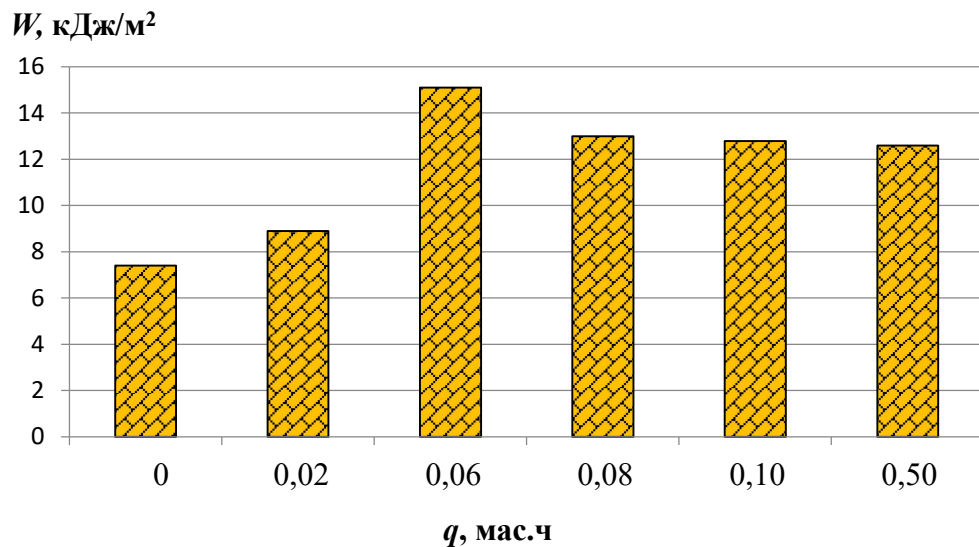


Рис. 4.6. Залежність ударної в'язкості КМ від вмісту ПО

Подальше введення ПО в діапазоні $q = 0,08...0,50$ мас.ч. призводить до зменшення показників ударної в'язкості ($W = 12,6...13,0$ кДж/м²). Відмітимо наявність позитивного впливу полістиролу «Оазис» на всьому

досліджуваному діапазоні концентрацій - $q = 0,02 \dots 0,50$ мас.ч., оскільки це показує суттєве підвищення величини ударної в'язкості порівняно із епоксидною матрицею. Отримані результати свідчать про достатню стійкість захисних покриттів до ударів при динамічних навантаженнях.

Попередніми дослідженнями встановлено модуль пружності при згинанні немодифікованої матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 - $E = 2,8$ ГПа. Введення наповнювача за мінімального вмісту $q = 0,02 \dots 0,10$ мас.ч. призводить до формування КМ із меншими показниками $E = 1,6 \dots 1,7$ ГПа (рис. 4.7). Введення часток у кількості $q = 0,50$ мас.ч. забезпечує формування епоксикомпозиту із оптимальними значеннями $E = 2,2$ ГПа на кривій залежності $E - q$.

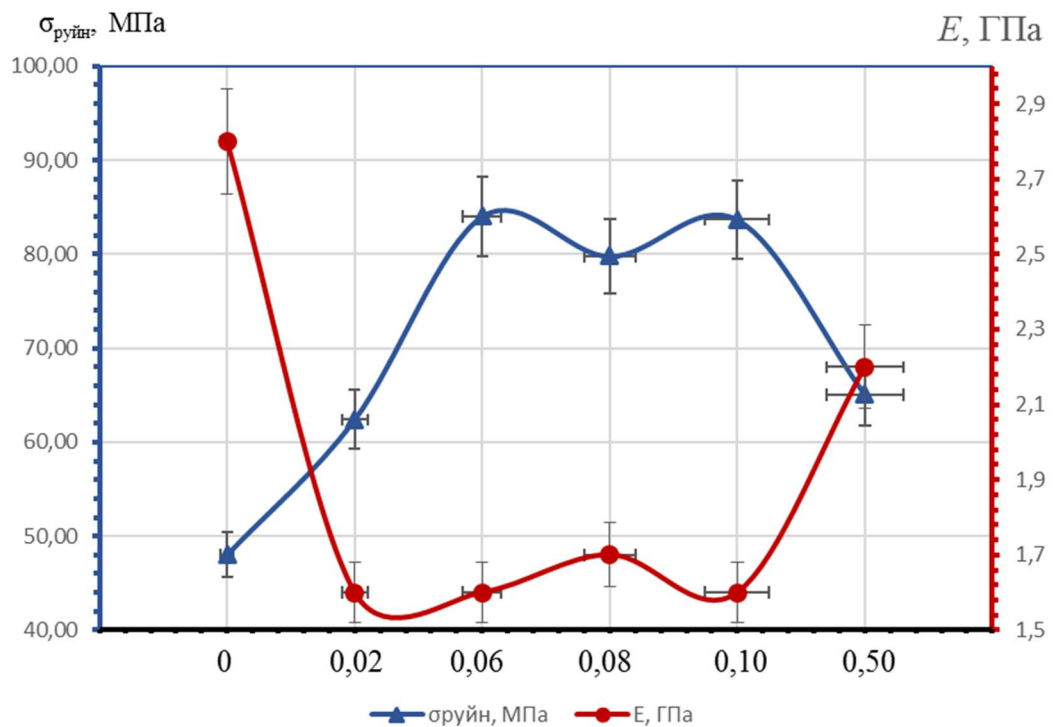


Рис. 4.7. Залежність модуля пружності та руйнівних напружень при згинанні від вмісту ПО у КМ

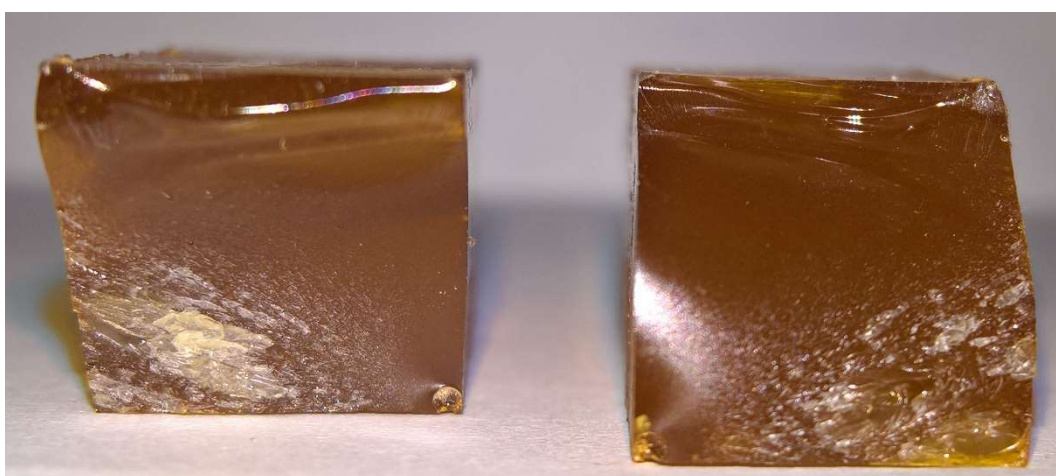
Надалі досліджували руйнівні напруження при згинанні КМ, наповнених полістиролом «Оазис». Встановлено (рис. 4.7), що введення ПО за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. суттєво збільшує показники композитів (до

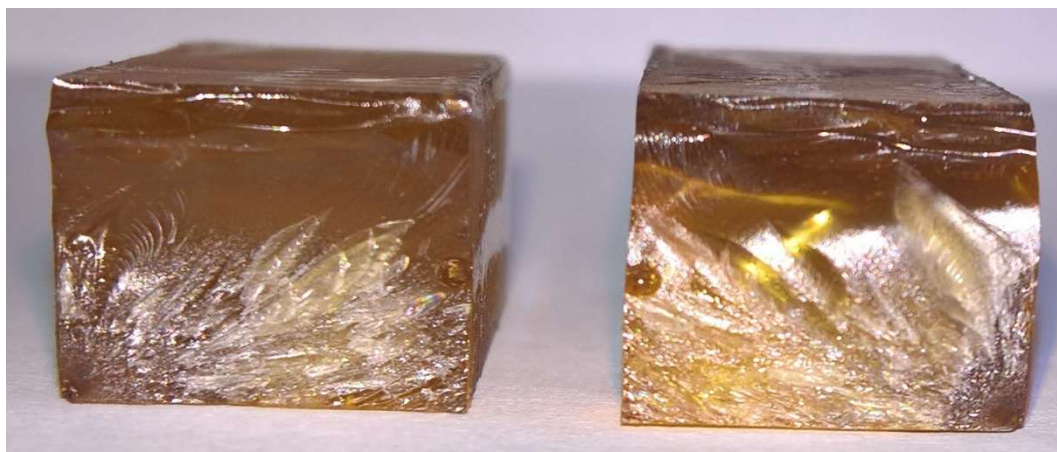
$\sigma_{32} = 62,4$ МПа) відносно епоксидної матриці ($\sigma_{32} = 48,0$ МПа). Введення часток ПО у кількості $q = 0,06$ мас.ч. забезпечує формування КМ із максимальними показниками досліджуваної властивості - $\sigma_{32} = 84,02$ МПа. Подальше збільшення кількості наповнювача ($q = 0,08...0,10$ мас.ч.) несуттєво зменшує показники руйнівних напружень, які знаходяться в межах $\sigma_{32} = 79,79...83,68$ МПа. Введення ПО за максимального вмісту ($q = 0,50$ мас.ч.) призводить до несуттєвого зменшення показників ($\sigma_{32} = 65,05$ МПа). Спостерігали антибатну кореляцію кривих залежності « $\sigma_{32} = q$ » і « $E - q$ » при тенденції зростання чи зменшення показників модуля пружності і руйнівних напружень при згинанні залежно від вмісту полістиролу «Оазис», що є підтвердженням достовірності проведеного експерименту. Виходячи з наведеного вище, вважали, що критичним вмістом наповнювача у епоксидному зв'язувачі є введення добавки в кількості $q = 0,06...0,10$ мас.ч.

На завершальному етапі досліджень проводили аналіз мікросвітлин зламу КМ (рис. 4.8). У епоксидної матриці поверхня зламу переважно має рівний вигляд, шорстка поверхня спостерігається лише поряд із місцем нанесення удару. Поверхня зразку КМ із вмістом ПО у кількості $q = 0,02$ мас.ч. характеризується збільшенням відсотку гладкої поверхні. Це свідчить про підвищення когезійної міцності зразків. У КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,06$ мас.ч. відсоток рівної поверхні є більш суттєвим. Це свідчить про наявність збільшення показників когезійних характеристик. Введення полістиролу «Оазис» в кількості $q = 0,08...0,50$ мас.ч. дозволяє констатувати про тенденцію збільшення площі шорсткої поверхні сколювання, яка, зазвичай, характерна для крихкого руйнування КМ. Відповідно, відбувається зменшення показників фізико-механічних характеристик. Відмітимо, що послідовність зміни характеру вигляду поверхні руйнування залежно від вмісту наповнювача є ідентичною до результатів дослідження властивостей матеріалів.



а) матрица

б) $q = 0,02$ мас.ч.в) $q = 0,06$ мас.ч.



г) $q = 0,08$ мас.ч.



д) $q = 0,10$ мас.ч.



е) $q = 0,50$ мас.ч.

Рис. 4.8. Світлини поверхні зламу КМ залежно від вмісту наповнювача

ПО

У результаті встановлено наступне.

1. Для отримання захисного покриття із поліпшеними адгезійними характеристиками слід вводити у епоксидний олігомер ЕД-20 полістирол «Оазис» за вмісту $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч. Це забезпечує формування КМ із наступними показниками: адгезійна міцність при відриві - $\sigma_a = 28,2 \dots 33,4$ МПа, при зсуві - $\tau = 2,93 \dots 3,40$ МПа. Використання композитів доцільно використовувати в умовах, де відсутні дотичні навантаження. Крім того, введення полістиролу «Оазис» в даних кількостях зумовлює зниження залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,4$ МПа (для немодифікованого епоксидного олігомеру ЕД-20) до $\sigma_3 = 1,0$ МПа.

2. Формування епоксикомпозитів із оптимальними фізико-механічними характеристиками забезпечується введенням наповнювача у композит за вмісту $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. При цьому відбувається формування КМ із наступними показниками: ударна в'язкість збільшується відносно величини для немодифікованої матриці від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,0 \dots 15,1$ кДж/м², руйнівні напруження при згинанні - від $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа до $\sigma_{3z} = 79,79 \dots 84,02$ МПа, модуль пружності при згинанні зменшується від $E = 2,8$ ГПа до $E = 1,5 \dots 1,7$ ГПа.

3. Додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту є аналіз мікросвітлин зламу композитів. У діапазоні формування КМ з добавкою у кількості $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. спостерігали найбільший відсоток гладкої поверхні сколювання, що характеризує формування матеріалів із підвищеною когезійною міцністю і забезпечує оптимальні показники фізико-механічних характеристик композитів.

Констатуємо наявність позитивного впливу полістиролу «Оазис» для формування епоксикомпозитів із поліпшеними адгезійними та фізико-механічними характеристиками. Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів деталей транспорту. Перспективним з наукової точки зору буде додаткове дослідження теплофізичних властивостей сформованих КМ.

4.2. Вплив наповнювача на теплофізичні властивості епоксидних композитів для ремонту суден

Здатність матеріалів чинити опір при температурних навантаженнях є одним із основних критеріїв для вибору сфери подальшого їх впровадження. Підвищений рівень теплостійкості забезпечує збільшення міжремонтного ресурсу деталей транспорту завдяки можливості експлуатації останніх у агресивних середовищах.

4.2.1. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених полістиролом «Оазис»

Встановлено, що теплостійкість модифікованої УЗО (ультразвуковою обробкою) матриці складає 341 К (рис. 4.9). Введення ПО із оптимальним вмістом $q = 0,02$ мас.ч. забезпечує формування КМ із мінімальними показниками теплостійкості $T = 324$ К. Навпаки, матеріал із максимальним значенням теплостійкості $T = 348$ К сформовано при введенні наповнювача за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. в епоксидний олігомер ЕД-20. Збільшення кількості часток ПО до $q = 0,08$ мас.ч. призводить до незначного зменшення показників теплостійкості до $T = 345$ К. Подальше збільшення вмісту добавки $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує суттєве зменшення показників КМ до $T = 333 \dots 337$ К. Критичний вміст наповнювача міститься у діапазоні $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч., за якого відбувається активація груп та бокових сегментів наповнювача та епоксидного олігомеру до міжфазової взаємодії, що забезпечує щільне зшивання тривимірної структури полімеру. Даний процес забезпечує підвищення когезійної міцності КМ, що, в свою чергу, покращує теплостійкість відносно епоксидної матриці. Перевищення критичного вмісту добавки призводить до перенасичення наповнювача в гетерогенній системі, що призводить до зниження показників теплофізичних властивостей.

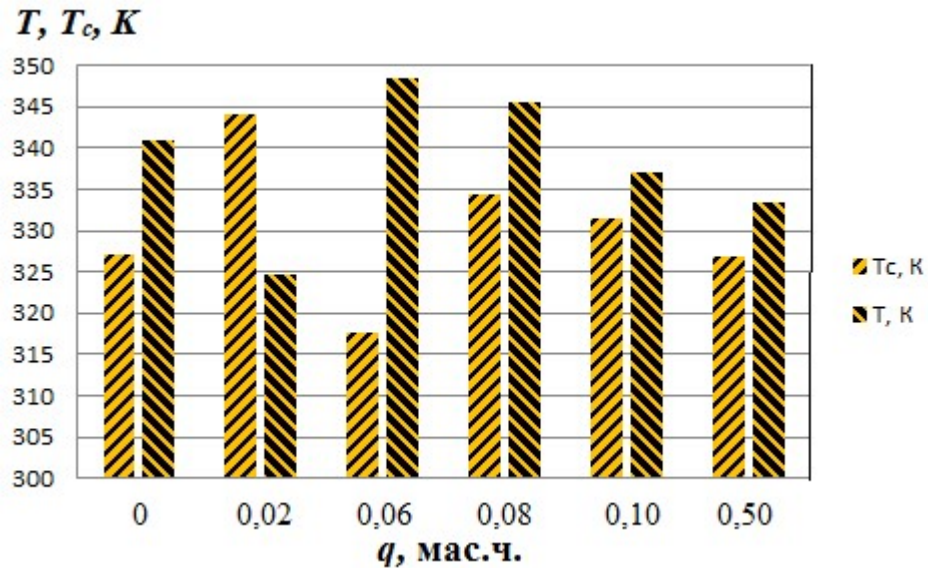


Рис. 4.9. Динаміка температури склування та теплостійкості залежно від вмісту полістиролу «ОАЗИС»

Додатково отримано значення температури склування за допомогою аналізу дилатометричних кривих (рис. 4.10). Аналіз динаміки зміни показників залежно від вмісту добавки у КМ (рис. 4.9) показує наступне. Введення наповнювача за мінімального вмісту ($q = 0,02$ мас.ч.) забезпечує формування матеріалу із максимальним значенням температури склування відносно матриці (від $T_c = 327$ К до $T_c = 344$ К). Подальше збільшення кількості добавки ($q = 0,06$ мас.ч.) призводить до суттєвого зменшення показників температури склування ($T_c = 317$ К).

Навпаки, використання КМ за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,08$ мас.ч. забезпечує формування другого максимуму на кривій залежності « $T_c - q$ » з показником $T_c = 334$ К. Введення наповнювача за вмісту $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до зменшення T_c розроблених КМ до $T_c = 326 \dots 331$ К. Слід акцентувати увагу на наявності симпатної кореляції показників теплостійкості та температури склування у діапазоні введення наповнювача – $q = 0,08 \dots 0,50$ мас.ч., що є підтвердженням достовірності проведеного експерименту.

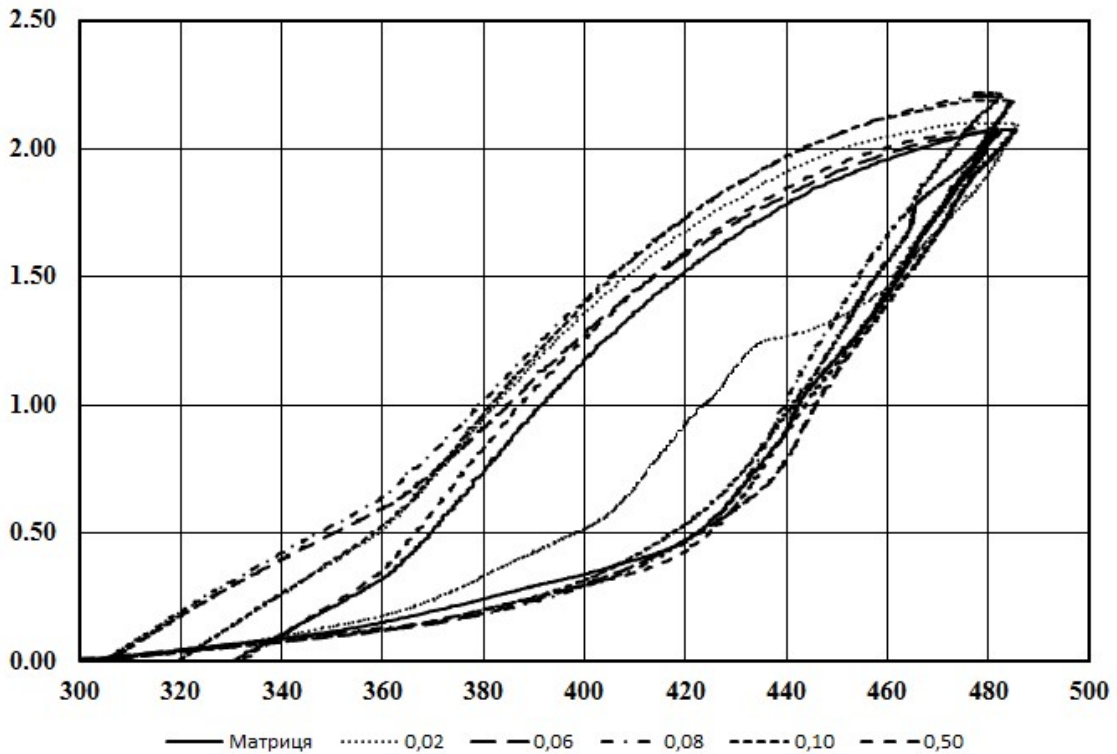


Рис. 4.10. Дилатометричні криві КМ залежно від вмісту полістиролу «ОАЗИС»

На наступному етапі аналізували ТКЛР зразків. Температурний діапазон досліджень складав $\Delta T = 303 \dots 473$ К, який є характерним для умов використання епоксикомпозитів. Виявлено зростання величини ТКЛР водночас із збільшенням температури. Даний процес свідчить про наявність підвищеної внутрішньої енергії досліджуваних КМ внаслідок рухливості макроланцюгів та сегментів епоксидного зв'язувача під час збільшення температури. Мінімальні показники термічного коефіцієнту лінійного розширення встановлено при мінімальному вмісті наповнювача у КМ – $q = 0,02$ мас.ч. При цьому значення ТКЛР у температурних діапазонах є наступними: при $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 2,77 \times 10^{-5}$ К; при $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 4,14 \times 10^{-5}$ К; при $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 3,88 \times 10^{-5}$ К, при $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 8,15 \times 10^{-5}$ К. Слід зазначити, що вміст наповнювача у КМ в діапазоні $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до перевищення показників ТКЛР відносно

немодифікованої матриці, і, як наслідок, свідчить про відсутність раціональності їх подальшого використання.

Таблиця 4.1

ТКЛР КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст наповнювача ПО, q , мас.ч.	Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
		Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	3,25	3,29	5,34	10,10
2	0,02	2,77	4,14	3,88	8,15
3	0,06	2,69	2,87	4,74	10,40
4	0,08	2,60	2,53	5,52	13,00
5	0,10	2,88	3,16	5,75	17,10
6	0,50	3,18	3,30	5,51	11,20

При дослідженні усадки встановлено, що остання не перевищувала $\Delta l = 0,014\%$ (мінімальне значення при $q = 0,02$ мас.ч.). Враховуючи, що отримані значення суттєво менші за усадку вихідної матриці (при дослідженні у діапазоні температур $\Delta T = 303...473$ К), констатуємо наявність суттєвого впливу наповнювача на формування структурної сітки композитів і, відповідно, на поліпшення теплофізичних характеристик КМ (рис. 4.11).

З метою встановлення ступеня впливу наповнювача на процеси термічних перетворень у епоксикомпозитах проведено диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГА) аналіз (рис. 4.12). Встановлено відсутність втрати маси КМ у температурному діапазоні $\Delta T_0 = 303...559$ К (табл. 4.2). Мінімальні показники температури початку деструкції ($T_0 = 559$ К і $T_0 = 567$ К) є характерними для КМ із вмістом ПО у кількості $q = 0,02...0,06$ мас.ч. Але температурні показники завершення процесу термічної деструкції становлять $T_k = 732...774$ К, величина відносної втрати маси складає $\varepsilon_m = 74,3...78,3$ % (табл. 4.2). Введення ПО в діапазоні

$q = 0,08...0,50$ мас.ч. забезпечує збільшення показників термостійкості за рахунок суттєвого підвищення значень початкової температури втрати маси до $T_o = 620...631$ К і зменшення величини відносної втрати маси у діапазоні $\varepsilon_m = 47,0...55,3$ %. Різниця величин втрати маси підтверджує наявність нерівномірного механізму перебігу деструктивних процесів у КМ залежно від вмісту наповнювача. Визначальними параметрами для використання розроблених матеріалів у виробництві обрано початкову температуру деструкції через характеристику початкового етапу руйнування зв'язків та відносну втрату маси, яка має неопосередкований вплив на когезійні властивості КМ. В даному випадку, оптимальний вміст ПО складає $q = 0,08...0,10$ мас.ч.

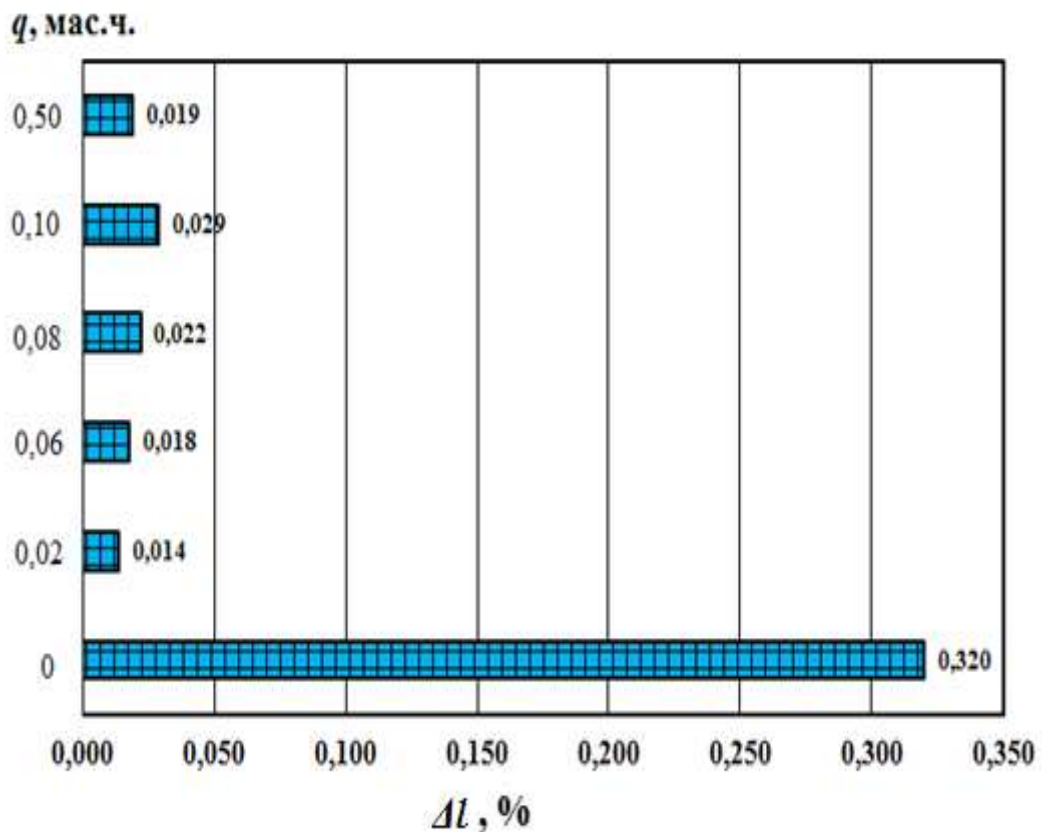


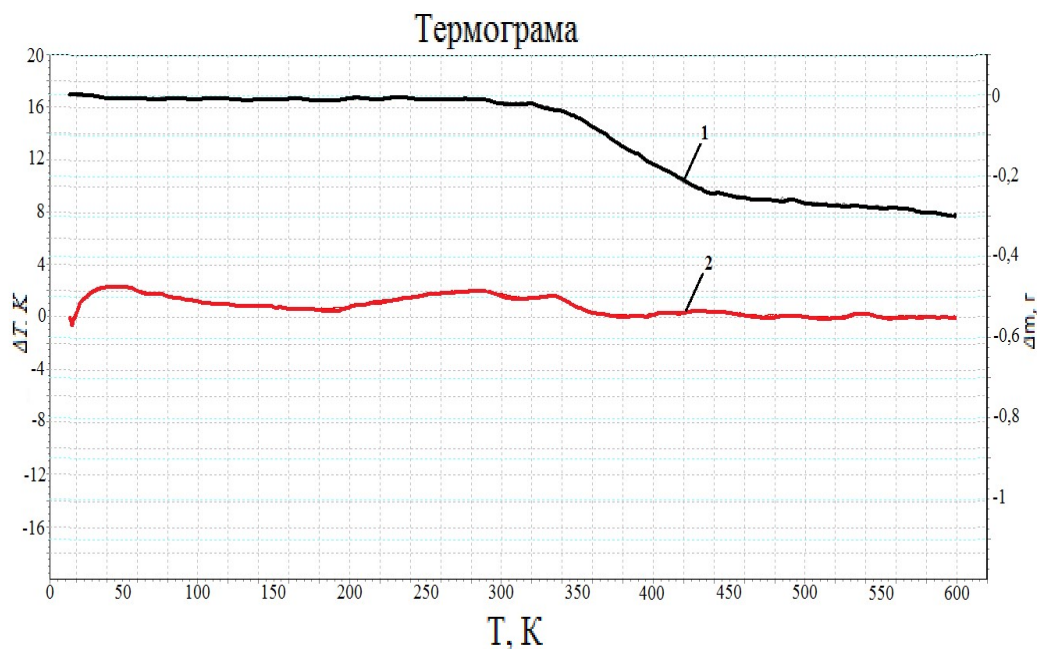
Рис. 4.11. Усадка КМ, наповнених ПО: 1 – немодифікована матриця; 2 – 0,02 мас.ч.; 3 – 0,06 мас.ч.; 4 – 0,08 мас.ч.; 5 – 0,10 мас.ч.; 6 – 0,50 мас.ч.

Таблиця 4.2

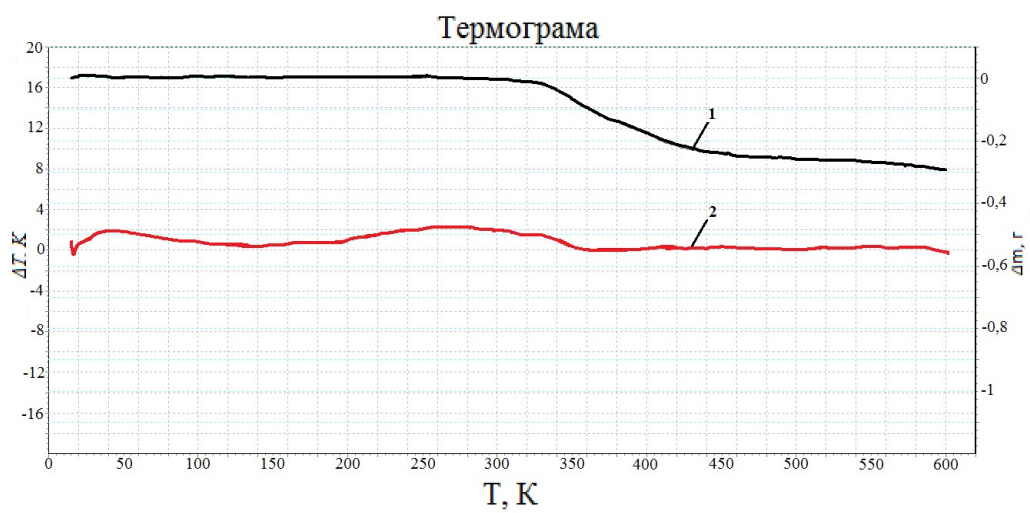
Показники втрати маси КМ, наповнених ПО

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 ,К	T_{10} ,К	T_{20} ,К	T_k , К	ξ_m , %
Матриця	600	619	293	352	812	73,3
0,02	559	618	625	637	773	78,3
0,06	567	618	625	637	732	74,3
0,08	631	638	643	655	742	55,3
0,10	629	676	684	699	742	47,0
0,50	620	627	637	648	720	53,0

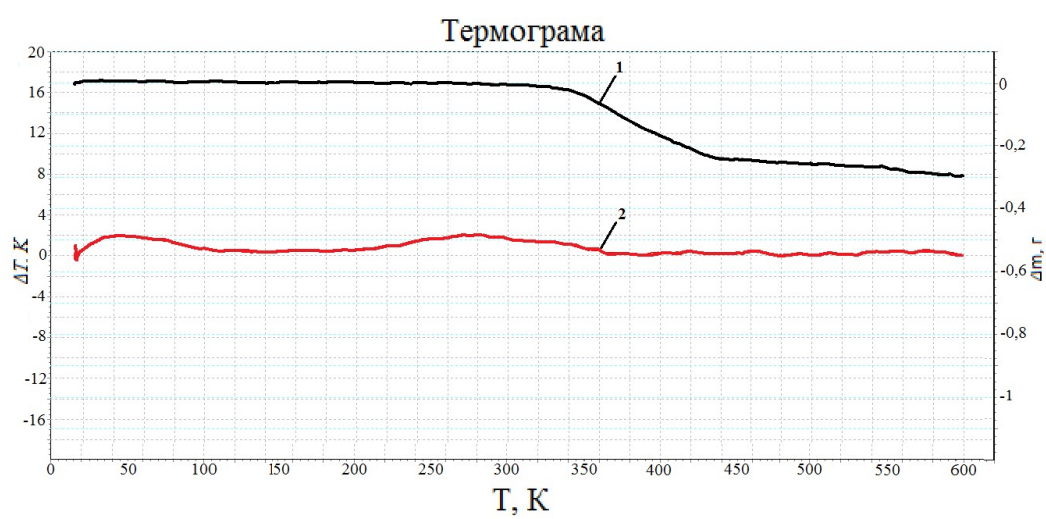
Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.



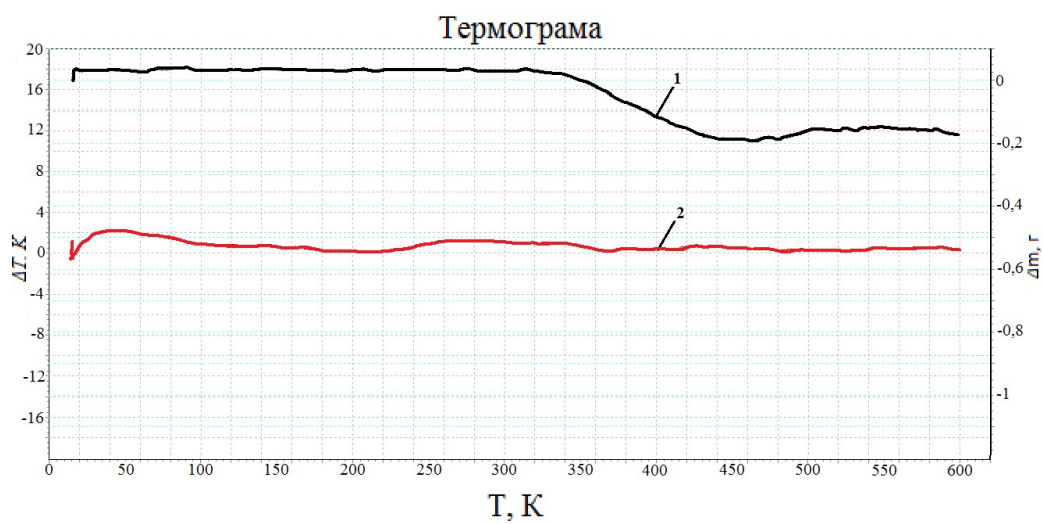
а)



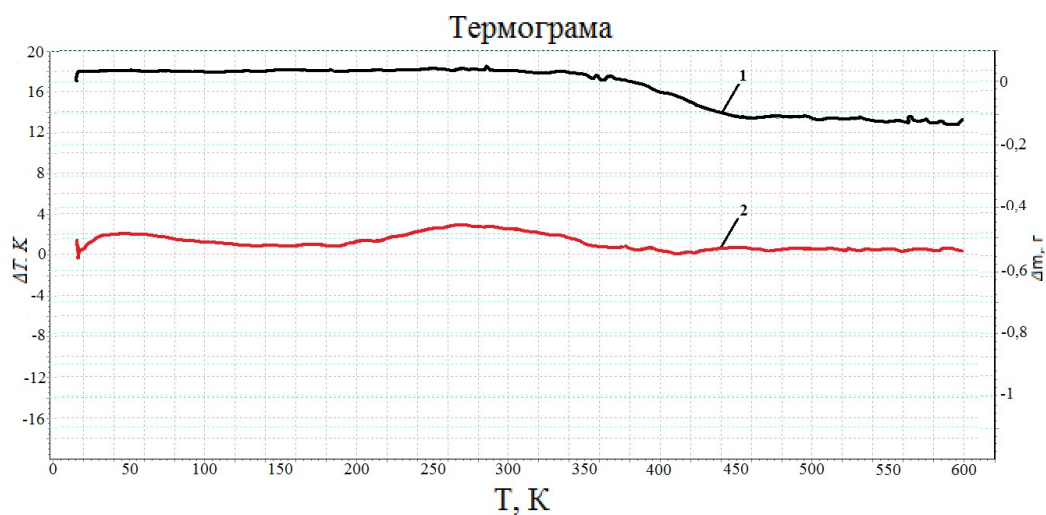
б)



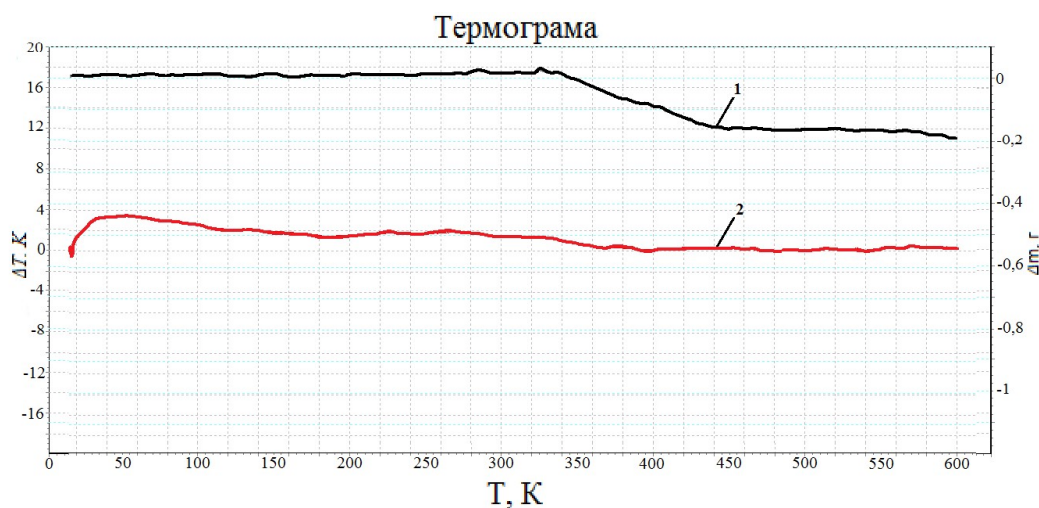
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.12. Результати ДТА і ТГА аналізів КМ, наповнених ПО, q : а) немодифікована епоксидна матриця; б) 0,02 мас.ч.; в) 0,06 мас.ч.; г) 0,08 мас.ч.; д) 0,10 мас.ч.; е) 0,50 мас.ч.

Водночас проаналізовану криву ДТА з метою детермінування екзотермічних ефектів. Останні встановлено при аналізі властивостей за температур - $\Delta T = 402 \dots 665$ К (табл. 4.3). Максимальне значення екзоэффекту є суттєвим критерієм застосування КМ у виробництві, позаяк зміщення піка даного ефекту до області підвищених температур характеризує стійкість

фізико-хімічних зв'язків до руйнування і, відповідно, приводить до підвищення термостійкості КМ. Максимальними значеннями піку екзоєфектів характеризуються КМ із вмістом ПО у кількості - $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. і мають значення $T_{max} = 553$ К і $T_{max} = 554$ К відповідно.

Таблиця 4.3

Встановлені значення екзоєфектів КМ згідно аналізу ДТА кривих

Вміст наповнювача ПО, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоєфектів				Максимальне значення екзоєфектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	2	618
0,02	402	625	223	2	543
0,06	465	653	187	2	553
0,08	472	640	167	1	553
0,10	452	648	196	2	539
0,50	453	665	212	2	553

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

Проте, дані показники є суттєво меншими відносно немодифікованої матриці ($T_{max} = 618$ К). Зазвичай, це свідчить про зменшення температурної стабільності при впливі теплового поля на матеріал. Комплексний аналіз отриманих результатів показав, що оптимальні теплофізичні властивості присутні саме для КМ із вказаним вище вмістом полістиролу «ОАЗИС».

Внаслідок проведених експериментальних досліджень теплофізичних властивостей КМ, наповнених полістиролом «ОАЗИС» отримано наступні результати:

1. Встановлено максимальні показники теплостійкості (за Мартенсом) матеріалів ($T = 348 \text{ K}$) відносно матриці ($T = 341 \text{ K}$). Отриманими значеннями характеризуються композити із вмістом ПО у кількості $q = 0,06$ мас.ч.

2. Максимальне значення температури склування КМ складає $T = 344 \text{ K}$ при вмісті добавки у кількості $q = 0,02$ мас.ч. Додатково слід зазначити, що показники усадки в цілому не перевищують величину, характерну для немодифікованої матриці.

3. Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 8,15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) спостерігали у матеріалах із вмістом наповнювача $q = 0,02$ мас.ч.

4. Внаслідок дослідження екзотермічних ефектів методом диференційно-термічного аналізу встановлено максимальні показники $T_{max} = 553 \dots 555 \text{ K}$ для КМ за вмісту наповнювача $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. Максимальні кінцеві ($T_k = 665 \text{ K}$) та початкові ($T_n = 472 \text{ K}$) температури екзоэффекту характерні для КМ із вмістом $q = 0,50$ мас.ч. та $q = 0,08$ мас.ч. відповідно.

5. Максимальні показники температури початку деструкції ($T_0 = 629 \dots 631 \text{ K}$) спостерігали у композитів із вмістом полістиролу «Оазис» $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. Отримані результати є суттєво більшими відносно немодифікованої епоксидної матриці із початковою температурою деструкції $T_0 = 600 \text{ K}$.

Як висновок, слід озвучити, що оптимальним вмістом полістиролу «Оазис» для формування епоксикомполімерів із поліпшеними теплофізичними властивостями складає $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. Вплив наповнювача на покращення теплофізичних характеристик є суттєвим через наявність максимальних показників температури екзоэффекту. Сформовані матеріали доцільно використовувати в якості деталей транспорту при експлуатації у підвищених температурних режимах через можливість чинити опір деформуванню та змінним тепловим навантаженням. На нашу думку, доцільним буде проведення додаткового експерименту із використанням

ультразвукової установки для більш ретельного змішування композицій, що має забезпечити поліпшення когезійних властивостей сформованих матеріалів.

4.2.2. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених полістиролом «Оазис» та оброблених ультразвуком

На початковому етапі досліджень проводили аналіз динаміки властивостей КМ в різних температурних діапазонах. Зокрема досліджено теплостійкість (за Мартенсом) КМ (рис. 4.13), наповнених ПО в температурному діапазоні $\Delta T = 273 \dots 423$ К. Попередніми дослідженнями встановлено, що теплостійкість модифікованої УЗО матриці становить $T = 341$ К. Введення наповнювача в епоксидний олігомер ЕД-20 за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. забезпечує суттєве підвищення показників теплостійкості епоксикомпозиту відносно вихідної матриці до значення $T = 360$ К. Подальше введення ПО ($q = 0,06$ мас.ч.) призводить до несуттєвого зменшення показників ($T = 354$ К). Дана тенденція свідчить про наявність активної фізико-хімічної взаємодії наповнювача із епоксидним зв'язувачем. Як наслідок, формується просторова сітка полімеру із рівномірно розподіленим наповнювачем. Це є важливим фактором при структуроутворенні КМ, який вказує на гомогенність процесу полімеризації. Подальше введення полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,08 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до формування матеріалів із показниками теплостійкості – $T = 349 \dots 353$ К, що вказує на оптимальний вміст наповнювача у КМ в діапазоні $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч.

Надалі визначали температуру склування КМ (рис. 4.13) за допомогою дилатометричних кривих (рис. 4.14). При підвищенні температури до величини, більшої за температуру склування, відбувається суттєве піднімання запасу теплової енергії, що забезпечує перехід КМ від твердого до пластичного стану. В свою чергу, це призводить до високоеластичних деформацій. Якщо використовувати епоксикомпозити у температурному

діапазоні, який не перевищує температуру склування, то стан структури матеріалів залишається твердим та відносно крихким.

Встановлено, що температура склування обробленого УЗО епоксидного олігомеру ЕД-20 складає $T_c = 356$ К. Введення полістиролу «Оазис» в епоксидний олігомер ЕД-20 за мінімального вмісту ($q = 0,02$ мас.ч.) забезпечує підвищення показників температури склування до $T_c = 339$ К. Надалі, при введенні ПО за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. температура склування підвищується до максимальної – $T_c = 356$ К. Подальше збільшення вмісту часток наповнювача в діапазоні $q = 0,08...0,50$ мас.ч. призводить до поступового зменшення температури склування до $T_c = 342...345$ К. Слід зазначити, що на всьому діапазоні вмісту наповнювача існує постійно позитивний вплив на дану теплофізичну характеристику. Крім того, помічено схожу динаміку величини теплостійкості (за Мартенсом), а саме підвищення характеристик до максимальних в діапазоні вмісту часток у кількості $q = 0,02...0,06$ мас.ч., а також їх зниження при збільшенні вмісту наповнювача у КМ в діапазоні $q = 0,08...0,50$ мас.ч., що є підтвердженням достовірності проведеного експерименту.

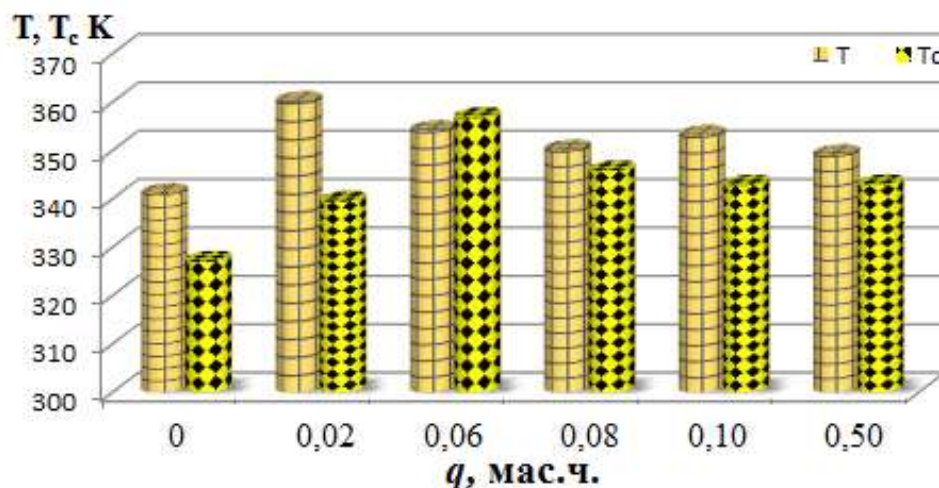


Рис. 4.13. Залежність теплостійкості та температури склування КМ від вмісту наповнювача ПО

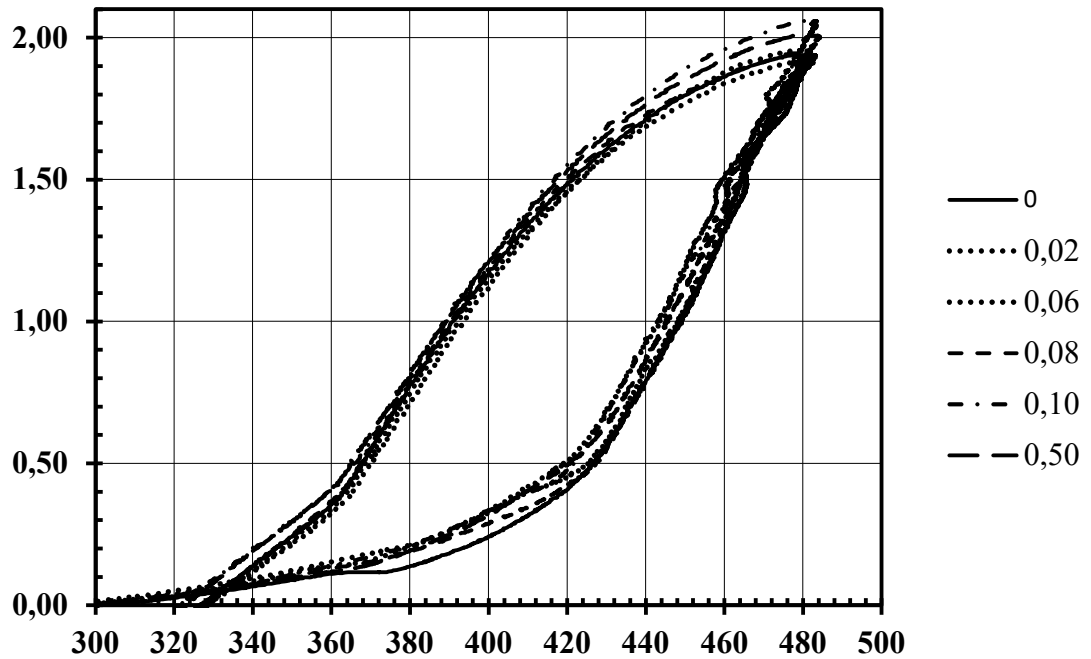


Рис. 4.14. Дилатометричні криві залежності розширення КМ від вмісту ПО

Третій етап досліджень передбачав визначення температурного коефіцієнту лінійного розширення при різних температурних діапазонах для аналізу поведінки епоксикомпозитів під впливом теплового поля. Температурний діапазон для експериментальних досліджень складав $\Delta T = 303 \dots 473$ К згідно із найбільш поширеними умовами експлуатації матеріалів у промисловості. Результати розрахунку ТКЛР наведено у табл. 4.4. Встановлено зростання ТКЛР пропорційно збільшенню температури. Дана тенденція передбачає збільшення рухливості сегментів та макроланцюгів епоксидної матриці у температурному полі. Доцільно виокремити КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,06$ мас.ч., при якому спостерігали оптимальні показники ТКЛР у температурних діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 373$ К; $\Delta T = 303 \dots 423$ К; $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 2,86 \times 10^{-5}$ К, $\alpha = 4,68 \times 10^{-5}$ К та $\alpha = 6,18 \times 10^{-5}$ К відповідно. Це складає найменші показники ТКЛР серед усіх досліджуваних матеріалів. У температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 323$ К ТКЛР складає $\alpha = 3,46 \times 10^{-5}$ К. Виходячи з того, що всі вказані вище показники

для даного вмісту наповнювача є суттєво меншими за інші, даний вміст добавки при формуванні КМ є оптимальним.

Таблиця 4.4

ТКЛР КМ, наповнених ПО

№	Вміст наповнювача ПО, q , мас.ч.	Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
		Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,30	6,80	9,91	10,91
2	0,02	4,46	3,30	5,45	10,40
3	0,06	3,46	2,86	4,68	6,18
4	0,08	4,05	3,34	5,32	9,98
5	0,10	2,82	3,07	5,28	10,70
6	0,50	2,58	3,04	6,85	11,00

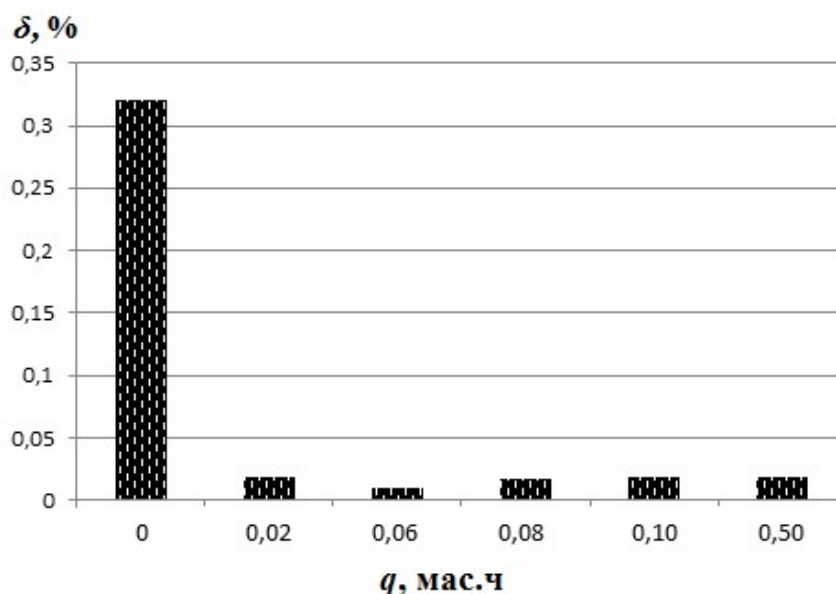


Рис. 4.15. Усадка КМ, наповнених ПО

Додатково досліджено усадку КМ (рис. 4.15), значення якої на всьому діапазоні є суттєво нижчим за усадку немодифікованої матриці. Окремо виокремимо показники КМ із вмістом ПО в кількості $q = 0,06$ мас.ч., для якого

остання складає $\delta = 0,01 \%$, що є мінімальним значенням серед усіх зразків. Це свідчить про ізотропність сформованих КМ, а також про прогнозований відносно довгий термін їхнього застосування на транспорті.

Проаналізовано поведінку КМ в умовах впливу підвищених температур (термостійкість) за допомогою диференційно-термічного (ДТА) і термогравіметричного (ТГА) аналізів (рис. 4.16). Встановлено відсутність втрати маси КМ у температурному діапазоні $\Delta T_0 = 3030 \dots 512 \text{ К}$ (табл. 4.5). Отримані показники доводять відсутність суттєвих структурних перетворень при підвищенні температури КМ. За мінімального вмісту наповнювача ($q = 0,02 \text{ мас.ч.}$) відбувається формування КМ із мінімальною втратою маси матеріалу – $\xi_m = 42,3 \%$. Подальше введення полістиролу «Оазис» в епоксидний олігомер ЕД-20 в діапазоні $q = 0,06 \dots 0,08 \text{ мас.ч.}$ забезпечує суттєве збільшення показників до $\xi_m = 73,0 \dots 85,0 \%$. При використанні ПО за максимального (для даного експерименту) вмісту $q = 0,50 \text{ мас.ч.}$ спостерігали зменшення величини втрати маси до $\xi_m = 68,7 \%$. Критичним вмістом для даної теплофізичної характеристики обрано діапазон вмісту часток у кількості $q = 0,02 \dots 0,06 \text{ мас.ч.}$, де спостерігали мінімальне та відносно невелике значення втрати маси поряд із підвищеною початковою температурою деструкції (табл. 4.5). Початкова температура деструкції є одним із основних теплофізичних параметрів, які використовують для визначення початкового етапу структурних перетворень, і, відповідно, її використовували як суттєву складову для визначення оптимального вмісту наповнювача у КМ.

Додатково визначено екзоєфекти у температурному діапазоні $\Delta T = 429 \dots 473 \text{ К}$ (табл. 4.6). Підвищення показників максимальної величини екзоєфекту є критерієм збільшення термостійкості. Крім того, за допомогою отриманих значень можливо виявити початок деформації та структурних перетворень у КМ. Цікаві значення з наукової точки зору отримано при введенні наповнювача у епоксидний олігомер ЕД-20 в мінімальній кількості $q = 0,02 \text{ мас.ч.}$ У такому випадку відбувається формування КМ із піковим значенням температури екзоєфекту – $T_{max} = 548 \text{ К}$ (табл. 4.6). Отримані

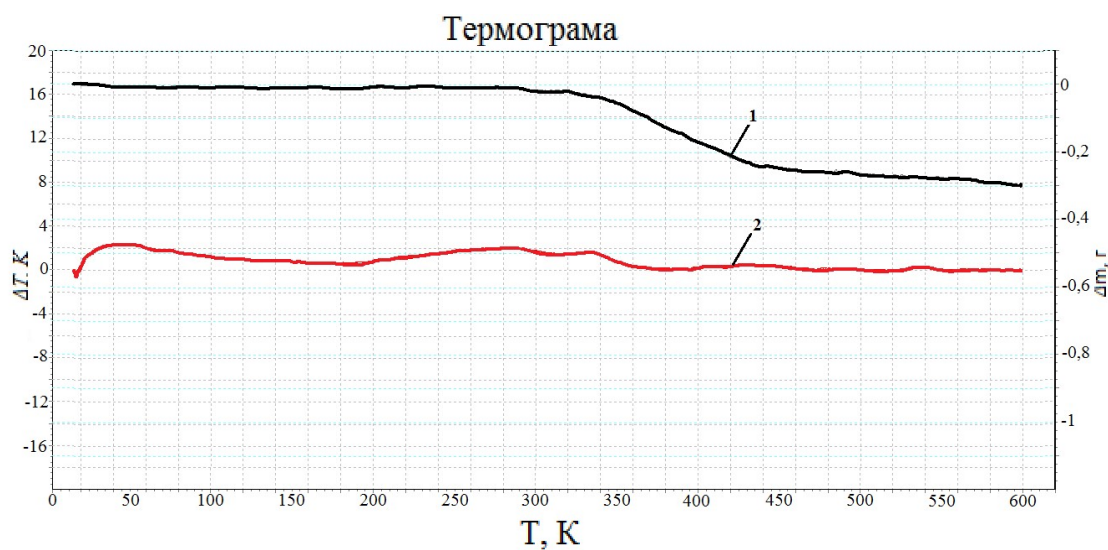
значення є суттєво меншими за аналогічні, характерні для матриці – $T_{max} = 618$ К. Подальше введення ПО в епоксидну матрицю в кількості $q = 0,06$ мас.ч. призводить до зменшення величини піку екзофекту до $T_{max} = 526$ К.

Таблиця 4.5

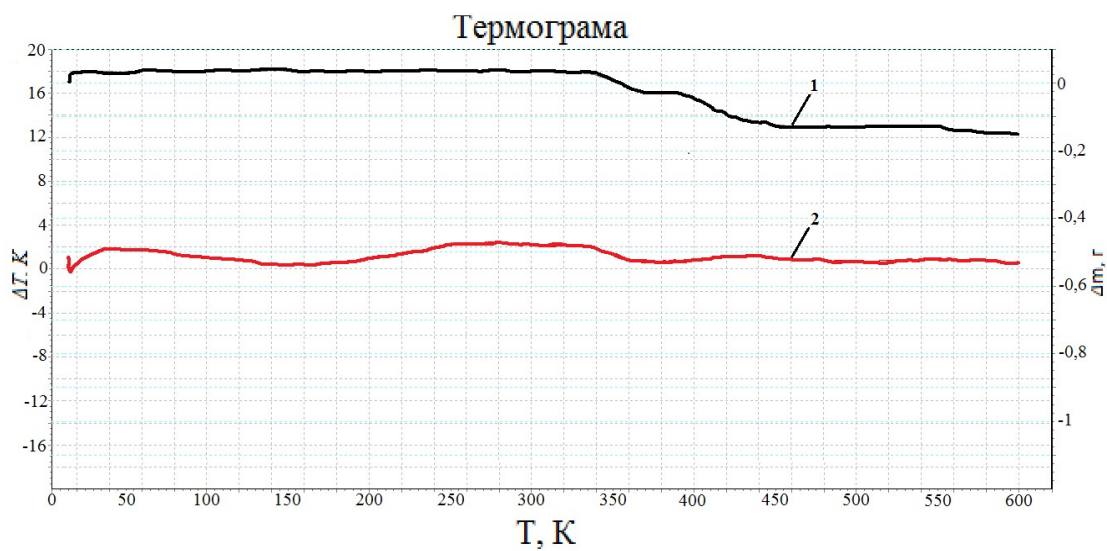
Залежність втрати маси КМ, від вмісту ПО

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ξ_m , %
Матриця	600	619	626	645	734	73,3
0,02	626	636	664	679	752	42,3
0,06	609	608	617	632	740	73,0
0,08	613	612	619	632	791	82,7
0,10	512	597	613	629	747	85,0
0,50	604	627	634	646	760	68,7

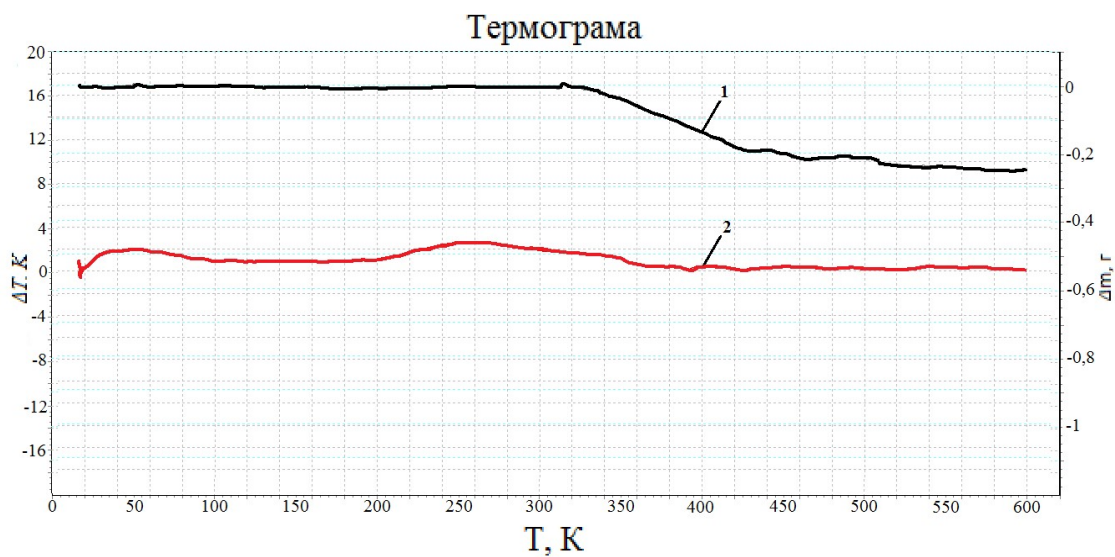
Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ξ_m – відносна втрата маси.



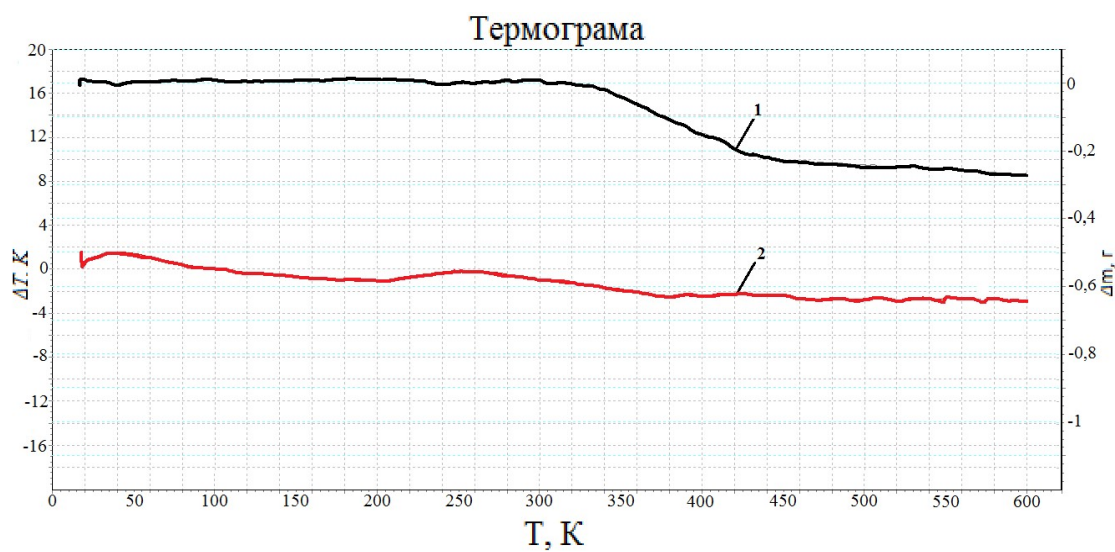
а)



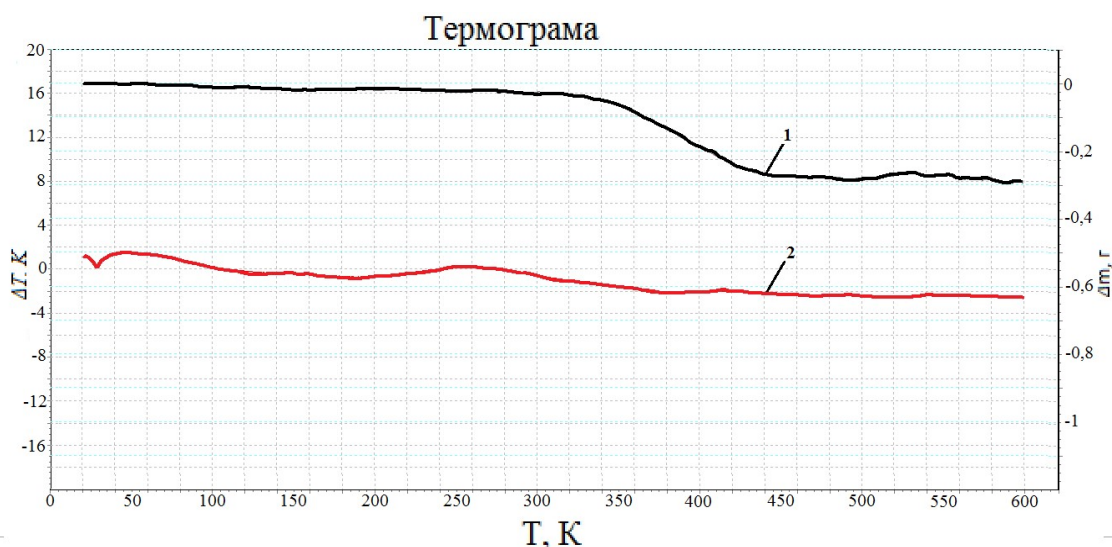
б)



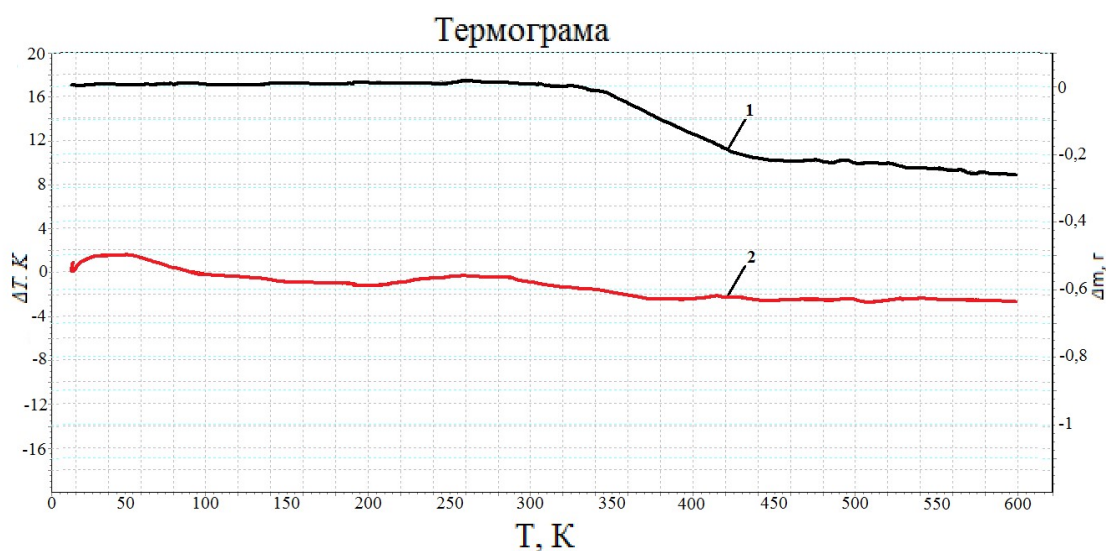
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.16. Результати ДТА і ТГА аналізів КМ, наповнених ПО: а) немодифікована епоксидна матриця; б) 0,02 мас.ч.; в) 0,06 мас.ч.; г) 0,08 мас.ч.; д) 0,10 мас.ч.; е) 0,50 мас.ч.

Підвищення вмісту наповнювача до $q = 0,08$ мас.ч. забезпечує несуттєве збільшення показників до $T_{max} = 538$ К. Навпаки, при вмісті ПО $q = 0,10$ мас.ч. спостерігали другий мінімум $T_{max} = 529$ К. Введення наповнювача вмісту $q = 0,50$ мас.ч. приводить до формування другого максимуму – $T_{max} = 546$ К. Отримані показники свідчать про неоднорідність впливу наповнювача на дану теплофізичну характеристику. Крім того, це вказує на зменшення

температурної стабільності під час впливу теплового поля на матеріал. На нашу думку, оптимальним якому кінцеві температури екзоэффекту $T_k = 643...655$ К несуттєво відрізняються від величини, характерної для немодифікованої матриці ($T_k = 683$ К).

Таблиця 4.6

Зміна показників екзоэффектів КМ залежно від вмісту ПО

Вміст наповнювача ПО q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоэффектів				Максимальне значення екзо- эффектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	598	683	85	2	618
0,02	429	643	213	2	548
0,06	452	663	211	3	526
0,08	473	655	181	2	538
0,10	463	647	184	2	529
0,50	465	641	176	2	546

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

Комплексна оцінка результатів проведеного експерименту показує, що для формування КМ із оптимальною термостійкістю доцільно використовувати наповнювач в кількості $q = 0,02...0,06$ мас.ч., де спостерігається чітке узгодження отриманих показників теплофізичних властивостей. Введення наповнювача в більшому діапазоні призводить до перевищення критичного вмісту часток у системах, і, як наслідок, відбувається неповне зшивання макромолекул системи із хаотичними створеннями

концентраторів напруги через зменшення міжмолекулярного розподілу просторової сітки зв'язувача.

На основі проведених експериментальних досліджень теплофізичних характеристик композитних матеріалів встановлено критичний вміст полістиролу «Оазис» у них.

1. Максимальне значення теплостійкості (за Мартенсом) $T = 354...360$ К отримано за вмісту наповнювача у КМ – $q = 0,02...0,06$ мас.ч. Отримані показники суттєво перевищують теплостійкість немодифікованої матриці ($T = 341$ К).

2. При вмісті полістиролу «Оазис» у КМ - $q = 0,06$ мас.ч. у температура склування набуває максимального значення ($T_c = 344$ К) серед усіх досліджених матеріалів. Для немодифікованої матриці вона складає $T_c = 327$ К.

3. Мінімальні показники температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 6,18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відносно матриці ($\alpha = 10,91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) отримано за вмісті наповнювача в КМ у кількості $q = 0,06$ мас.ч. Сформовані такі композити доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів деталей засобів транспорту.

4. Дослідження показників втрати маси вказує на відсутність останньої у діапазоні $\Delta T = 303...512$ К. Критичним вмістом наповнювача у КМ є діапазон $q = 0,02...0,06$ мас.ч., при якому початкова температура деструкції складає $T_0 = 609...626$ К відповідно. Дані показники доводять наявність суттєвого впливу наповнювача на початкову температуру деструкції відносно немодифікованої епоксидної матриці – $T_0 = 600$ К.

5. Дослідження величини екзоэффекту показали неоднорідність впливу наповнювача на дану характеристику. При формуванні КМ встановлено, що оптимальним вмістом полістиролу «Оазис» є діапазон $q = 0,02...0,08$ мас.ч., при якому початкові, кінцеві та максимальні значення екзоэффекту набувають максимальних або близьких до них значень.

6. Додаткове дослідження усадки показало, що величина останньої незалежно від кількості вмісту наповнювача суттєво є меншою, ніж у епоксидної матриці. Слід підкреслити, що показники усадки КМ із вмістом наповнювача $q = 0,06$ мас.ч. складає 0,01 %, що є мінімальним значенням серед отриманих результатів і добре узгоджується із динамікою інших теплофізичних властивостей композитних матеріалів.

Доведено наявність позитивного впливу полістиролу «Оазис» на формування матеріалів із покращеними теплофізичними властивостями. Для отримання композитів із поліпшеними показниками теплофізичних характеристик слід використовувати наповнювач із критичним вмістом в діапазоні $q = 0,02...0,06$ мас.ч. Отримані композити доцільно використовувати для формування захисних покриттів деталей транспорту при експлуатації у різних температурних умовах.

4.2.3. Порівняння показників енергії активації наповненої полістиролом «Оазис» епоксидної матриці залежно від засобу формування КМ

Оцінювання ступеня зшивання КМ та стійкості до термоокиснювальної деструкції здійснюється за допомогою аналізу величини енергії активації, яка є надлишком енергії, необхідної для руйнування хімічних зв'язків основного ланцюга полімеру під впливом температури навколишнього довкілля. Через відносно прості та чіткі розрахунки для визначення даних параметрів застосовано ТГА метод, за допомогою якого є можливість фіксації зміни маси зразка відносно температури. Як наслідок, отримано криву залежності (ТГ-криву), через яку проводять аналіз термостабільності та ступеня деструкції зразків під впливом заданого температурного режиму. За допомогою даних ТГ кривих отримано значення енергії активації термоокиснювальної деструкції, які розраховували за методом Бройдо в температурному інтервалі від 573 до 713 К (рис. 4.17, а, б) [156].

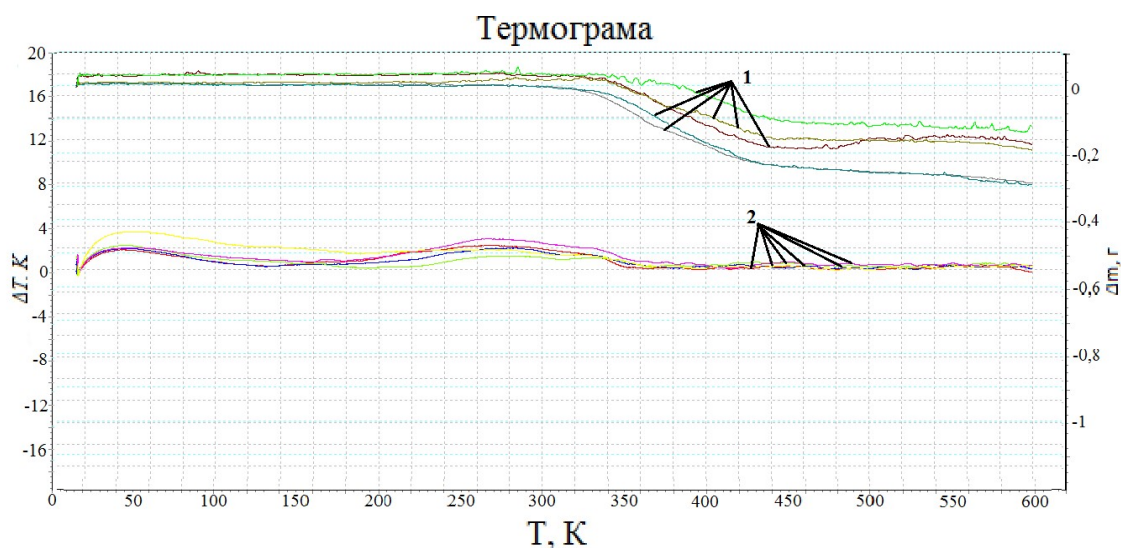


Рис. 4.17, а. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів КМ із різним вмістом наповнювача ПО ($q = 0,02 \dots 0,50$ мас.ч.)

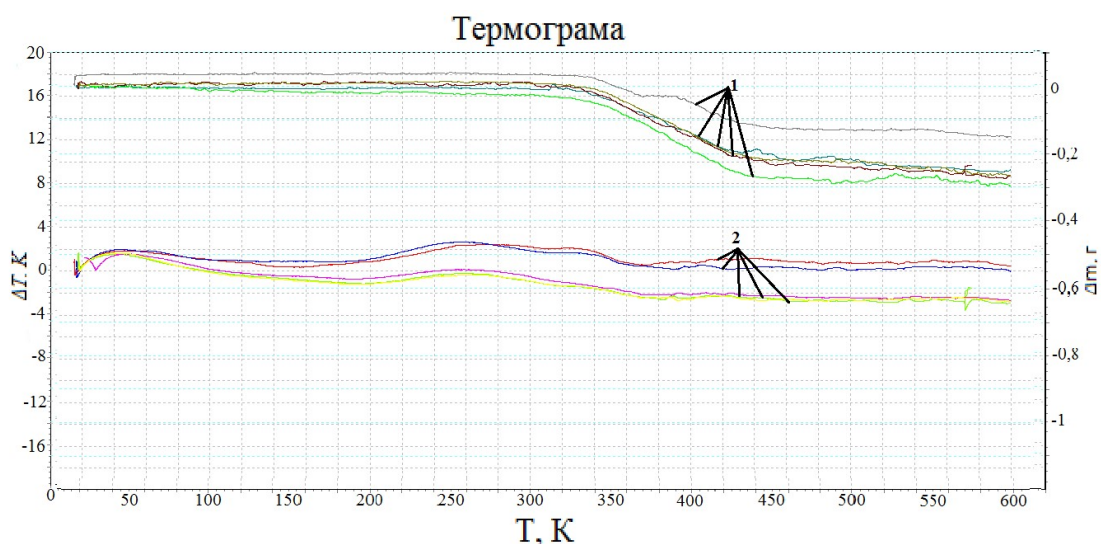


Рис. 4.17, б. Результати ДТА (1) і ТГА (2) аналізів КМ із різним вмістом наповнювача ПО після УЗО ($q = 0,02 \dots 0,50$ мас.ч.)

При нагріванні зразків у температурному діапазоні від 273 до 573 К спостерігали виділення вологи та легколетучих компонентів (рис. 4.17, а, б) із подальшим пом'якшенням матеріалів, що зафіксовано у вигляді характерних екзотермічних піків на кривих. Стійкість до термічної деструкції характеризується даним температурним інтервалом. При більш високих температурах збільшується швидкість перебігу процесів термоокиснювальної

деструкції КМ. В даному випадку температурний інтервал характерних реакцій термічної деструкції складає $\Delta T = 573 \dots 713$ К, що супроводжується втратами маси в кількості 10...50 %. Виходячи з цього, а також у відповідності до місця розташування екзотермічних піків відповідно до температурного інтервалу розраховували енергію активації досліджуваних КМ [159, 160, 163–165]. Задану ділянку діаграми із характерним вигином ТГ-кривих використано для розрахунку втрати маси зразків залежно від температури. На обраній ділянці кривих проведено аналіз втрати маси зразків з інтервалом $\Delta T = 10$ К (рис. 4.18, а, б (позначено точками)).

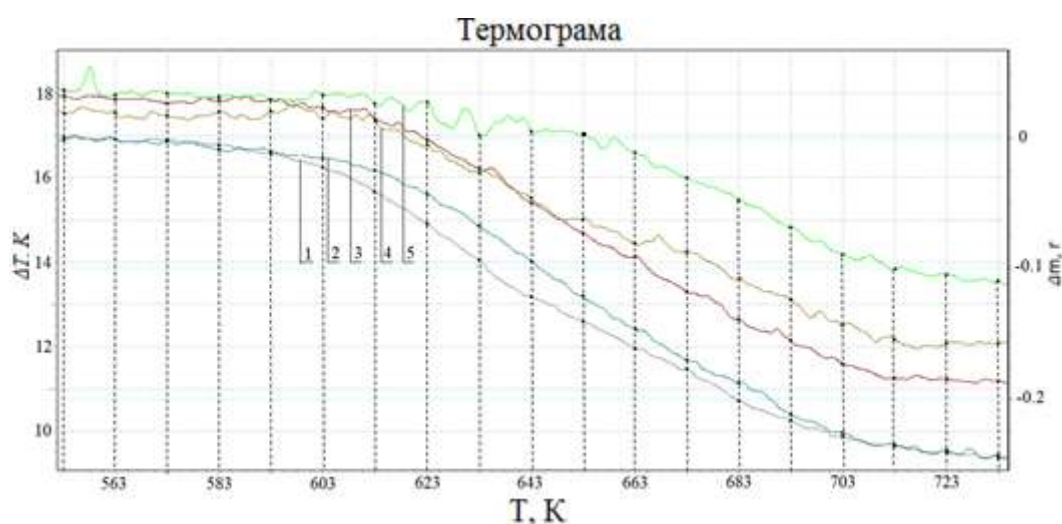


Рис. 4.18, а. Результати ТГА аналізу КМ, із вмістом ПО, q , мас.ч.: 1) 0,02; 2) 0,06; 3) 0,08; 4) 0,10; 5) 0,50

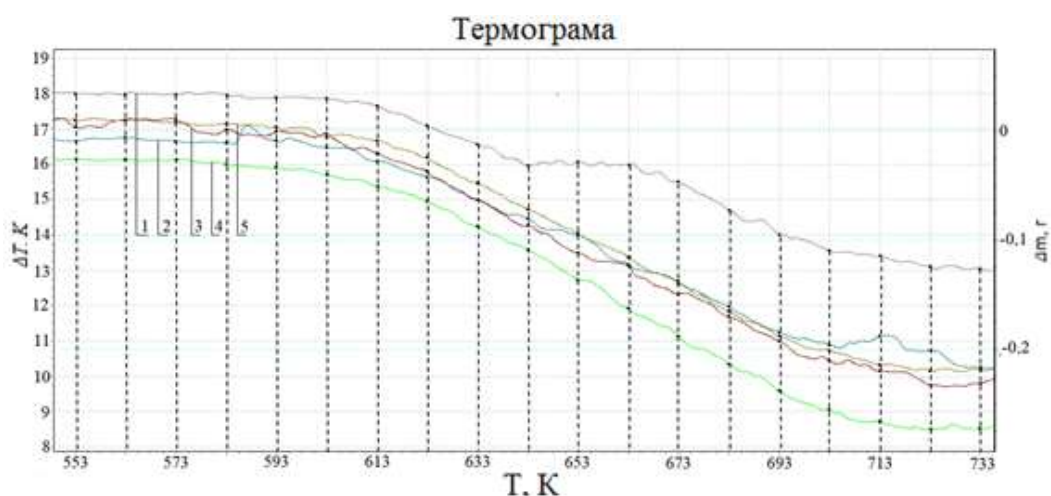


Рис. 4.18, б. Результати ТГА аналізу КМ, оброблених УЗО із вмістом ПО, q , мас.ч.: 1) 0,02; 2) 0,06; 3) 0,08; 4) 0,10; 5) 0,50

Після визначення маси зразку в заданих температурних діапазонах останню переводили у відсотки за допомогою формули (3.1) [157]. Відповідно до рекомендацій методики Бройдо масу зразків відповідно початковій температурі приймали за 100 %. Отримані дані наведено у табл. 4.7-4.10.

Таблиця 4.7

Результати обробки ТГ-кривих КМ, наповнених ПО

T, К	Маса зразків, г					
	Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
	0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	0,352	-0,001	-0,002	0,028	0,017	0,017
583	0,353	-0,004	-0,009	0,029	0,021	0,020
593	0,351	-0,012	-0,010	0,029	0,021	0,020
603	0,349	-0,022	-0,015	0,024	0,015	0,015
613	0,344	-0,041	-0,025	0,015	0,013	0,013
623	0,337	-0,067	-0,043	-0,001	-0,005	-0,005
633	0,327	-0,093	-0,068	-0,023	-0,026	-0,026
643	0,310	-0,122	-0,095	-0,049	-0,046	-0,046
653	0,290	-0,141	-0,122	-0,074	-0,062	-0,062
663	0,273	-0,162	-0,146	-0,091	-0,080	-0,081
673	0,261	-0,177	-0,170	-0,117	-0,087	-0,087
683	0,249	-0,201	-0,188	-0,139	-0,108	-0,109
693	0,237	-0,216	-0,212	-0,156	-0,124	-0,126
703	0,225	-0,228	-0,226	-0,172	-0,143	-0,142
713	0,213	-0,237	-0,236	-0,184	-0,154	-0,154

Таблиця 4.8

Результати обробки ТГ-кривих КМ, наповнених ПО і модифікованих
УЗО

T, К	Маса зразків, г					
	Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
	0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	0,352	0,034	-0,009	0,012	-0,025	0,008
583	0,353	0,034	-0,011	0,003	-0,029	0,006
593	0,351	0,031	-0,009	0,000	-0,035	0,004
603	0,349	0,030	-0,015	-0,002	-0,040	-0,005
613	0,344	0,023	-0,027	-0,020	-0,051	-0,008
623	0,337	0,005	-0,041	-0,037	-0,063	-0,025
633	0,327	-0,011	-0,063	-0,062	-0,088	-0,048
643	0,310	-0,031	-0,080	-0,087	-0,109	-0,072
653	0,290	-0,028	-0,095	-0,111	-0,137	-0,095
663	0,273	-0,030	-0,122	-0,121	-0,165	-0,115
673	0,261	-0,046	-0,138	-0,149	-0,188	-0,139
683	0,249	-0,073	-0,161	-0,171	-0,214	-0,166
693	0,237	-0,095	-0,184	-0,192	-0,238	-0,188
703	0,225	-0,109	-0,195	-0,211	-0,256	-0,201
713	0,213	-0,115	-0,189	-0,220	-0,268	-0,214

Оснoву розрахунку E складає математична обробка результатів стосовно ТГ-кривих із подальшим використанням методу подвійного лoгарифмування Бройдо, який є достатньо точним для полімерів і виконується за формулою (3.2) [157].

Результати розрахунків значення подвійного лoгарифму зміни маси зразків наведено у табл. 4.11 та табл. 4.12

Таблиця 4.9

Результати досліджень КМ, наповнених ПО

T, К	Зміна маси зразків (100-Δm), %					
	Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
	0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	-14,77	0,33	0,69	-9,66	-5,86	-5,31
583	-15,06	1,33	3,10	-10,00	-7,24	-6,25
593	-14,49	4,00	3,45	-10,00	-7,24	-6,25
603	-13,92	7,33	5,17	-8,28	-5,17	-4,69
613	-12,50	13,67	8,62	-5,17	-4,48	-4,06
623	-10,51	22,33	14,83	0,34	1,72	1,56
633	-7,67	31,00	23,45	7,93	8,97	8,13
643	-2,84	40,67	32,76	16,90	15,86	14,38
653	2,84	47,00	42,07	25,52	21,38	19,38
663	7,67	54,00	50,34	31,38	27,59	25,31
673	11,08	59,00	58,62	40,34	30,00	27,19
683	14,49	67,00	64,83	47,93	37,24	34,06
693	17,90	72,00	73,10	53,79	42,76	39,38
703	21,31	76,00	77,93	59,31	49,31	44,38
713	24,72	79,00	81,38	63,45	53,10	48,13

Основною умовою застосування методу Бройдо складає перший порядок реакції розкладу, характерний для багатьох полімерних КМ [157, 158]. При дотриманні лінійності залежності $\ln(100/(100 - \Delta m))$ від зворотної температури $1000/T$, K^{-1} втрати маси речовини складають процес першого порядку ($n = 1$). Враховуючи наявність залежності втрати маси зразків при температурі, побудовано пряму, де енергія активації (ЕА) виражена тангенсом куту нахилу логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T [157, 158]. В такому випадку, значення E (кДж/моль) розраховано згідно формули

(3.3). Для розрахунку енергії активації у графік має бути у вигляді прямої лінії по тангенсу куту нахилу φ , за допомогою якого розраховували ЕА (рис. 3.18).

Таблиця 4.10

Результати досліджень КМ, наповнених ПО і модифікованих УЗО

T, K	Зміна маси зразків (100- Δm), %					
	Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
	0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	-14,77	-11,33	3,10	-4,14	8,62	-2,50
583	-15,06	-11,33	3,79	-1,03	10,00	-1,88
593	-14,49	-10,33	3,10	0,00	12,07	-1,25
603	-13,92	-10,00	5,17	0,69	13,79	1,56
613	-12,50	-7,67	9,31	6,90	17,59	2,50
623	-10,51	-1,67	14,14	12,76	21,72	7,81
633	-7,67	3,67	21,72	21,38	30,34	15,00
643	-2,84	10,33	27,59	30,00	37,59	22,50
653	2,84	9,33	32,76	38,28	47,24	29,69
663	7,67	10,00	42,07	41,72	56,90	35,94
673	11,08	15,33	47,59	51,38	64,83	43,44
683	14,49	24,33	55,52	58,97	73,79	51,88
693	17,90	31,67	63,45	66,21	82,07	58,75
703	21,31	36,33	67,24	72,76	88,28	62,81
713	24,72	38,33	65,17	75,86	92,41	66,88

Результати обробки дериватограм та параметрів, необхідних для розрахунку ЕА КМ, наповнених ПО, розрахованих у програмі MS Excel. Графіки логарифмічної залежності втрати маси Δm від зворотної температури $1000/T$ наведено на рис. 4.19, а та 4.19, б.

Таблиця 4.11

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків із різним вмістом наповнювача ПО

T, К	10 ³ /T, К	ln {ln[100/(100-Δm)]}					
		Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
		0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	1,75	-	-5,70	-4,97	-	-	-
583	1,72	-	-4,31	-3,46	-	-	-
593	1,69	-	-3,20	-3,35	-	-	-
603	1,66	-	-2,57	-2,94	-	-	-
613	1,63	-	-1,92	-2,41	-	-	-
623	1,61	-	-1,38	-1,83	-5,67	-4,05	-4,15
633	1,58	-	-0,99	-1,32	-2,49	-2,37	-2,47
643	1,56	-	-0,65	-0,92	-1,69	-1,76	-1,86
653	1,53	-3,55	-0,45	-0,61	-1,22	-1,42	-1,54
663	1,51	-2,53	-0,25	-0,36	-0,98	-1,13	-1,23
673	1,49	-2,14	-0,11	-0,13	-0,66	-1,03	-1,15
683	1,46	-1,85	0,10	0,04	-0,43	-0,76	-0,88
693	1,44	-1,62	0,24	0,27	-0,26	-0,58	-0,69
703	1,42	-1,43	0,36	0,41	-0,11	-0,39	-0,53
713	1,40	-1,26	0,45	0,52	0,01	-0,28	-0,42

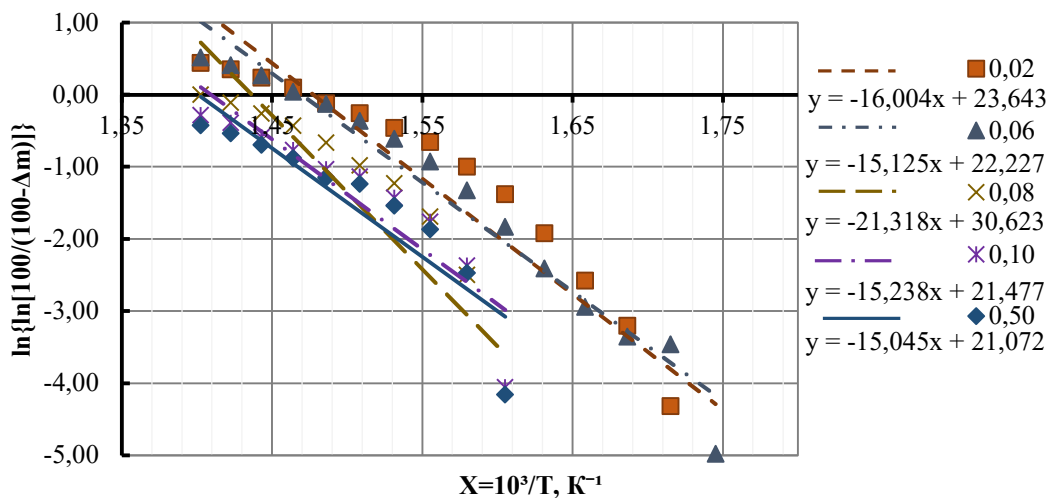


Рис. 4.19, а. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T, K^{-1}$ при термічній деструкції КМ, наповнених ПО

Таблиця 4.12

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків із різним вмістом наповнювача ПО

T, К	10 ³ / T, К	ln {ln[100/(100-Δm)]}					
		Вміст наповнювача, q, мас.ч.					
		0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,50
573	1,75	-	-	-3,46	-	-2,41	-
583	1,72	-	-	-3,25	-	-2,25	-
593	1,69	-	-	-3,46	-	-2,05	-
603	1,66	-	-	-2,94	-4,97	-1,91	-4,15
613	1,63	-	-	-2,33	-2,64	-1,64	-3,68
623	1,61	-	-	-1,88	-1,99	-1,41	-2,51
633	1,58	-	-3,29	-1,41	-1,42	-1,02	-1,82
643	1,56	-	-2,22	-1,13	-1,03	-0,75	-1,37
653	1,53	-3,55	-2,32	-0,92	-0,73	-0,45	-1,04
663	1,51	-2,53	-2,25	-0,61	-0,62	-0,17	-0,81
673	1,49	-2,14	-1,79	-0,44	-0,33	0,04	-0,56
683	1,46	-1,85	-1,28	-0,21	-0,12	0,29	-0,31
693	1,44	-1,62	-0,97	0,01	0,08	0,54	-0,12
703	1,42	-1,43	-0,80	0,11	0,26	0,76	-0,01
713	1,40	-1,26	-0,73	0,05	0,35	0,95	0,10

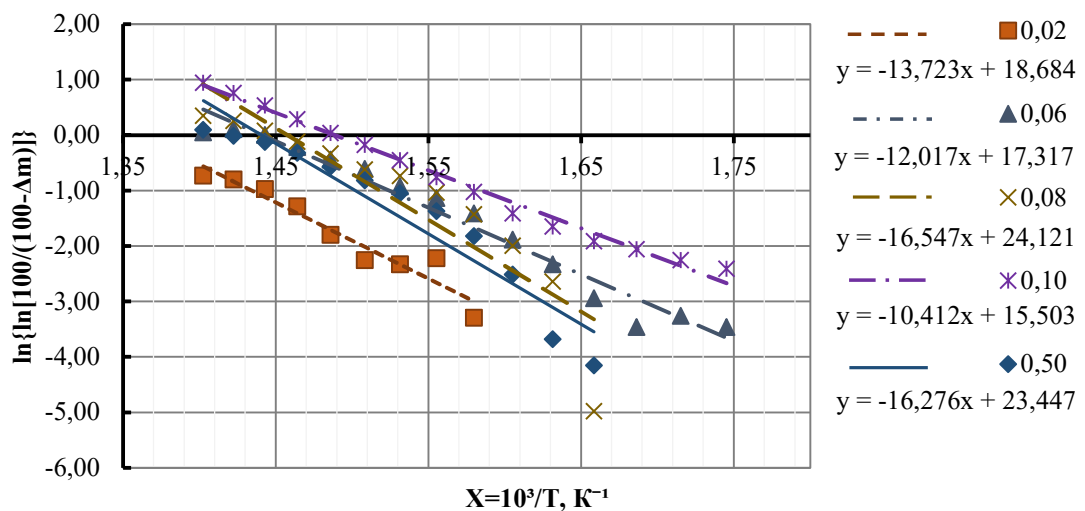


Рис. 4.19, б. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури 10³/T, К⁻¹ при термічній деструкції КМ, наповнених ПО і оброблених УЗО

Надалі проведено розрахунки ЕА термоокислювальної деструкції досліджуваних КМ на основі отриманих рівнянь за допомогою діаграми. Результати визначення енергії активації графічним методом наведено у табл. 4.13, табл. 4.14.

Таблиця 4.13

Результати визначення E зразків, наповнених ПО, без УЗО обробки

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,498
0,02	1,686	1,403	0,283	1,189	-3,340	4,529	16,004	133,057
0,06	1,745	1,403	0,342	1,189	-4,166	5,173	15,125	125,749
0,08	1,745	1,403	0,342	0,714	-6,577	7,291	21,318	177,238
0,10	1,745	1,403	0,342	0,098	-5,113	5,211	15,238	126,689
0,50	1,580	1,403	0,177	-0,036	-2,699	2,663	15,045	125,084

Таблиця 4.14

Результати визначення E зразків, наповнених ПО, з УЗО обробкою

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,498
0,02	1,686	1,403	0,283	-0,569	-4,453	3,884	13,723	114,093
0,06	1,745	1,403	0,342	-0,569	-3,653	4,110	12,017	99,909
0,08	1,745	1,403	0,342	0,906	-4,754	5,659	16,547	137,572
0,10	1,745	1,403	0,342	0,895	-2,666	3,561	10,412	86,565
0,50	1,580	1,403	0,177	0,612	-2,269	2,881	16,276	135,319

Для наочності отриманих результатів побудовано порівняльну діаграму залежності величини ЕА від вмісту ПО (рис. 4.20).

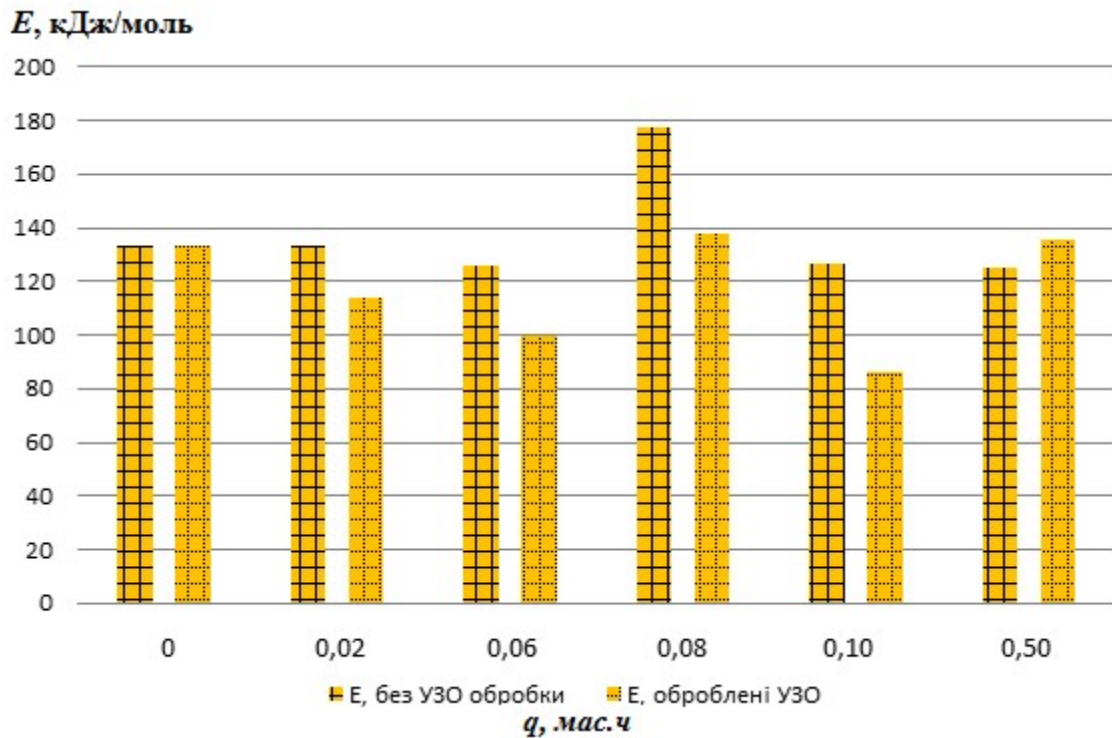


Рис. 4.20. Залежність величини ЕА від вмісту ПО

Встановлено показники енергії активації деструктивних процесів модифікованої УЗО епоксидної матриці $E = 133,4 \pm 0,2$ кДж/моль (табл. 4.13) [166]. Спочатку розглянуто тенденцію формування КМ із поступовим збільшенням вмісту наповнювача ПО без УЗО обробки (перша половина експерименту). Мінімальний вміст ПО – $q = 0,02$ мас.ч. забезпечує формування КМ із показниками, близькими до ненаповненої матриці $E = 133,1 \pm 0,2$ кДж/моль, що складає перший максимум у експерименті. На нашу думку, це зумовлено відносно рівною кількістю реакційноздатних макромолекул наповнювача і епоксидної матриці, внаслідок чого відбувається змішування схожих компонентів, і, як наслідок, зумовлює відсутність значних змін даної величини. Збільшення вмісту полістиролу «Оазис» в епоксидному олігомері ЕД-20 ($q = 0,06$ мас.ч.) призводить до зменшення показників енергії активації до мінімального $E = 125,7 \pm 0,2$ кДж/моль. Максимальне значення

$E = 177,3 \pm 0,2$ кДж/моль отримано для КМ за вмісту ПО у кількості $q = 0,08$ мас.ч. Вважали, що введення ПО за такого вмісту приводить до утворення більш ущільненої сітчастої структури полімеру, що сприяє формуванню нових між- та внутрішньомолекулярних зв'язків. В свою чергу, це знижує рухливість сегментів макромолекул полімеру. Відповідно, констатуємо про наявність інгібуючої дії наповнювача на процеси термоокиснювальної деструкції КМ. Подальше введення ПО в діапазоні $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. призводить до зменшення показників енергії активації ($E = (125,0 \dots 126,7) \pm 0,2$ кДж/моль). Отримані результати можливо пояснити перевищенням критичного вмісту наповнювача, що призводить до перенасичення сформованих матеріалів активними групами і погіршує зшивання макромолекул.

Другу половину експерименту складали дослідження із ідентичним вмістом наповнювача оброблених ультразвуком КМ. Введення наповнювача за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. в епоксидний олігомер ЕД-20 приводить до формування КМ із максимальним значенням $E = 144,6 \pm 0,2$ кДж/моль. Вважали, що даний результат отримано за рахунок більш ретельного змішування часток (через використання УЗО установки), що поліпшує взаємодію активних компонентів. Збільшення вмісту ПО до $q = 0,06$ мас.ч. призводить до зменшення значень ЕА до $E = 99,9 \pm 0,2$ кДж/моль. Цікаві результати спостерігали для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,08$ мас.ч. – $E = 137,5 \pm 0,2$ кДж/моль (другий максимум). Отримані показники можливо пояснити взаємодією активних груп наповнювача і епоксидного олігомеру ЕД-20, внаслідок чого утворюється щільна сітчаста структура полімеру, за рахунок чого уповільнюються процеси термічної деструкції. При використанні ПО із вмістом $q = 0,10$ мас.ч. отримали КМ із мінімальними показниками енергії активації – $E = 86,6 \pm 0,2$ кДж/моль. Максимальний вміст наповнювача $q = 0,50$ мас.ч. приводить до підвищення ЕА КМ до $E = 135,3 \pm 0,2$ кДж/моль.

При порівнянні отриманих результатів чітко простежується кореляція показників для КМ із вмістом $q = 0,02 \dots 0,10$ мас.ч., що є підтвердженням достовірності проведеного експерименту (рис. 4.20). На нашу думку, для максимального інгібування процесів термоокиснювальної деструкції слід використовувати наповнювач ПО за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. і $q = 0,06$ мас.ч.

На основі розрахунків енергії активації термічної деструкції методом подвійного логарифмування Бройдо згідно термогравіметричного аналізу встановлено наступне.

1. Для формування композитних матеріалів без використання ультразвукової обробки для отримання покращених показників енергії активації доцільно використовувати полістирол «Оазис» за вмісту $q = 0,02$ мас.ч. і $q = 0,08$ мас.ч. За таких умов енергія активації термічної деструкції складає $E = 133,1 \pm 0,2$ кДж/моль і $E = 177,2 \pm 0,2$ кДж/моль.

2. При ультразвуковій обробці композицій оптимальні результати ($E = 144,5 \pm 0,2$ кДж/моль і $E = 137,5 \pm 0,2$ кДж/моль) отримано для КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,02$ мас.ч. і $q = 0,08$ мас.ч. відповідно.

3. Спираючись на отримані результати, констатуємо наявність позитивного впливу наповнювача на властивості КМ. Можна стверджувати про формування відносно стабільних між- та внутрішньомолекулярних зв'язків та підвищену ступінь зшивання полімеру. Це приводить до підвищення термостійкості та збільшення міжремонтного ресурсу розроблених матеріалів, які доцільно використовувати у вигляді захисних деталей транспорту в агресивних умовах.

Після проведеного комплексного аналізу отриманих результатів обрано оптимальний діапазон вмісту наповнювача у епоксидних КМ ($q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч.), за якого показники властивостей матеріалів набувають пікових або близьких до них значень.

4.3. Висновки

4.3.1. При введенні часток полістиролу «Оазис» у вигляді наповнювача за вмісту $q = 0,08$ мас.ч. отримано композити із наступними адгезійними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 37,2$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 6,1$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_z = 1,2$ МПа. При використанні наповнювача за вмісту $q = 0,06 \dots 0,08$ мас. ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 відбувається формування матеріалу із наступними фізико-механічними характеристиками: модуль пружності при згинанні – $E = 1,5 \dots 2,1$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 32,0 \dots 44,5$ МПа, а максимальна ударна в'язкість – $W = 11,8$ кДж/м² характерна для КМ із вмістом ПО у кількості $q = 0,02$ мас. ч. Додатково досліджено макроструктуру зламу композитів. Найбільший відсоток пологої поверхні, характерної для КМ із високим запасом когезійної міцності, спостерігали за вмісту наповнювача – $q = 0,02 \dots 0,08$ мас.ч.

4.3.2. При обробці композицій ультразвуком оптимальні адгезійні показники встановлено для матеріалів із вмістом часток у кількості $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч. За такого вмісту отримано наступні показники для КМ: адгезійна міцність при відриві $\sigma_a = 28,2 \dots 33,4$ МПа. При цьому показники адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 2,9 \dots 3,4$ МПа) є суттєво меншими відносно аналогічних показників для немодифікованої матриці. Слід зазначити, що введення наповнювача за даного вмісту забезпечує зниження залишкових напружень до $\sigma_z = 1,0$ МПа. Формування епоксикомпозитів із оптимальними фізико-механічними характеристиками забезпечується введенням наповнювача у композит за вмісту – $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. Отримано наступні значення властивостей: ударна в'язкість збільшується відносно немодифікованої матриці від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,0 \dots 15,1$ кДж/м², руйнівні напруження при згинанні – від $\sigma_{z2} = 48,0$ МПа до $\sigma_{z2} = 79,79 \dots 84,02$ МПа, модуль пружності при згинанні зменшується від $E = 2,8$ ГПа до $E = 1,6 \dots 1,7$ ГПа. Додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту є проведення аналізу мікросвітлин зламу

композитів. Тенденція зміни поверхні сколювання збігається з динамікою показників ударної в'язкості залежно від вмісту полістиролу «Оазис» у КМ. Констатуємо наявність позитивного впливу полістиролу «Оазис» для формування епоксикомпозитів із поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями. Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для деталей транспорту.

4.3.3. Встановлено максимальні показники теплостійкості (за Мартенсом) розроблених матеріалів $T = 348$ К відносно матриці ($T = 341$ К). Отриманими значеннями характеризується композит із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,06$ мас.ч. Крім того відмітимо наявність високих показників теплостійкості КМ за вмісту часток у кількості $q = 0,08$ мас.ч. – $T = 345$ К.

Максимальне значення температури склування складає $T = 344$ К для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,02$ мас.ч. Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 8,15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) спостерігали у матеріалах із вмістом наповнювача – $q = 0,02$ мас.ч. Крім того, відмітимо наявність оптимальних показників – $\alpha = 10,4...13,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для КМ за вмісту часток у кількості $q = 0,06...0,08$ мас.ч.

4.3.4. Відповідно до результатів проведених експериментальних досліджень встановлено критичний вміст полістиролу «Оазис» для матеріалу із оптимальними властивостями при обробці композицій ультразвуком.

- Максимальні показники теплостійкості (за Мартенсом) $T = 354...360$ К отримано для КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,02...0,06$ мас.ч. Отримані показники суттєво перевищують аналогічні для епоксидної матриці ($T = 341$ К).

- При вмісті полістиролу «Оазис» $q = 0,06$ мас.ч. у сформованих матеріалів температура склування максимальною – $T_c = 344$ К відносно немодифікованої матриці – $T_c = 327$ К.

- Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 6,18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відносно показників матриці ($\alpha = 10,91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) отримано для КМ із вмістом наповнювача у кількості

$q = 0,06$ мас.ч. Сформовані композити доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів деталей засобів транспорту.

- Дослідження показників втрати маси показує, що остання відсутня у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 512$ К. Критичним вмістом наповнювача для формування КМ є діапазон $q = 0,02 \dots 0,06$ мас.ч., при якому початкова температура деструкції складає $T_0 = 609 \dots 626$ К відповідно. Дані показники доводять наявність суттєвого впливу наповнювача на початкову температуру деструкції відносно немодифікованої епоксидної матриці – $T_0 = 600$ К.

- Додаткове дослідження усадки показує, що величина останньої незалежно від вмісту наповнювача є суттєво меншою за аналогічний показник стосовно матриці. Підкреслимо, що показники усадки КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,06$ мас.ч. складають 0,01 %, що є мінімальним значенням серед отриманих результатів і добре узгоджується з іншими теплофізичними властивостями композитних матеріалів.

РОЗДІЛ 5

СКЛАД І ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ

Захист від корозії деталей морського і річкового транспорту є актуальним завданням сьогодення. Пріоритетним в даному контексті є використання полімерних композитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі завдяки широкому спектру поліпшених експлуатаційних характеристик. Створення матеріалів із поліпшеними когезійними властивостями для підвищення надійності деталей транспорту є актуальною проблемою на виробництві.

В результаті дослідження властивостей матеріалів і оптимізації їх компонентів розроблено нові полімерні захисні покриття з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Наведено результати оптимізації складу і технології формування епоксикомпозитів для ремонту і підвищення надійності деталей транспорту. Проведено порівняння випробувань експлуатаційних характеристик розроблених покриттів із відомими матеріалами.

5.1. Оптимізація складу матриці при розробці захисних полімерних композитних покриттів

Доведено, що поліпшення у комплексі властивостей покриттів забезпечують введенням наповнювачів і модифікаторів за критичного вмісту завдяки синергетичному ефекту. Одними з основних показників когезійних властивостей композитів, які є вирішальними для подальшого впровадження у промисловість розроблених матеріалів є: теплостійкість, модуль пружності при згинанні і руйнівні напруження при згинанні композитних матеріалів (КМ). Склад розроблених КМ наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Склад сформованих КМ

Назва матеріалу	Інгредієнти	Концентрація модифікатора q , мас.ч.	Вміст наповнювача q , мас.ч.
КМ1	ДХДАФМ + ПО	0,25	0,06
КМ2	ДХДАФМ + ПО	0,25	0,08
КМ3	ДАФМ + ПО	0,50	0,08
КМ4	ДАФМ + ПО	1,00	0,06

Згідно з попередніми результатами дослідженнями, наведеними у розд. 3 і 4, оптимальними є наступні діапазони вмісту добавок:

- $q = 0,25$ мас.ч. для модифікатора ДХДАФМ;
- $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. для модифікатора ДАФМ;
- $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. для наповнювача ПО (полістиролу «ОАЗИС»).

Результати випробування модуля пружності при згинанні (рис. 5.1) КМ 1 показали наступне. Спостерігали зниження показників до $E = 2,3$ ГПа відносно немодифікованої матриці ($E = 2,3$ ГПа) при використанні інгредієнтів згідно табл. 5.1. Подальше збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,08$ мас.ч. приводить до зростання величини модуля пружності до $E = 3,1$ ГПа (КМ 2). Слід зазначити, що показники знаходяться в межах похибки експерименту, відповідно суттєвий вплив інгредієнтів на показники даної когезійної характеристики є несуттєвим. Встановлено (рис. 5.1), що величина руйнівних напружень при згинанні для КМ 1 складає $\sigma_{32} = 110,6$ МПа. Навпаки, для КМ 2 даний показник є несуттєво меншим – $\sigma_{32} = 104,9$ МПа. Спостерігали суттєве поліпшення показників відносно немодифікованої матриці ($\sigma_{32} = 48,0$ МПа). Доведено наявність позитивного впливу інгредієнтів для формування полімерних КМ, які мають забезпечити відновлення і підвищення надійності деталей транспорту.

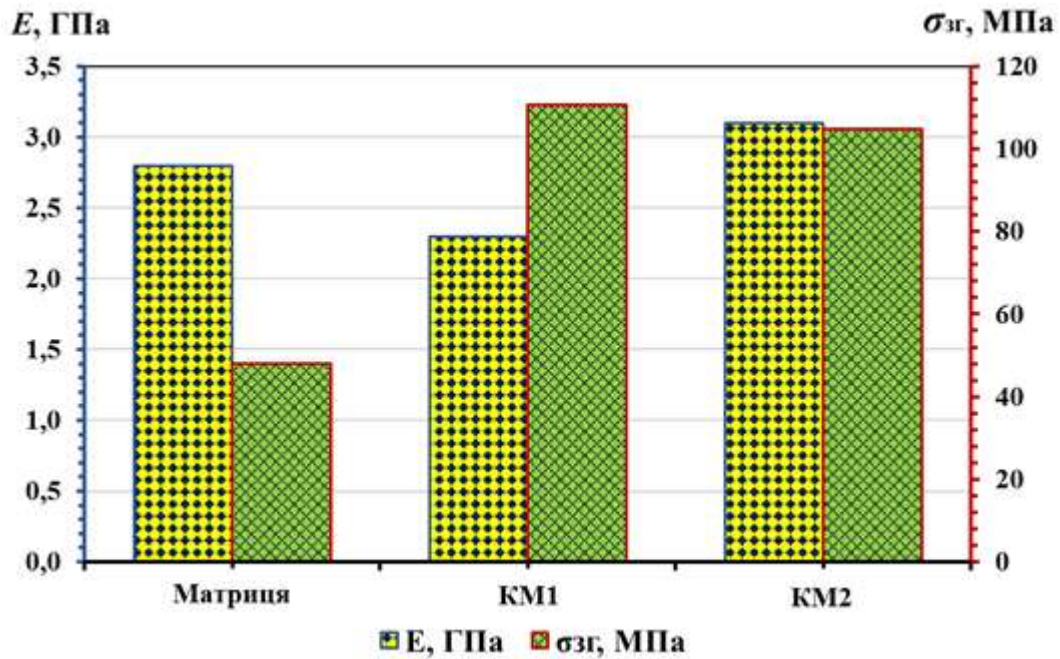


Рис. 5.1. Фізико-механічні властивості КМ 1 і КМ 2: E – модуль пружності при згинанні; σ_{zg} – руйнівні напруження при згинанні

Аналізуючи показники теплостійкості матеріалів (рис. 5.2), встановили максимальні значення – $T = 358$ К для КМ 1. Навпаки, введення наповнювача за вмісту $q = 0,08$ мас.ч. приводить до формування КМ із меншими показниками – $T = 352$ К. Відмітимо, що обидва показники є суттєво більшими відносно немодифікованої матриці ($T = 341$ К). Отже, розроблені КМ можливо використовувати при експлуатації у агресивних середовищах, де передбачено можливість впливу підвищених температур.

Комплексний аналіз отриманих показників показав, що для КМ 1 характерні поліпшені когезійні властивості. Проте, доцільним буде додаткове проведення дослідження стосовно аналізу корозійної стійкості розроблених епоксикомпозитів.

Результати дослідження властивостей КМ 3 і КМ 4 (рис. 5.3) (які, на відміну від КМ 1 і КМ 2 містять модифікатор ДАФМ) показали схожі характеристики. Показники модуля пружності становлять: $E = 2,8$ ГПа для КМ 3 і $E = 3,1$ ГПа для КМ 4. Спостерігали несуттєве поліпшення E відносно немодифікованої матриці ($E = 2,8$ ГПа). При дослідження руйнівних

напружень при згинанні (рис. 5.3) встановлено наступні показники відносно немодифікованої матриці ($\sigma_{32} = 48,0$ МПа): $\sigma_{32} = 64,8$ МПа у КМ 3 і $\sigma_{32} = 90,7$ МПа у КМ 4. Доведено наявність позитивного впливу добавки на фізико-механічні властивості розроблених КМ.

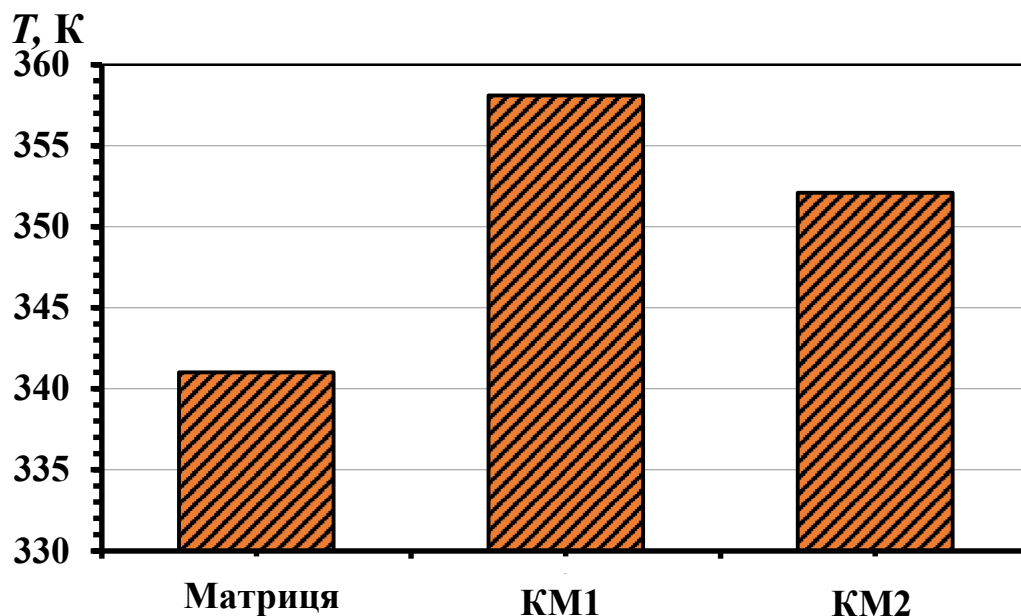


Рис. 5.2. Теплостійкість КМ 1 і КМ 2

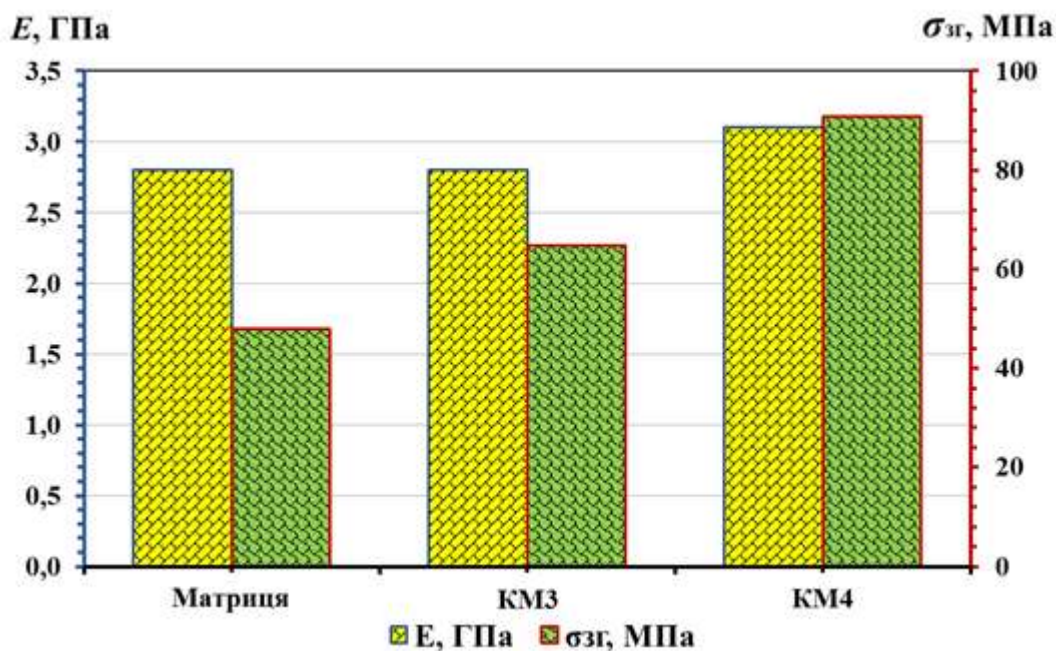


Рис. 5.3. Фізико-механічні властивості КМ 3 і КМ 4: E – модуль пружності при згинанні; σ_{32} – руйнівні напруження при згинанні

Дослідження теплостійкості (рис. 5.4) показали, що вплив інгредієнтів на формування структури і властивостей КМ 3 ($T = 353$ К) і КМ 4 ($T = 354$ К) має приблизно однаковий позитивний вплив відносно немодифікованої матриці $T = 341$ К.

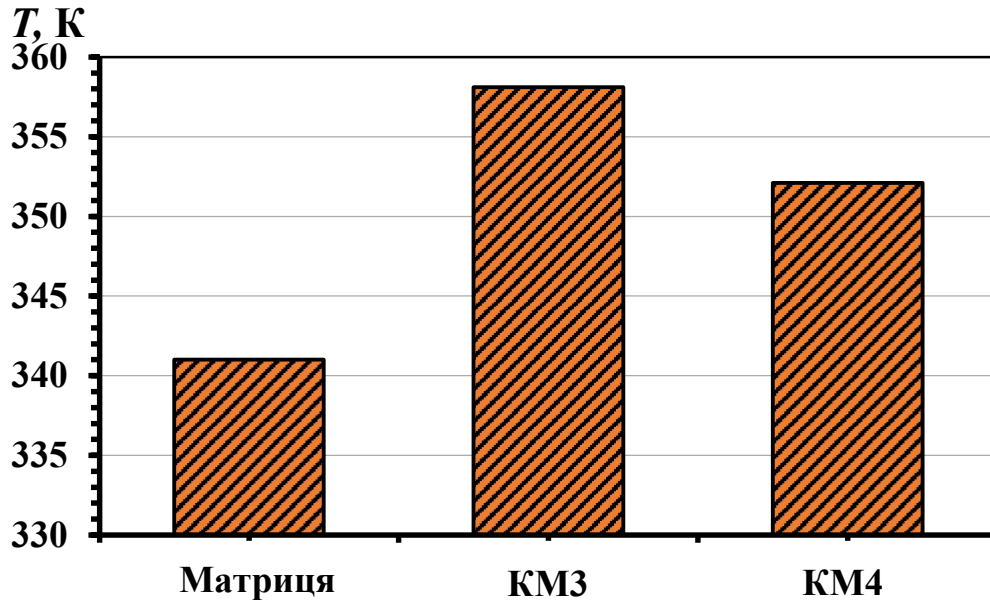


Рис. 5.4. Теплостійкість КМ 3 і КМ 4

У результаті комплексного оцінювання показників доведено, що у разі використання модифікатору ДАФМ оптимальний вміст інгредієнтів виявлено для КМ 4, оскільки при відносно однакових показниках модуля пружності і теплостійкості, величина руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{3z} = 90,7$ МПа) є суттєво вищою, порівняно із КМ 3 ($\sigma_{3z} = 64,8$ МПа).

Для визначення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні КМ проведено порівняльний аналіз характеристичних смуг поглинання (рис. 5.5-5.9) та їх площі згідно ІЧ-спектрального аналізу розроблених КМ (табл. 5.2, табл. 5.3). Доведено, що використання модифікаторів та наповнювача суттєво впливають на процес структуроутворення матеріалів. Внаслідок кількісного аналізу встановлено суттєву зміну площі смуг поглинання, що доводить існування різної кількості

хімічних зв'язків у полімері і, відповідно, різний ступінь зшивання розроблених КМ.

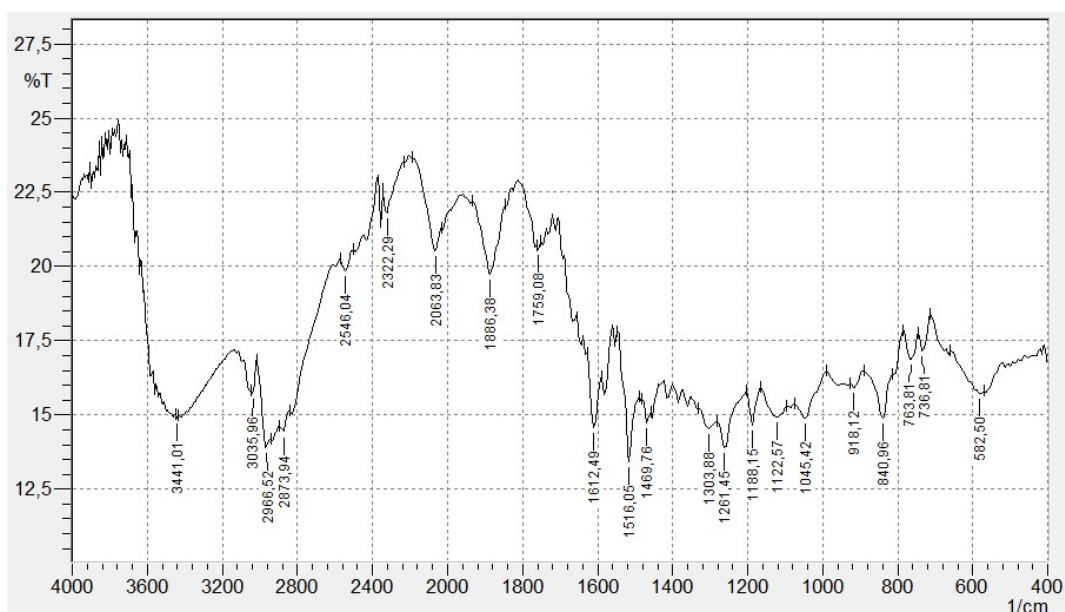


Рис. 5.5. ІЧ-спектральний аналіз структури епоксидної матриці

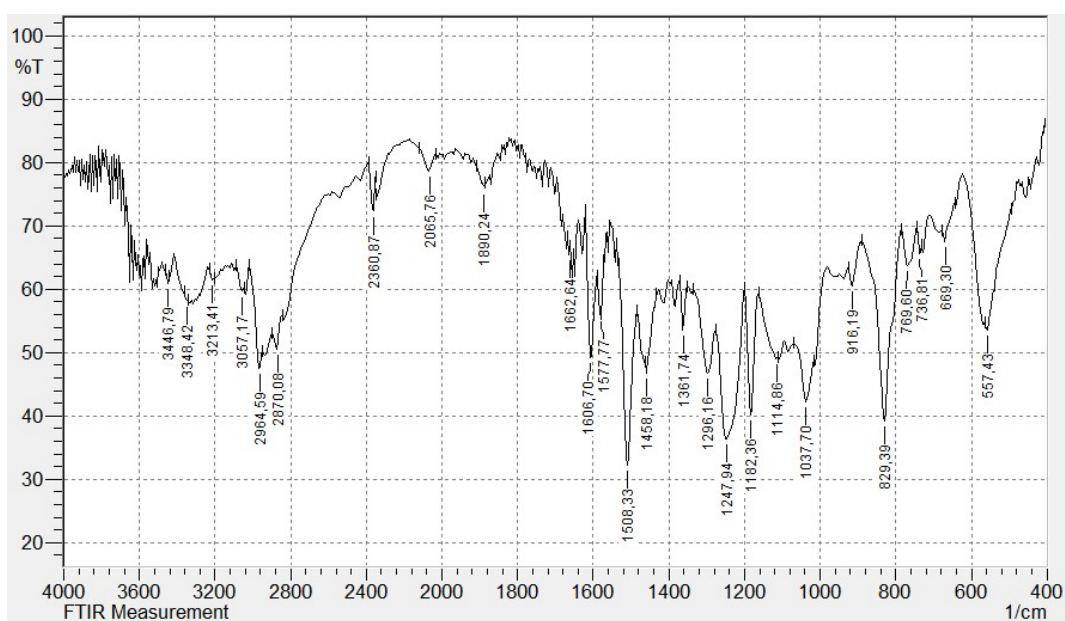


Рис. 5.6. ІЧ-спектральний аналіз структури КМ 1

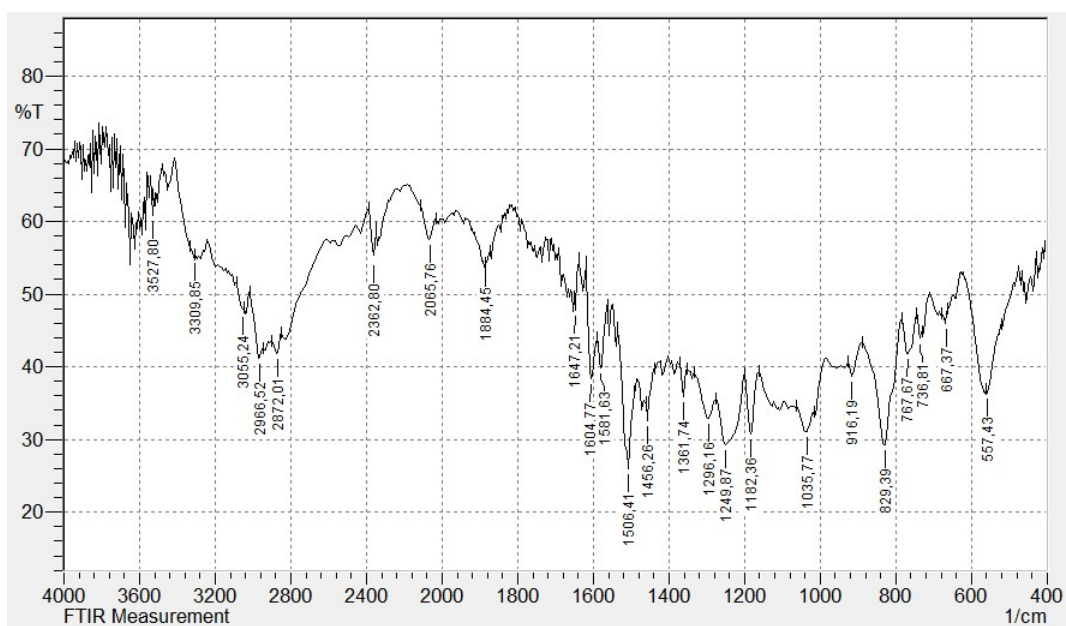


Рис. 5.7. ІЧ-спектральний аналіз структури КМ 2

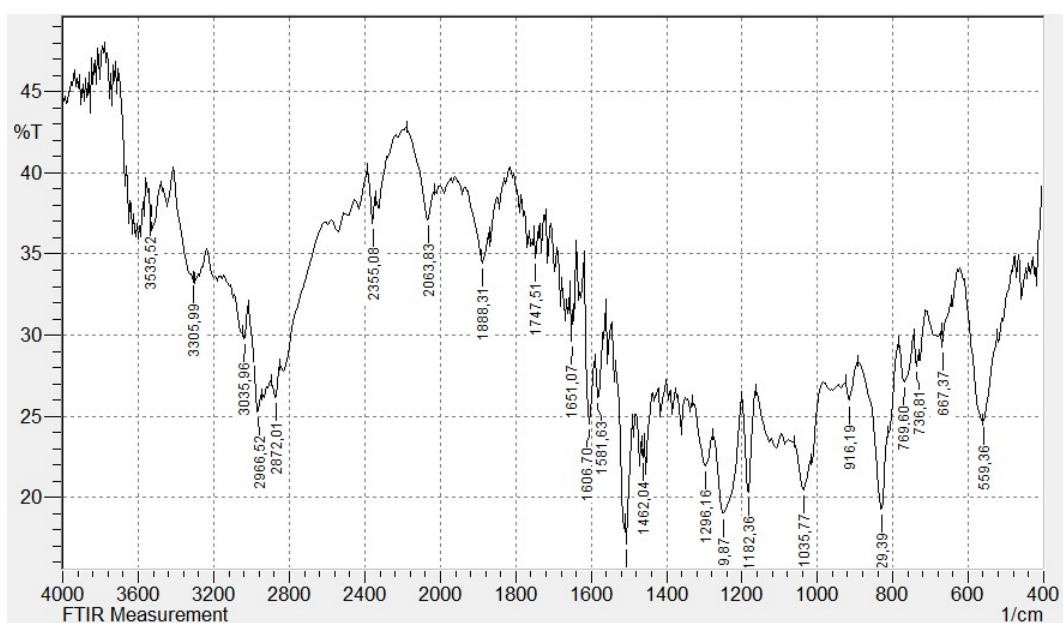


Рис. 5.8. ІЧ-спектральний аналіз структури КМ 3

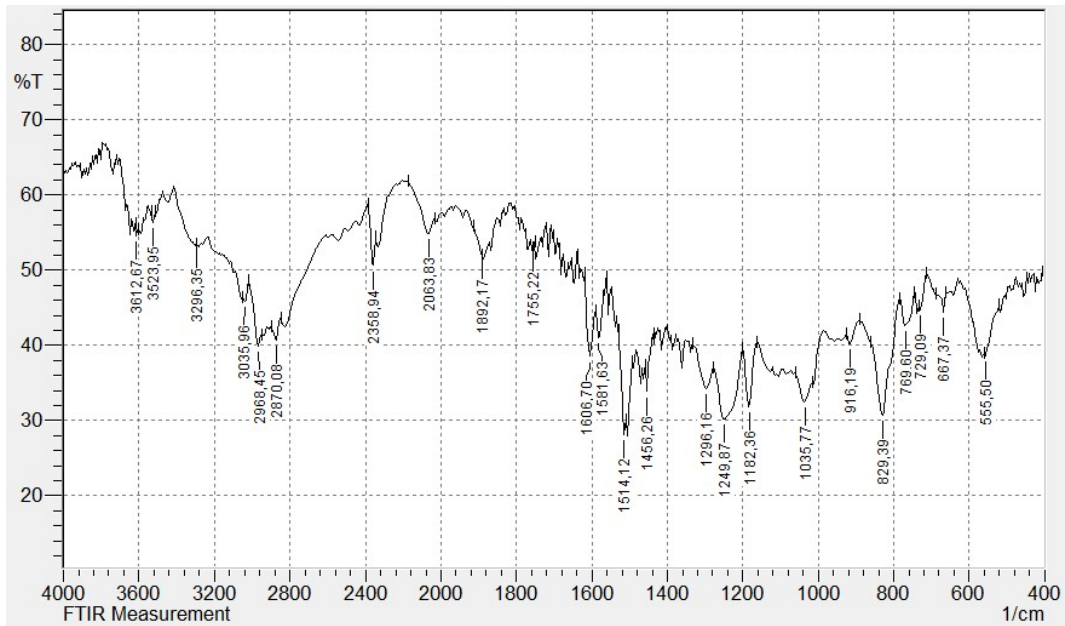


Рис. 5.9. ІЧ-спектральний аналіз структури КМ 4

При дослідженні структури КМ, модифікованих ДХДАФМ, спостерігали незначну зміну показників піку -NH- деформаційних коливань, вторинних амінів: -NH-R, CH-NH-CH, CH₂-NH-CH₂ у менший бік відносно немодифікованої матриці та інших матеріалів. Наявне збільшення смуги поглинання валентних коливань -OH, -NH-.

Спостерігається наступна тенденція змін величини площ пікових смуг поглинання для всіх розроблених матеріалів. Встановлено, що збільшення показників поглинання, характерних для амінних груп водночас із їх зменшенням у інших (карбонільних, епоксидних, тощо). Водночас спостерігали симбатну (суттєве поліпшення показників когезійної міцності водночас із збільшенням площ у амінних груп) і антибатну (зменшення площ епоксидних та карбонільних груп водночас із підвищенням показників когезійної міцності) кореляцію (рис. 5.1, рис. 5.2, табл. 5.3). Ідентичну тенденцію спостерігали для КМ, модифікованих ДАФМ (рис. 5.3, рис. 5.4). Проведене дослідження є підтвердженням доцільності використання модифікаторів із амінними групами для поліпшення когезійних властивостей розроблених композитів.

Таблиця 5.2

Порівняльні характеристики пікових значень смуг поглинання

Характеристики смуги	Пікові значення смуг поглинання, ν , cm^{-1}				
	Матриця	КМ1	КМ2	КМ3	КМ4
-CH ₂ -група, пара бензол	582	557	557	559	556
-NH-, -CH- маятникові колив., первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	736	737	737	737	729
-NH-, -CH-маятникові колив., -C- C- валентні колив., первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂	763	770	768	770	770
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, первинні аміни: -NH ₂	840	829	829	829	829
-NH- деформаційні коливання	1261	1247	1250	1250	1250
-NH- деформаційні коливання, -C=C-, -C=N- валентні коливання, -NH ₂ первинні аміни: -CH ₂ -NH ₂	1516	1508	1506	1506	1514
валентні коливання карбонільних C=O груп	1612	1607	1605	1607	1607
валентні коливання епоксидної групи	1759	1663	1647	1748	1755
-C≡N- валентні коливання	1886	1890	1884	1888	1892
-CH- валентні колив., метиловий радикал CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -	2063	2066	2066	2064	2064
-OH, -NH- валентні коливання	3441	3447	3528	3536	3524

Таблиця 5.3

Порівняльні характеристики площі смуг поглинання

Характеристики смуги	Площа смуг поглинання, S , %				
	Матриця	КМ1	КМ2	КМ3	КМ4
-CH ₂ -група	29,1	49,2	41,4	30,2	47,5
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	26,7	47,2	38,1	28,9	44,1
-NH-, -CH-маятникові коливання, -C-C- валентні колив., первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂	21,2	27,3	25,2	23,2	26,4
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, первинні аміни -NH ₂	11,2	30,0	21,4	15,4	29,1
-NH- деформаційні коливання	13,3	41,3	32,1	17,6	40,2
-NH- деформаційні коливання, -C=C-, -C=N- валентні коливання, -NH ₂ первинні аміни -CH ₂ -NH ₂	22,0	33,4	25,5	24,2	31,1
валентні коливання карбонільних C=O груп	67,6	22,7	35,2	51,9	24,4
валентні коливання епоксидної групи	71,2	27,2	38,8	61,7	29,2
-C≡N- валентні коливання	62,4	55,7	57,1	59,8	56,45
-CH- валентні коливання, метило- вий радикал CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -	50,5	41,2	43,9	48,2	42,7
-OH, -NH- валентні коливання	110,2	13,4	25,5	67,9	16,8

Встановлено показники інтенсивності пікових смуг поглинання (табл. 5.4) для КМ 1 (модифікованого ДХДАФМ) і КМ 4 (модифікованого ДАФМ) із ідентичним вмістом наповнювача ПО. Дані КМ відрізняються максимальними

показниками інтенсивності для всіх груп водночас із оптимальними показниками руйнівних напружень при згинанні і теплостійкості матеріалів.

Таблиця 5.4

Інтенсивність смуг поглинання сформованих КМ

Характеристики смуги	Інтенсивність смуг поглинання, T , %				
	Матриця	КМ1	КМ2	КМ3	КМ4
-CH ₂ -група	15,7	53,5	36,4	24,7	38,6
-NH-, -CH- маятникові колив., первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	17,1	65,6	43,8	28,1	44,7
	16,8	63,8	41,8	27,1	42,7
-NH-, -CH-маятникові колив, -C- C- валентні колив, первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂	14,8	39,3	29,2	19,3	30,7
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, первинні аміни -NH ₂	14,5	36,4	29,4	19	30,1
	13,4	32,2	25,9	17,1	28,2
-NH- деформаційні колив., -C=C-, -C=N- валентні колив., первинні аміни: -CH ₂ -NH ₂ , валентні колив. карбонільних C=O груп	14,5	49,3	38,4	24,5	38,5
	20,5	65,5	47,8	34,7	53
валентні коливання епоксидної групи	19,7	75,9	54,2	34,5	52
-C≡N- валентні коливання	20,5	78,6	57,5	37,1	54,9
-CH- валентні коливання	13,8	47,5	41,2	25,3	39,9
CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -					

-ОН, -NH- валентні коливання	14,8	60,9	60,9	37,6	56,3
------------------------------	------	------	------	------	------

На рис. 5.5...5.9 спостерігається тенденція зміни пікових значень смуг поглинання водночас із когезійними показниками властивостей матеріалів. КМ 1 і КМ 4 виокремлюються максимально згрупованими піками у діапазоні чисел $\nu = 2400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$, які характерні для епоксидних груп (що корелює із їхніми показниками, які є оптимальними). Це є додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту. Крім того, спостерігали зміщення піків амінних груп -NH- в бік більших хвильових чисел. Дані групи впливають на перебіг процесів полімеризації і свідчать про збільшення ступеня зшивання сформованих матеріалів.

Отже, встановлено взаємодію функціональних груп модифікаторів, епоксидного олігомеру та наповнювача при формуванні структури матеріалів на молекулярному рівні. Спостерігається чіткий збіг тенденції зміни когезійних властивостей КМ із показниками відносної площі, інтенсивності смуг поглинання згідно проведеного ІЧ-спектрального аналізу.

5.2. Оптимізація інгредієнтів при формуванні матеріалів методом математичного планування експерименту

Для оптимізації вмісту інгредієнтів при формуванні КМ досліджено руйнівні напруження при згинанні та теплостійкість, як одні з основних властивостей композитів з різними модифікаторами (ДХДАФМ і ДАФМ) та полістиролом «ОАЗИС» (наповнювач). Для стандартизації, а також для спрощення розрахунків кожен компонент кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 5.5).

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали тричі ($p = 3$) з метою виключення системних помилок (табл. 5.6, табл. 5.7). Для того, щоб матриця планування була ортогональною, вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}{N}; \quad (5.1)$$

Таблиця 5.5

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
М1 (модифікатор ДХДАФМ)	x_1	0,25	0,05	0,20	0,25	0,30
Наповнювач ПО	x_2	0,07	0,01	0,06	0,07	0,08

Таблиця 5.6

Схема планування експерименту

№ досліду (u)	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 5.7

Результати дослідження руйнівних напружень при згинанні КМ

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зз}$, МПа
	x_1	x_2	y
1	0,20	0,06	95,4
2	0,30	0,06	94,7
3	0,20	0,08	91,2
4	0,30	0,08	92,8
5	0,25	0,07	100,4
6	0,30	0,07	94,2
7	0,20	0,07	99,4
8	0,25	0,08	104,9
9	0,25	0,06	110,6

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

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (5.2)$$

Коефіцієнти регресії визначали за формулою:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_{iu}^2}; \quad (5.3)$$

Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Коефіцієнти рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
105,12	-0,72	-1,97	-10,68	0,27	0,57

У результаті при аналізі руйнівних напружень при згинанні отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 105,12 - 0,72x_1 - 1,97x_2 - 10,68x_1^2 + 0,27x_2^2 + 0,57x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена [167]:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^m S_u^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)} \quad (5.4)$$

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:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad (5.5)$$

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:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}; \quad (5.6)$$

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

$$\sigma^2\{y_{\text{cep}}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}, \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N} \quad (5.7)$$

Значення дисперсій наведено у табл. 5.9.

Таблиця 5.9

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

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_1$	0,14
2	S_{u2}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_2$	0,14
3	S_{u3}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	S_{u4}^2	0,12	$\sigma^2\{y\}_4$	0,24
5	S_{u5}^2	0,09	$\sigma^2\{y\}_5$	0,18
6	S_{u6}^2	0,12	$\sigma^2\{y\}_6$	0,24
7	S_{u7}^2	0,13	$\sigma^2\{y\}_7$	0,26
8	S_{u8}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_8$	0,14
9	S_{u9}^2	0,13	$\sigma^2\{y\}_9$	0,26

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,81$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,09.$$

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

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (5.8)$$

$$G_{розр} = \frac{0,13}{0,81} = 0,160.$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{i\max}^2 = 0,13$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,160$.

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

Тобто, виконується умова (5.7):

$$G_{розр} = 0,160 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Надалі проведено визначення значущості коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Результати дослідження руйнівних напружень при згинанні

№ дослідю	Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зз}$, МПа			Середнє значення, $\sigma_{зз}$, МПа
	1	2	3	
1	95,1	95,6	95,5	95,4
2	94,5	94,6	95,0	94,7
3	91,1	91,3	91,2	91,2
4	92,4	93,0	93,0	92,8
5	100,1	100,7	100,4	100,4
6	93,8	94,4	94,4	94,2
7	99,0	99,5	99,7	99,4
8	105,1	104,6	105,0	104,9
9	110,7	110,9	110,2	110,6

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 5.11) за формулою:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (5.9)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента [168–170]. При цьому визначали табличний (t_m) і розрахунковий критерій (t_p) критерії Стюдента (табл. 5.11).

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

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

Причому:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad (5.10)$$

Таблиця 5.11

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

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,010	t_{0p}	1016,81
2	$S_{b_1}^2$	0,015	t_{1p}	5,85
3	$S_{b_2}^2$	0,015	t_{2p}	16,06
4	$S_{b_{11}}^2$	0,045	t_{11p}	50,36
5	$S_{b_{22}}^2$	0,045	t_{22p}	1,26
6	$S_{b_{12}}^2$	0,023	t_{12p}	3,80

Розрахункові значення критерію Стюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{12p}, \epsilon$

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

$$y = 105,12 - 0,72x_1 - 1,97x_2 - 10,68x_1^2 + 0,57x_1x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [170, 171]:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)} \quad (5.11)$$

де $S_{u \max}^2 = 0,13$ – розрахункове значення дисперсії адекватності (табл. 5.9);

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}; \quad (5.12)$$

$S_y^2 = 0,09$ – дисперсія відтворення;

Тоді: $F_p = 1,444$.

$F_{(0,05; f_{ad}; f_u)}$ – 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: $F_{(t)} = 3,16$.

Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (5.10). 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 фактору на зміну вихідної величини не є постійним.

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

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (5.13)$$

де q_i - значення i -го фактора експерименту, q_{i0} - значення нульового рівня, Δq_i - інтервал варіювання.

Підставивши дані значення згідно формули (5.13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

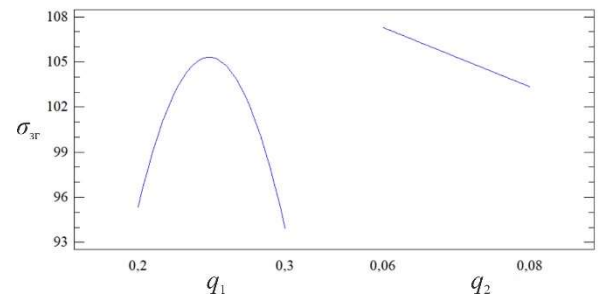
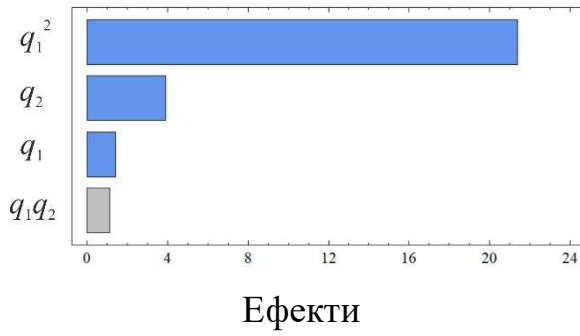
$$\sigma_{зг} = -124,3 + 2041,8q_1 - 484,1q_2 - 4273,3q_1^2 + 1150,0q_1q_2$$

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 (руйнівні напруження при згинанні) від будь-якого фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 5.10-5.12.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що квадратична залежність першого фактору має більший вплив на показники руйнівних напружень КМ. Слід зазначити, що вплив вмісту наповнювача ПО на показники руйнівних напружень при згинанні є вищим, порівняно з модифікатором ДХДАФМ (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховані поверхні відгуку визначено, що оптимальні показники руйнівних напружень при згинанні має розроблений епоксидний композит з модифікатором і наповнювачем за наступного вмісту: модифікатор ДХДАФМ – 0,25 мас.ч., наповнювач ПО – 0,06 мас.ч. ($\sigma_{зг} = 110,6$ МПа).

Карта Парето

Головні ефекти σ_{32}



а)

б)

Рис. 5.10. Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)

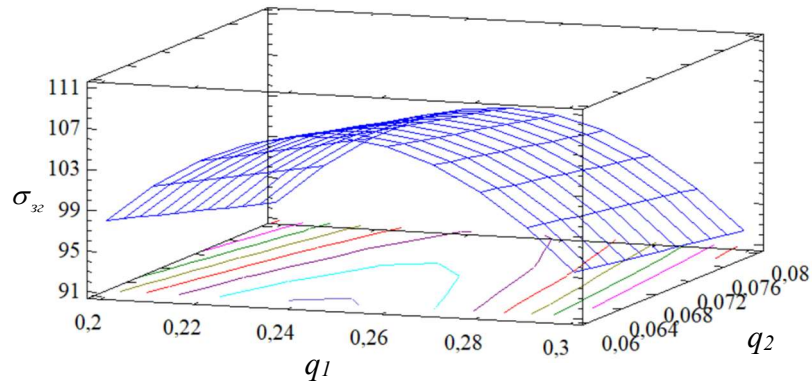


Рис. 5.11. Розрахункова поверхня відгуку $\sigma_{32} = f(q_1, q_2)$

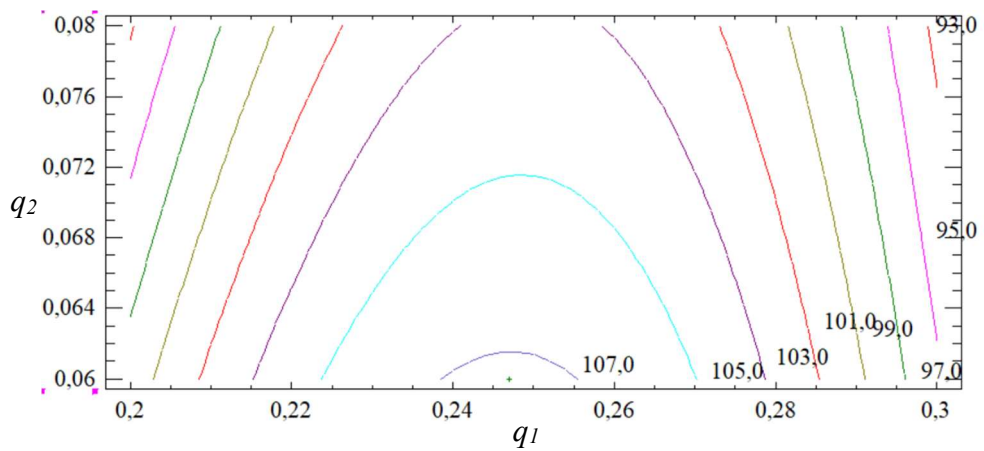


Рис. 5.12. Контури розрахункової поверхні відгуку

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ2 за показниками теплостійкості. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 5.12.

Таблиця 5.12

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
М2 (модифікатор ДАФМ)	x_1	0,75	0,25	0,50	0,75	1,00
Наповнювач ПО	x_2	0,07	0,01	0,06	0,07	0,08

Матриця планування факторного експерименту та його результати наведено у табл. 5.13.

Таблиця 5.13

Результати дослідження теплостійкості (за Мартенсом)

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Теплостійкість, T , К
	x_1	x_2	y_2
1	0,50	0,06	350
2	1,00	0,06	355
3	0,50	0,08	353
4	1,00	0,08	348
5	0,75	0,07	347
6	1,00	0,07	346
7	0,50	0,07	350
8	0,75	0,08	351
9	0,75	0,06	349

У процесі аналізу результатів дослідження теплостійкості композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл. 5.14).

Таблиця 5.14

Коефіцієнти рівняння регресії для теплостійкості

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
346,78	-0,67	-0,33	1,33	3,03	-2,50

У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 346,78 - 0,67x_1 - 0,33x_2 + 1,33x_1^2 + 3,03x_2^2 - 2,50x_1x_2$$

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

Значення дисперсій, що визначали за (5.5-5.7), наведено у табл. 5.15.

Таблиця 5.15

Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	1	$\sigma^2\{y\}_1$	2
2	S_{u2}^2	1	$\sigma^2\{y\}_2$	2
3	S_{u3}^2	3	$\sigma^2\{y\}_3$	6
4	S_{u4}^2	3	$\sigma^2\{y\}_4$	6
5	S_{u5}^2	3	$\sigma^2\{y\}_5$	6
6	S_{u6}^2	1	$\sigma^2\{y\}_6$	2
7	S_{u7}^2	1	$\sigma^2\{y\}_7$	2
8	S_{u8}^2	3	$\sigma^2\{y\}_8$	6
9	S_{u9}^2	1,000	$\sigma^2\{y\}_9$	2,000

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 17,0$$

$$\sigma^2 \{y\} = S_0^2 = 1,889$$

Тоді розрахункове значення критерію Кохрена при 5%-му рівні значущості визначали за формулою (5.8):

$$G_p = \frac{3}{17} = 0,176$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 3$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,176$.

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

Тобто виконується умова:

$$G_{розр} = 0,176 \leq G_{табл} = 0,478$$

На наступному етапі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.16).

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії за формулами (5.9, 5.10). Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента, табличне значення якого становить $t_T = 2,1$ [168, 170, 171]. Розрахункові значення критерію Стюдента наведено у табл. 5.17.

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

$$y = 346,78 + 3,03x_2^2 - 2,50x_1x_2$$

Таблиця 5.16

Експериментальні результати дослідження теплостійкості (за Мартенсом)

№ дослідду	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К			Середнє значення, T , К
	1	2	3	
1	351	350	349	350
2	354	356	355	355
3	352	352	355	353
4	347	350	347	348
5	346	346	349	347
6	346	347	345	346
7	349	350	351	350
8	353	350	350	351
9	350	348	349	349

Таблиця 5.17

Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критеріюСтьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,210	t_{0p}	753,75
2	$S_{b_1}^2$	0,315	t_{1p}	1,19
3	$S_{b_2}^2$	0,315	t_{2p}	0,59
4	$S_{b_{11}}^2$	0,944	t_{11p}	1,37
5	$S_{b_{22}}^2$	0,944	t_{22p}	3,43
6	$S_{b_{12}}^2$	0,472	t_{12p}	3,60

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [170, 171].

Розрахункове значення дисперсії адекватності: $S_{u_{\max}}^2 = 3,0$ (табл. 9).

Дисперсія відтворення: $S_y^2 = 1,889$.

Тоді: $F = 1,588$.

$F_{(0,05; f_w; f_u)}$ – табличне значення критерію Фішера при 5%-му рівні значущості ($F_{(t)} = 2,8$) [170, 171].

Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (5.11). Отже, рівняння адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення згідно формули (5.13), отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$T = 458,5 + 70,0q_1 - 3916,67q_2 - 1000,0qq_2 + 33333,3q_2^2$$

Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 5.13-5.15.

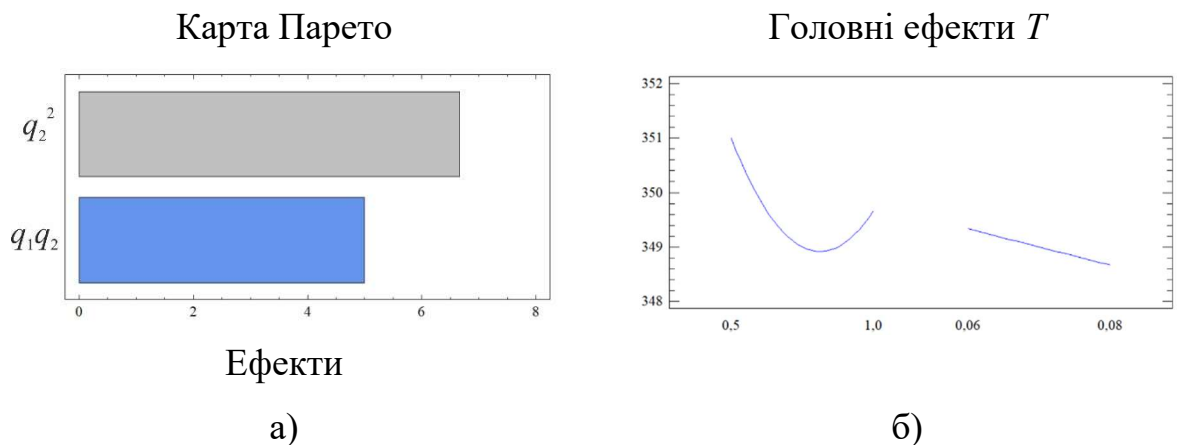


Рис. 5.13. Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)

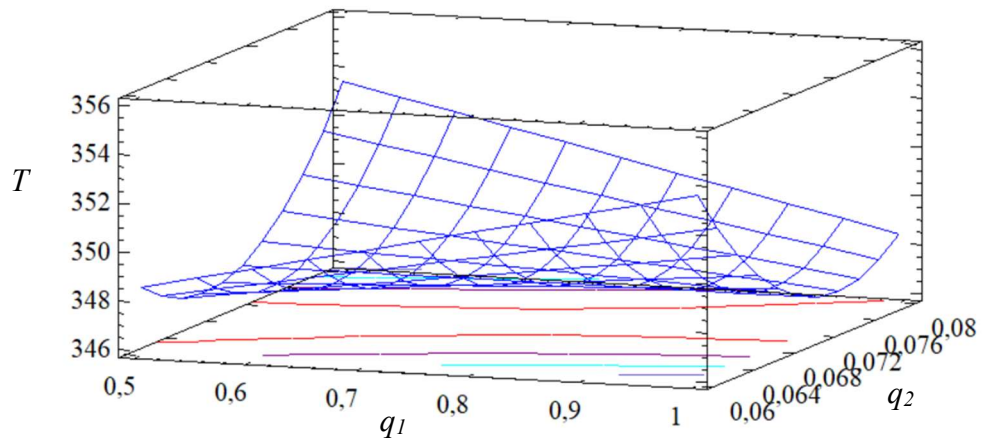


Рис. 5.14. Розрахункова поверхня відгуку $T = f(q_1, q_2)$

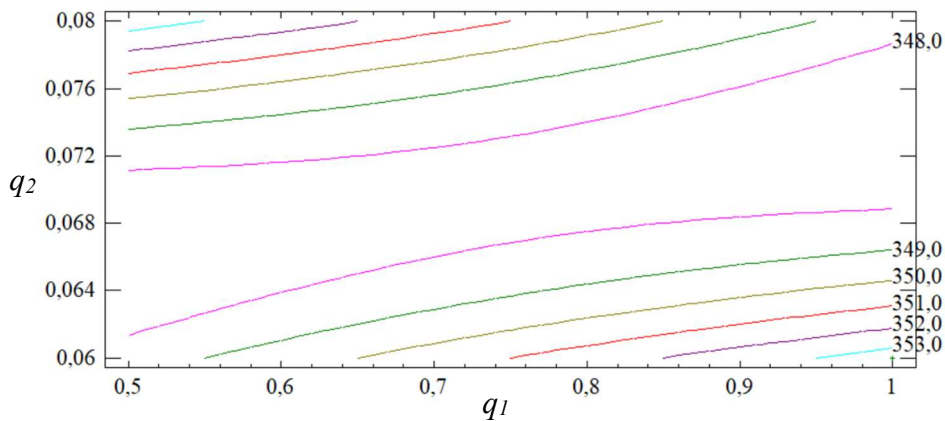


Рис. 5.15. Контури розрахункової поверхні відліку

На основі експериментальних досліджень встановлено, що квадратична залежність другого фактору та взаємодія двох факторів є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту наповнювача ПО на показники теплостійкості (за Мартенсом) є вищими, порівняно з модифікатором ДАФМ (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховані поверхні відгуку визначено, що оптимальні показники теплостійкості має розроблений епоксидний композит з модифікатором і наповнювачем за наступного вмісту: модифікатор ДАФМ – 1,00 мас.ч., наповнювач ПО – 0,06 мас.ч.

5.3. Корозійна стійкість епоксикомпозитів у агресивних середовищах

Для аналізу антикорозійної стійкості розроблених покриттів для деталей транспорту, які експлуатують у агресивних середовищах, досліджено зміну маси зразків, модифіковані ДХДАФМ/ДАФМ і наповнені ПО. Вміст інгредієнтів визначено попередньо методом математичного моделювання експерименту (п. 5.2).

Проведено випробування п'яти складів антикорозійних КМ:

- епоксидна матриця (контрольний зразок), яку сформовано за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20 : твердник ПЕПА – 100 : 10;

- КМ 1, сформований за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20, модифікатор ДХДАФМ, наповнювач ПО і твердник ПЕПА - 100 : 0,25 : 0,06 : 10;

- КМ 2, сформований за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20, модифікатор ДАФМ, наповнювач ПО і твердник ПЕПА - 100 : 1,00 : 0,06 : 10;

- КМ 3, сформований за наступного співвідношення компонентів – модифікований зв'язувач : синтезована полімерна шихта СПШ : суміш дискретних волокон (ДВ 2: поліакрил (40 %), шерсть натуральна (40 %), бамбук (20 %)) ($l = 1,5 \dots 2,0$ мм, $d = 30 \dots 35$ мкм) – 100 : 0,05 : 0,05) [172];

- КМ 4, сформований за наступного співвідношення компонентів – модифікований зв'язувач : СПШ: ДВ 2 – 100 : 0,05 : 0,10 [172].

Встановлено (табл. 5.18), що мінімальними показниками корозійної стійкості характеризується немодифікована епоксидна матриця. Вважали, що це зумовлено проникністю агресивних середовищ у об'єм матриці. Для розроблених матеріалів характерна висока хімічна стабільність, що зумовлено сповільненням проникності агресивних середовищ в об'єм епоксикомпозитів за рахунок збільшення їх когезійної міцності. Це забезпечується взаємодією активних груп модифікатора і наповнювача у процесах зшивання полімерної

матриці. Як наслідок, відбувається формування більш щільної просторової сітки, що забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей розроблених композитів. Результати проведених досліджень наведено у табл. 5.18.

Таблиця 5.18

Результати дослідження корозійної стійкості КМ

Агресивне середовище	Зміна маси зразків, %				
	Матриця	КМ 1	КМ 2	КМ 3	КМ 4
Нафта	2,9	1,6	2,0	2,2	2,6
Бензин	2,8	1,7	2,1	2,2	2,7
Морська вода	3,2	1,6	2,0	2,0	2,9
Ацетон	3,0	1,7	2,1	2,4	2,7
NaOH (50 %)	3,1	1,5	2,0	2,1	2,9
HCl (10%)	- 0,3	-0,1	-0,3	-0,2	-0,3
H ₂ SO ₄ (10%)	- 0,5	-0,2	-0,2	-0,3	-0,4

Примітка. Склад КМ 1 – епоксидний олігомер ЕД-20, модифікатор ДХДАФМ, наповнювач ПО і твердник ПЕПА - 100 : 0,25 : 0,06 : 10;

Склад КМ 2 – епоксидний олігомер ЕД-20, модифікатор ДАФМ, наповнювач ПО і твердник ПЕПА - 100 : 1,00 : 0,06 : 10;

Склад КМ 3 – модифікований зв'язувач : синтезована порошкова шихта (СПШ) : суміш дискретних волокон (ДВ 2: поліакрил (40 %), шерсть натуральна (40 %), бамбук (20 %)) – 100 : 0,05 : 0,05) [172];

Склад КМ 4 – модифікований зв'язувач : СПШ: ДВ 2 – 100 : 0,05 : 0,10 [172].

Показано, що найбільший відсоток набухання КМ після витримки у агресивних середовищах впродовж часу $t = 720$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К характерний для немодифікованої матриці. Найменше

набухання спостерігали для зразків на основі КМ 1. Використання даного композиту забезпечує зниження проникності агресивних середовищ порівняно із контрольним зразком у 1,8...2,1 разів у таких середовищах, як бензин, нафта, морська вода і ацетон. Слід зазначити, що показники даного матеріалу стосовно корозійної стійкості є вищими порівняно із відомими матеріалами КМ 3 і КМ 4. Отриманий результат зумовлено підвищеною когезійною міцністю матеріалів, яка, в свою чергу, забезпечує сповільнення проникності агресивних середовищ у об'єм епоксикомпозитів. Наочно спостерігається, що найбільш агресивним середовищем для розроблених КМ є морська вода. КМ 1 і КМ 2 характеризуються найбільшою хімічною стійкістю у даному середовищі, тому доцільним є їх подальше використання для ремонту і підвищення надійності засобів водного транспорту.

5.4. Склад, технологія формування та впровадження захисних покриттів

Отже, у роботі розроблено матеріали та режими формування епоксидних композицій для антикорозійних покриттів. До розроблених покриттів відносять матеріали КМ 1 і КМ 2 (назви матеріалів описано у п. 5.2).

Розроблені матеріали КМ 1 і КМ 2 доцільно використовувати для відновлення і підвищення надійності деталей засобів морського та річкового транспорту, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ. Матеріал КМ1 необхідно застосовувати для підвищення показників корозійної стійкості деталей, при їх експлуатації в умовах впливу агресивних середовищ. Матеріал КМ 2 розроблено для захисту деталей, які використовують в умовах дії температурних навантажень. У вигляді зв'язувача при формуванні розроблених матеріалів використано епоксидний олігомер ЕД-20, у який вводили модифікуючі добавки ДХДАФМ/ДАФМ та наповнювач ПО, які забезпечують підвищення ступеню зшивання полімеру і підвищення когезійної міцності гетерогенних композитів.

Для формування КМ 1 інгредієнти вводили у наступному співвідношенні (мас.ч.):

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник ПЕПА	9...11
- модифікатор ДХДАФМ	0,25
- наповнювач ПО	0,06

У вигляді основного компоненту обрано епоксидний діановий олігомер ЕД-20, що є низькомолекулярною речовиною, яка виокремлюється поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями у скловидному стані.

Поліетиленполіамін ПЕПА обрано для зшивання епоксидного зв'язувача. Вказаний вище вміст є оптимальним, позаяк його введення в кількості до 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 призводить до неповного зшивання матриці, що забезпечує суттєве погіршення адгезійних, фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів. В свою чергу, введення твердника понад 12 мас.ч. на 100 мас.ч. забезпечує передчасне старіння матеріалу поряд із зниженням показників адгезійної та когезійної міцності.

Використання модифікаторів ДХДАФМ і ДАФМ для формування КМ забезпечує підвищення фізико-механічних та теплофізичних властивостей, через наявність у їхньому складі амінних груп. Оскільки при затверджуванні епоксидного олігомеру ЕД-20 твердником ПЕПА залишаються вільні групи (бензольні кільця та гідроксильні групи), то модифікатор вступає у реакцію із ними, що забезпечує формування більш щільної просторової сітки полімеру. Введення наповнювача в композиції зумовлено причинами, ідентичними до використання модифікатора – наявність подібної структури і груп.

При формуванні КМ 2 інгредієнти використано у наступному співвідношенні (мас.ч.):

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник ПЕПА	10...12
- модифікатор ДАФМ	1,00
- наповнювач ПО	0,06

Запропоновано застосування розроблених композитів КМ 1 і КМ 2 у вигляді захисних тришарових покриттів на деталях морського і річкового транспорту, а саме на корпусі швартовної лебідки, надбудови, трубопроводів, сепараторі очистки льяльних вод, тощо. У вигляді першого шару запропоновано використання епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 із твердником ПЕПА, як композиту із оптимальними адгезійними властивостями. КМ 2 обрано у вигляд формування другого шару через поліпшені теплофізичні властивості поряд із достатніми показниками модуля пружності при згинанні. У вигляді третього шару обрано КМ 1 через оптимальні антикорозійні та фізико-механічні властивості такого композиту. Розроблені шари покриття доцільно використовувати як незалежно, так і у комплексі (у вигляді тришарового адгезиву) для ремонту і збільшення надійності деталей транспорту.

Формування і нанесення покриттів на поверхню устаткування доцільно проводити згідно технології, наведеної на рис. 5.16. Даний процес передбачає наступну послідовність: підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2 \text{ K}$ і витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв}$; дозування компонентів, їх гідродинамічне суміщення у результаті застосування ультразвукової обробки у комплексі олігомеру, модифікатора і наповнювача впродовж часу $\tau = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв}$; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв}$. Надалі композицію після введення твердника підігрівають до $T = 353 \pm 2 \text{ K}$ зі швидкістю $v = 3 \text{ K/хв}$ і наносять на попередньо обезжирену поверхню методом пневматичного розпилення впродовж часу $\tau = 60 \dots 80 \text{ хв}$. Нанесену композицію на поверхні витримують впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,05 \text{ год}$.

Підвищення надійності засобів морського та річкового транспорту досягнуто за рахунок поліпшення фізико-механічних та антикорозійних властивостей розробленого матеріалу КМ 1 і фізико-механічних та теплофізичних властивостей КМ 2. Перевагами розробки, порівняно із традиційними матеріалами, є забезпечення необхідного терміну експлуатації

адгезивів – 4...6 років (що, в свою чергу, свідчить про підвищення довговічності і, відповідно, надійності деталей засобів транспорту) та низька вартість інгредієнтів розроблених матеріалів порівняно із відомими матеріалами, яка забезпечена збільшенням міжремонтного ресурсу та експлуатаційного періоду деталей устаткування.

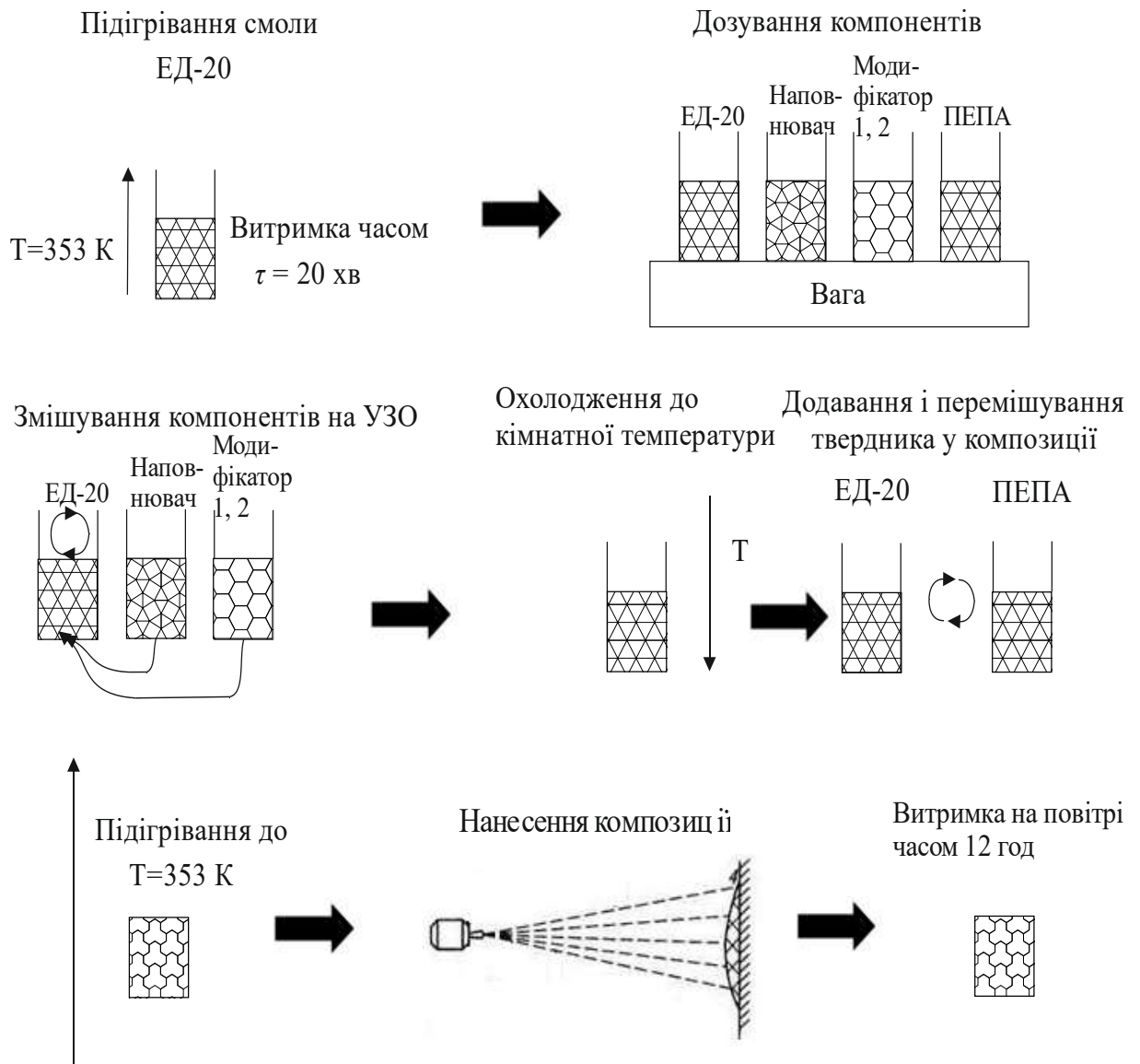


Рис. 5.16. Технологічна схема формування захисних покриттів

Порівняння когезійних властивостей та корозійної стійкості розроблених, відомих матеріалів і захисних покриттів на їх основі наведено у табл. 5.19 і табл. 5.20.

Таблиця 5.19

Результати порівняльних випробувань властивостей КМ

Показник	КМ1	ЕП 1	ЕП 2
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	2,3	2,5	3,1
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зз}$, МПа	110	48...50	52
Корозійна стійкість (набухання матеріалу після витримки у морській воді впродовж $t = 720$ год за $T = 293 \pm 2$ К), %	1,6	4,7...5,4	6,2
Вартість композиту, у.о./кг	8,9	10,5	10,7

Примітка. ЕП 1 – композит Еліпрайм-046 (Tikkurila, Фінляндія);
 ЕП 2 – композит Wilkorox 500 (WILCKENS FARBEN, Німеччина).

Таблиця 5.20

Результати порівняльних випробувань властивостей КМ

Показник	КМ 2	ЕП 1	ЕП 2
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	3,1	2,8	2,5
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зз}$, МПа	90,7	59,9	32,1
Теплостійкість, T , К	354	345	348
Вартість композиту, у.о./кг	10,5	13,9	16,8

Примітка. ЕП 1 – композит фірми Belzona 1161 (Великобританія);
 ЕП 2 – композит Hempadur Multi-Strength 35842 (Hempel, Німеччина)

Розроблені захисні покриття впроваджено у ПП «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв) для ремонту і підвищення надійності засобів транспорту. Досягнуто значного економічного ефекту через перевагу розроблених КМ над традиційними матеріалами. Зроблено внесок у поліпшення екології планети через використання вторинних ресурсів у вигляді дисперсного наповнювача ПО. Додатково матеріали використано під час навчального процесу у Херсонській державній морській академії.

5.4. Висновки

5.1. Експериментально встановлено, що для формування композитних матеріалів із поліпшеними фізико-механічними властивостями слід у епоксидний олігомер ($q = 100$ мас.ч.) вводити модифікатор 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметан за концентрації $q = 0,25$ мас.ч. і наповнювач епоксидний діановий олігомер ЕД-20. Отримано наступні показники фізико-механічних властивостей розробленого епоксикомпозиту: модуль пружності при згинанні – $E = 2,3$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 110,6$ МПа. Отриманий матеріал доцільно використовувати у вигляді захисного покриття для збільшення міжремонтного ресурсу деталей транспорту за рахунок поліпшених його фізико-механічних властивостей.

Для формування композитних матеріалів із поліпшеними теплофізичними властивостями доцільно вводити у епоксидний олігомер ЕД-20 модифікатор 4,4-діамінодіфенілметан за концентрації $q = 1,00$ мас.ч. і наповнювач полістирол «Оазис» за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. При цьому розроблений композитний матеріал відрізняється поліпшеними показниками теплостійкості (за Мартенсом) – $T = 354$ К, порівняно із немодифікованою матрицею ($T = 341$ К). Відповідно, отриманий матеріал доцільно використовувати у вигляді захисного покриття, яке експлуатують в умовах підвищених температурних навантажень.

Достовірність результатів досліджень підтверджено методом ІЧ - спектроскопії. Виявлено аналогічну тенденцію зміни показників когезійних властивостей епоксикомпозитів із динамікою інтенсивності і відносної площі смуг поглинання.

5.2. Методом математичного планування із використанням ортогонального центрального композиційного планування експерименту підтверджено обрання критичного вмісту модифікаторів і наповнювача (мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного діанового олігомеру ЕД-20):

- 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметан за концентрації $q = 0,25$ мас.ч.;

- модифікатор 4,4-діамінодіфенілметан за концентрації $q = 1,00$ мас.ч.;

- наповнювач полістирол «Оазис» за вмісту $q = 0,06$ мас.ч.

5.3 Встановлено, що оптимальні показники корозійної стійкості характерні для епоксомкомпозитів, модифікованих 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметаном за концентрації $q = 0,25$ мас.ч. і наповнених полістиролом «Оазис» за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. У такого матеріалу спостерігали найменший відсоток набухання у досліджуваних агресивних середовищах (морська вода, ацетон, нафта, бензина, HCl (10%), NaOH (50 %), H₂SO₄ (10%)). Можна констатувати, що підвищені показники корозійної стійкості розроблено матеріалу забезпечено підвищеними його когезійними характеристиками, за рахунок чого сповільнюються процеси проникнення молекул агресивних середовищ у полімер.

5.4. Розроблені композитні матеріали, покриття і технологію їх формування впроваджено на підприємстві ПП «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв), що дозволило підвищити показники руйнівних напружень при згинанні у 2,0...3,3 рази та корозійної стійкості у 3,2...3,8 разів порівняно із відомими традиційними матеріалами. Крім того, результати роботи впроваджено у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну задачу – підвищення надійності деталей засобів транспорту за рахунок поліпшення антикорозійних властивостей розроблених полімеркомпозитних покриттів.

1. Доведено, що для формування матеріалів із поліпшеними властивостями для підвищення надійності засобів транспорту слід використовувати інгредієнти наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує підвищення порівняно з вихідною епоксидною матрицею руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 61,8$ МПа, теплостійкості – від $T = 341$ К до $T = 370$ К. Підтверджено, що введення модифікатору за критичного вмісту забезпечує додаткову хімічну взаємодію у епоксидному зв'язувачі амінних груп NH_2 , ідентичних до існуючих у тверднику ПЕПА, що сприяє формуванню більш щільної сітки полімеру і, як наслідок, поліпшення властивостей матеріалів.

2. Доведено, що для формування матеріалів із поліпшеними теплофізичними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик деталей, які експлуатують в умовах впливу теплового поля, необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор 4,4-діамінодифенілметан ($q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч.). За такої концентрації модифікатора спостерігали підвищення наступних показників властивостей матеріалів відносно немодифікованої епоксидної матриці: адгезійна міцність при зсуві зростає від $\tau = 8,5$ МПа до $\tau = 10,0$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,5$ МПа, ударна в'язкість від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 10,4$ кДж/м², теплостійкість від $T = 341$ К до $T = 366$ К. Методом ІЧ-спектроскопії обґрунтовано, що введення такого модифікатору забезпечує додаткову хімічну взаємодію у зв'язувачі груп CH_2 добавки з макромолекулами епоксидного олігомеру, а це, передбачає поліпшення когезійної міцності композитів.

3. Доведено збільшення довговічності засобів транспорту, що експлуатують в умовах підвищених температурних навантажень, за рахунок застосування захисних покриттів з модифікатором 4,4-діамінодифенілметаном, який забезпечує сповільнення перебігу деструктивних процесів під впливом теплового поля у епоксикомпозитах. Методом диференційно-термічного і термогравіметричного аналізу встановлено збільшення початкової температури термодеструкції (до $T_n = 605$ К) для композиту з модифікатором 4,4-діамінодифенілметаном за вмісту $q = 1$ мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20 порівняно із немодифікованою епоксидною матрицею ($T_n = 598$ К). Максимальне значення температури екзоэффекту також зміщується у область вищих температур (від $T_{max} = 618$ К до $T_{max} = 625$ К). Це є підтвердженням збільшення ресурсу роботи розроблених композитів при термічних навантаженнях.

4. Обґрунтовано доцільність використання вторинних ресурсів у вигляді наповнювача для епоксидних композитів. Встановлено, що введення часток полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,06 \dots 0,08$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 після обробки композицій ультразвуком забезпечує формування матеріалу із наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 25,6 \dots 28,2$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 79,8 \dots 84,0$ МПа, ударна в'язкість – $W = 13,0 \dots 15,1$ кДж/м², теплостійкість – $T = 350 \dots 354$ К. Порівняно із немодифікованою епоксидною матрицею підвищуються показники адгезійної міцності при відриві у 1,2 разів, руйнівні напруження при згинанні у 1,8 разів, ударної в'язкості у 2 рази.

5. Для оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів, які експлуатують в умовах впливу динамічних навантажень та підвищених температур, розроблено математичні моделі, що дозволили встановити оптимальні концентрації модифікаторів і вміст наповнювача у композитах із прогнозованими характеристиками. При цьому, підвищені показники теплостійкості КМ ($T = 355$ К), порівняно із немодифікованою епоксидною матрицею ($T = 341$ К), досягнуто при використанні модифікатора 4,4-діамінодифенілметану за концентрації

$q = 1$ мас.ч. і наповнювача у вигляді часток полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20. Розроблений матеріал додатково виокремлюється високими показниками модуля пружності при згинанні $E = 3,1$ ГПа і руйнівних напружень при згинанні $\sigma_{зз} = 90,7$ МПа, що дозволяє його використовувати в умовах впливу температурних та динамічних навантажень.

6. Розроблено антикорозійні епоксикомпозитні покриття для ремонту і підвищення надійності деталей засобів транспорту. Встановлено, що найменша проникність характерна для розроблених композитів із вмістом компонентів за наступного співвідношення: модифікатор 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан за концентрації $q = 0,25$ мас.ч., наповнювач у вигляді часток полістиролу «Оазис» за вмісту $q = 0,06$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Набухання такого матеріалу після витримки у морській воді впродовж $t = 720$ год за $T = 293 \pm 2$ К зменшується у 3,2...3,8 разів порівняно з традиційними матеріалами. Підвищення показників антикорозійних властивостей і, як наслідок, надійності деталей транспорту досягнуто через збільшення шляху проникнення молекул корозійно-активних агентів під час їхньої дифузії у об'єм епоксикомпозиту через наявність у його структурі модифікатора і наповнювача.

7. Розроблені полімерні композитні матеріали, покриття і технологію їх формування впроваджено на підприємстві ПП «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв), що дозволило підвищити показники руйнівних напружень при згинанні у 2,0...3,3 рази, а корозійну стійкість – у 3,2...3,8 разів порівняно із традиційними матеріалами. Крім того, результати роботи впроваджено у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії. Доведено доцільність використання розроблених полімерних композитних матеріалів і покриттів на їх основі для ремонту і підвищення надійності деталей морського та річкового транспорту. Надійність забезпечено за рахунок збільшення довговічності покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ананьева, Е.С., Ленский, М.А., Ларионова, И.С., Беляев, В.Н., Ишков, А.В.: Свойства эпоксидиановых связующих, модифицированных полиметилена-п-трифенилборатом и наночастицами различной природы. Ползуновский вестник. 1, 59–66 (2013)
2. Амиров, Р.Р., Андрианова, К.А., Амирова, Л.М., Герасимов, А.В.: Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками. Бутлеровские сообщения. Казань. 31, 61–65 (2012)
3. Чеботарева, Е.Г.: Наномодифицированные композиты строительного назначения с использованием эпоксидиановой смолы. Дисс. канд. наук. Белгород. 3–7 (2010)
4. Воронков, А.Г., Ярцев, В.П.: Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций. 92 (2006)
5. Olmos Díaz, D., Aznar Jiménez, A., Baselga Llidó, J., González Benito, F.J.: Kinetic study of epoxy curing in the glass fiber/epoxy interface using dansyl fluorescence. 117–126 (2003)
6. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Тернопіль: Збруч. 182, (2005)
7. Иржак, В.П.: Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства/ВА Иржак, БА Розенберг, НС Ениколопян. 248 (1979)
8. Кренцель, Б.А.: Энциклопедия полимеров. 1152 (1972)
9. Мошинский, Л.: Эпоксидные смолы и отвердители: структура, свойства, химия и топология отверждения. 371 (1995)
10. Чернин, И.З., Смехов, Ф.М., Жердев, Ю.В.: Эпоксидные полимеры и композиции. 214 (1982)
11. Кочергин, Ю.С., Кулик, Т.А., Григоренко, Т.И.: Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол. Пластические массы. 9–16

- (2005)
12. 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. 115–132 (2014)
 13. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В., Букетова, Н.М., Dulebová, L., Алексенко, В.Л., Яцюк, В.М.: Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомпозитами. Херсон ХДМА. 164 (2018)
 14. Мартинюк, Г.В.: Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів. Перший Незалежний Науковий Вісник. 36–39 (2015)
 15. Николаев, В.М., Труфанова, К.А., Филоненко, В.И.: Оптически прозрачные клеи. Электронная промышленность. 39–40 (2001)
 16. Тагер, А.А.: Физико-химия полимеров. 573 (1978)
 17. Каргин, В.А.: Энциклопедия полимеров. " Сов. энциклопедия (1972)
 18. Сорокин, М.Ф., Кочнова, З.А., Шодэ, Л.Г.: Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебное пособие. 267 (1989)
 19. Отто, М.: Современные методы аналитической химии. 416 (2008)
 20. Киселев, М.Р., Бардышев, И.И.: Структурная организация жидких низкомолекулярных эпоксидных олигомеров. Журнал физической химии. 81, 265–271 (2007)
 21. Гуль, В.Е.: Структура и прочность полимеров. 327 (1978)
 22. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. 208 (2008)
 23. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. 237 (2009)
 24. Сайфуллин, Р.С.: Неорганические композиционные материалы. 304 (1983)
 25. Зайцев, Ю.С., Кочергин, Ю.С., Пактер, М.К., Кучер, Р.В.: Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев Наукова думка. 200 (1990)

26. Мамуня, Є.П., Юрженко, М.В., Лебедев, Є.В.: та ін. Електроактивні полімерні матеріали. К. Альфа Реклама. 402 (2013)
27. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Акимов, А.В., Браило, Н.В., Зинченко, Д.А.: Термостойкость огнеупорных эпоксидных композитов с мелкозернистыми частицами. Механика композиционных материалов и конструкций. 23, 532–550 (2017)
28. 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.– 2014. Спец. вип. 341–346
29. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.М., Гришук, Б.Д., Барановский, В.С.: Исследование влияния 1, 4-бис (N, N-диметилдитиокарбамато) бензена на механические свойства эпоксидной матрицы. Пластические массы. 26–34 (2014)
30. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.М., Скирденко, В.О.: Исследование влияния 4, 4'-метиленис (4, 1-фенилен) бис (N, N-диэтилдитиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы. Пластические массы. 9–16 (2014)
31. Гаврилов, М.А.: Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства. 132 (2014)
32. Липатов, Ю.С.: Межфазные явления в полимерах. 260 (1980)
33. Липатов, Ю.С.: Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях. Физическая химия полимерных композиций.– К.: Наукова думка. 3–17 (1974)
34. 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. Mater. Sci. 49, 696–702 (2014)
35. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Яцюк, В.М.: Дослідження властивостей і структури нанокompозитних епоксидних матеріалів. Вісник Житомирського державного технологічного університету. Сер. Технічні

- науки. 8–19 (2013)
36. Buketov, A. V, Dolgov, N.A., Sapronov, A.A., Nigalatii, V.D., Babich, N. V: Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse diamond particles. *Strength Mater.* 49, 464–471 (2017)
 37. Бень, А.П., Сапронов, О.О., Букетова, Н.М., Лещенко, О.В.: Дослідження поведінки епоксидних нанокompозитів під впливом температури. Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті матеріали. 227 (2015)
 38. Špitalský, Z., Kromka, A., Matějka, L., Černoch, P., Kovářová, J., Kotek, J., Šlouf, M.: Effect of nanodiamond particles on properties of epoxy composites. *Adv. Compos. Lett.* 17, 29–34 (2008)
 39. Букетов, А.В., Сапронова, А.В., Лещенко, О.В., Букетова, Н.М., Стухляк, Д.П., Вухерер, Т.: Особливості впливу дисперсних добавок на властивості епоксидних захисних покриттів. In: Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті. Матеріали X-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. ХДМА. pp. 356–357 (2018)
 40. Еселев, А.Д., Бобылев, В.А.: Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол. *Клеи. Герметики. Технологии.* 4, (2005)
 41. Батраков, В.В.: Коррозия конструкционных материалов: Газы и неорганические кислоты: Справочник: В 2-х кн. 317 (1990)
 42. Букетов, А.В., Скирденко, В.О.: Вплив природи наповнювачів, що є відходами промислового виробництва, на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитних матеріалів. *Наукові нотатки.* 28–33 (2013)
 43. Сапронов, О.О., Букетова, Н.М.: Використання вторинних енергоресурсів для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. *Наукові нотатки.* 154–161 (2016)
 44. Букетова, Н.М.: Особливості впливу дисперсного конвертерного шламу на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії.* 153–162

- (2015)
45. Стухляк, П.Д., Добротвор, І.Г., Букетов, А.В., Сорівка, А.: Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження в епоксикомпозитах. Наукові нотатки. 375–379 (2011)
 46. П Стухляк, І Добротвор, А Букетов, А.С.: Дослідження впливу об'єму зовнішніх поверхневих шарів в епоксикомпозитних покриттях з дисперсними наповнювачами на залишкові напруження. Вісник Харківського Національного Технічного Університету сільського господарства імені Петра Василенка. 213–217 (2011)
 47. Добротвор, І.Г., Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Вербицький, О.І.: Дослідження кореляції механічних характеристик та протяжностей зовнішніх поверхневих шарів епоксикомпозитів що містять волокнистий дисперсний наповнювачі. Наукові нотатки зб. наук. праць. 130–133 (2009)
 48. Швед, Е.Н., Синельникова, М.А., Беспалько, Ю.Н., Олейник, Н.М., Карась, А.В., Колодина, Л.А., Затирка, А.Н.: Эпоксидные композиции "холодного" ангидридного отверждения на основе ЭД-20. Пластические массы. 8–10 (2011)
 49. Омельченко, С.И.: Эпоксидные смолы. Киев Гостехиздат УССР. 104 (1962)
 50. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Редько, О.І.: Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості: монографія. Тернопіль Крок. 165 (2011)
 51. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Алексенко, В.Л.: Епоксидні нанокompозити, (2015)
 52. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Панин, С.В., Марущак, П.О., Мороз, К.М., Полтаранин, М.А., Томаш, В., Корниенко, Л.А., Люкшин, Б.А.: Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении. Физическая мезомеханика. 17, 65–83 (2014)
 53. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Скирденко, В.О., Алексенко, В.Л.,

- Скирденко, О.І.: Епоксидні композити, модифіковані високочастотним імпульсним магнітним полем: монографія. Херсон ХДМА. 201 (2016)
54. Швед, Е Н, Серебряков И М, С.М.А.: Закономерности ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплексов трифторида бора с аминами. Вісник Донецького національного університету. Сер. А Природничі науки. 307–310 (2002)
55. Айрапетян, Л.Х.: Справочник по клеям. 304 (1980)
56. Ли, Х., Невилл, К.: Справочное руководство по эпоксидным смолам«. Энергия. 415 (1973)
57. Алентьев, А.Ю., Яблокова, М.Ю.: Связующие для полимерных композиционных материалов. Москва. 69 (2010)
58. Ананьин, С.В., Ананьева, Е.С., Маркин, В.Б.: Композиционные материалы. Часть 2: Учебное пособие. Барнаул, Изд-во АлтГТУ. 94 (2007)
59. Privalko, V.P., Lipatov, Y.S.: “Entanglement” concept and chain conformations in bulk amorphous polymers. Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys. 175, 641–654 (1974)
60. Митник, М., Мороз, К.М., Сартинська, Л.Л.: Теплофізичні властивості наноепоксикомпозитів із урахуванням вмісту наповнювачів. 73, 85–93 (2014)
61. Kochergin, Y.S., Kulik, T.A., Grigorenko, T.I.: Special-purpose epoxy adhesives. Polym. Sci. Ser. C. 49, 17–21 (2007)
62. Букетов, А В, Браїло М В, А.В.Л.: Епоксидні композити трибологічного призначення: монографія. 200 (2017)
63. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Сапронов, А.А.: Полимеркомпозитные защитные огнеупорные покрытия. Херсон ХГМА. 172 (2017)
64. Зиновьева, Е.Г., Ефимов, В.А., Кольцов, Н.И.: Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 триалкил (арил) фосфатными комплексами кислот Льюиса и триэтилентетраминном. Пластические массы. 22–24 (2011)

65. Чеботарева, Е.Г., Огрель, Л.Ю.: Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров. *Фундаментальные исследования*. 102–104 (2008)
66. Cerbu, C.: Mechanical characterization of the flax/epoxy composite material. *Procedia Technol.* 19, 268–275 (2015)
67. Fortelný, I.: Breakup and coalescence of dispersed droplets in compatibilized polymer blends. *J. Macromol. Sci. Part B.* 39, 67–78 (2000)
68. Ясний, П.В., Марущак, П.О., Панин, С.В., Любутин, П.С., Пилипенко, А.П., Бищак, Р.Т.: Стадийность деформирования и закономерности разрушения теплостойкой стали 25Х1М1Ф, поврежденной сеткой трещин термической усталости. *Физическая мезомеханика*. 14, 99–109 (2011)
69. Баурова, Н.И., Зорин, В.А.: Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин. 6–7 (2016)
70. Bussi, P., Ishida, H.: Dynamic mechanical properties of epoxy resin/epoxidized rubber blends: effect of phase separated rubber. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32, 647–657 (1994)
71. Еселев, А. Д., А.О.М.: Современные тенденции в производстве индустриальных ЛКМ. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 47–50 (2011)
72. Кольцова, Т.Я., Кербер, М.А., Акутин, М.С., Неверов, А.Н., Обьедков, М.Л.: Клеи повышенной прочности. *Пласт, массы*. 40–48 (1981)
73. Gu, J., Wu, G., Zhang, Q.: Preparation and damping properties of fly ash filled epoxy composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 452, 614–618 (2007)
74. Любин, Д., Геллер, А.Б., Кесслер, Г.Э., Кнебельман, А.М., Геллер, Б.Э.: *Справочник по композиционным материалам: Пер. с англ.: В 2-х кн.* 446 (1988)
75. Г В Мовсесян: *Справочник по клеям. Химия*. 504 (1980)
76. Асланов, Т.А., Мамедли, У.М., Ищенко, Н.Я., Бекташи, Н.Р., Гулиев, А.М.: Эпоксимиидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе. *Пластические массы*. 25–27 (2005)

77. Motamedi, M., Attar, M.M., Rostami, M.: Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin. *Prog. Org. Coatings*. 102, 178–185 (2017)
78. Крутов, В.И., Попов, В.В.: Основы научных исследований: Учеб. для техн. вузов. 400 (1989)
79. Будник, А.Ф., Юскаев, В.Б., Будник, О.А.: Неметалеві матеріали в сучасному суспільстві. 222 (2008)
80. Кандырин, Л.Б., Усольцев, Б.Е., Кожевников, В.С.: Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол. *Пластические массы*. 34–37 (2000)
81. 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*. 92–107 (2013)
82. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Зинченко, Д.А., Яцюк, В.Н.: Влияние микродисперсного карбоната серебра на свойства эпоксикомпозитов. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 21, 533–547 (2015)
83. Кейгл, Ч.: Клеевые соединения. 295 (1971)
84. Фрейдин, А.С.: Клеи и герметик. 135 (1978)
85. С А Сметанкін, В Д Нігалатій, О.В.Ш. та ін.: Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. *Вісник ХНТУ*. 203–218 (2015)
86. Гермашев, И.В., Дербишер, Е.В., Маркушевская, Е.А., Дербишер, В.Е.: Выбор ингредиентов полимерной композиции с использованием нечеткого анализа. *Пластические массы*. 27–30 (2019)
87. Николаев, А.Ф., Крыжановский, В.К.: Технология полимерных материалов. 544 (2008)
88. Лавров, Н.А., Киёмов, Ш.Н., Крыжановский, В.К.: Свойства

- наполненных эпоксидных полимеров. Пластические массы. 37–39 (2019)
89. Берлин, А.А.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. АА Берлина.–Москва СПб Профессия. 592 (2008)
 90. Кочнова, З.А., Жаворонок, Е.С., Чалых, А.Е.: Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М. Пэйнт-медиа. 200 (2006)
 91. Абрамов, В.В., Чалая, Н.М.: Основные источники образования пластмассовых отходов и организационно-технические аспекты их вторичного использования в России. Пластические массы. 66–69 (2019)
 92. Обзор. Всемирный банк. Мусорный вопрос. Газета “Полимерный бизнес.” (2018)
 93. Ткачева, Е.Н., Трифонова, О.М., Ахметов, И.Г.: Изучение свойств, состава и структуры полистиролов, стойких к растрескиванию под воздействием окружающей среды. Пластические массы. 9–12 (2019)
 94. Шолух, Н.Є.: Отримання емалей на основі вторинного полістиролу. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 33–36 (2014)
 95. Ла, М.Ф.: Вторичная переработка пластмасс./Под ред. ГЕ Заикова. СПб: Профессия. 2006. 398 с. La Mantia F. Recycl. Polym. Zaikov GE. SPB Professiya. 400 (2006)
 96. Корнеев, И.С.: Переработка отходов полимерных материалов и резинотехнических изделий в компоненты моторных топлив. 108 (2011)
 97. Овчинникова, Г.П., Абдуллаев, Р.А., Артеменко, С.Е.: Современные подходы к рециклингу вторичного полиэтилентерефталата. Пластические массы. 27–28 (2008)
 98. Мусафирова, Г.Я., Вербищук, Я.Я.: Клеи, шпатлевки, замазки на основе вторичного полистирола, отходов пенополистирола. Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухого. 43–48 (2010)
 99. Шаповалов, В.М., Тартаковский, З.Л.: Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов. Гомель ИММС НАН

- Беларуси. 262 (2003)
100. Носков, Д.В., Овчинникова, Г.П., Артеменко, С.Е.: Оценка пригодности к рециклингу вторичных полимеров. Пластические массы. 45–46 (2002)
 101. 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. 126–134 (2015)
 102. Берлин, А.А., Пахомова, Л.К.: Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов. Высокомолекулярные соединения. 32, 1347 (1990)
 103. Левиев, Л.В., Прокопчук, Н.Р.: Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости. Труды БГТУ. Серия 2 Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 134–138 (2015)
 104. Нган, Н.В., Костромина, Н.В., Осипчик, В.С., Кравченко, Т.П., Аристов, В.М.: Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе. Пластические массы. 3–6 (2019)
 105. Манин, В.Н., Громов, А.Н.: Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. М. Химия. 248 (1980)
 106. Гумаров, А.Х., Гарипов, Р.М., Колпакова, М.В., Стоянов, О.В.: Влияние типа отвердителей на процесс формирования покрытий на основе ХСПЭ. Вестник Казанского технологического университета. 81–85 (2011)
 107. Ayatollahi, M.R., Alishahi, E., Shadlou, S.: Mechanical behavior of nanodiamond/epoxy nanocomposites. *Int. J. Fract.* 170, 95–100 (2011)
 108. Герасименко, А.А.: Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2-х т. 784 (1987)
 109. Brailo, M., Buketov, A., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Kobelnik, O.: The investigation of tribological properties of epoxy-polyether composite materials for using in the friction units of means of Sea transport.

- Mater. Perform. Charact. 7, 275–299 (2018)
110. Buketov, A. V, Sapronov, A.A., Buketova, N.N., Brailo, M. V, Marushak, P.O., Panin, S. V, Amelin, M.Y.: Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C 60 particles. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. 9, 141–161 (2018)
 111. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., Sapronova, A.: Development of epoxy-polyester composite with improved thermophysical properties for restoration of details of sea and river transport. Adv. Mater. Sci. Eng. 2018, 6 (2018)
 112. Букетов, А.В., Красенький, В.М.: Вплив дисперсності наповнювача на адгезійну міцність та залишкові напруження в епоксикомпозитах. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 93–103 (2012)
 113. Богданова, Ю.Г.: Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М. Научно-образовательный центр по нанотехнологиям. 68 (2010)
 114. Дудчак, Т.В.: Теоретичні передумови дослідження адгезійної міцності полімерних композиційних покриттів. Проблеми трибології. 13–18 (2015)
 115. Берлин, А.А., Басин, В.Е.: Адгезия и прочность адгезионных соединений/МДНТП им. ФЭ Дзержинского. 22–29
 116. Зимон, А.Д.: Адгезия пленок и покрытий. 352 (1977)
 117. Берлин, А.А., Басин, В.Е.: Основы адгезии полимеров. 320 (1969)
 118. Букетов, А.В., Акімов, О.В., Браїло, М.В.: Дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, полімеризованої ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом. Вісник Херсонського національного технічного університету. 93–98 (2015)
 119. Борисюк, Я.С.: Технології переробки полімерних відходів. Вестник Томского государственного педагогического. 31–32 (2007)
 120. Буря, О.І.: Полімерні композити: одержання, властивості, застосування. Дніпропетровськ: Літограф. 383 (2010)

121. Гарифуллин, А.Р., Абдуллин, И.Ш., Ибрафиров, И.Х., Мингалиев, Р.Р., Скидченко, Е.А.: Повышение показателей адгезионных свойств композитов на основе углеродных волокон высокочастотным разрядом при пониженном давлении. Вестник Казанского технологического университета. 18, 169–170 (2015)
122. Ананьева, Е.С., Ананьин, С.В.: Влияние плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон на механизм разрушения углепластиков. Вестник российских университетов. Математика. 15, 1007–1010 (2010)
123. Будащ, Ю.О., Кучеренко, Є.В., Плаван, В.П., Фещенко, Я.В., Верейко, О.І.: Comparative analysis of dimensional characteristics of non-wood fibers of different nature. Bull. Kyiv Natl. Univ. Technol. Des. Tech. Sci. Ser. 118, 43–50 (2018)
124. Карякина, М.И.: Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. 272 (1988)
125. Сапронов, О.О., Рожков, О.С., Лещенко, О.В., Голотенко, О.С.: Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомполітів, наповнених нанотрубками. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. 197–202 (2014)
126. Buketov, A. V, Brailo, M. V, Yakushchenko, S. V, Sapronov, O.O., Smetankin, S.O.: The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. J. Mar. Eng. Technol. 1–6 (2018)
127. Браїло, М.В.: Дослідження ударної в'язкості епоксикомполітних матеріалів. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. 148–157 (2014)
128. Buketov, A.V., Kulinich, V.G., Smetankin, S.A., Yatsuk, V.M., Yakushchenko, S.V.: Processes of dynamic thermal destruction of composite epoxy materials as a function of 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane content. Compos. Mech. Comput. Appl. 11, 77–98 (2020).

- <https://doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031192>
129. Buketov, A. V, Saprnov, 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, 1–9 (2020)
 130. Günzler, H., Gremlich, H.-U.: IR spectroscopy. An introduction. (2002)
 131. Рабек, Я., Выгодский, Я.С.: Экспериментальные методы в химии полимеров: В 2-х ч. Ч. 1. Мир (1983)
 132. Chukanov, N. V, Chervonnyi, A.D.: Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer (2016)
 133. R M Silverstein, F X Webster, D J Kiemle, D.L.B.: Spectromic identification of organic compounds. Wiley. (2014)
 134. Зазимко, В.Г.: Оптимизация свойств строительных материалов. М. Транспорт. 103, 103 (1981)
 135. Пен, Р.З.: Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск: СибГТУ-Кларетианум. 246, 293 (2003)
 136. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Нигалатий, В.Д., Браило, Н.В., Мансур, А.-Д.А.А.: Применение методов математической статистики для оптимизации состава защитных покрытий. 17–27 (2017)
 137. Паненко, В.В.: Математические методы планирования эксперимента: сборник трудов. 250 (1981)
 138. Zhai, Y.-J., Wang, Z.-C., Huang, W., Huang, J.-J., Wang, Y.-Y., Zhao, Y.-Q.: Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 528, 7295–7300 (2011)
 139. Buketov A., Smetankin S., Saprnov A., Yurenin K., Kulinich' V., Kulinich A., Bezbakh O., N.R.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles. In: International conference : advanced materials and technologies. , Ninghai, China (2018)
 140. Nakamura, Y., Okabe, S., Iida, T.: Effects of particle shape, size and interfacial adhesion on the fracture strength of silica-filled epoxy resin. *Polym. Polym.*

- Compos. 7, 177–186 (1999)
141. 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). In: Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції „Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій “до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам’яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті). р. 32. ТНТУ (2018)
 142. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Амелин, М.Ю.: Влияние концентарции модификатора на адгезионные свойства эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. 276 (2018)
 143. Яновский, Ю.Г., Никитина, Е.А., Никитин, С.М., Карнет, Ю.Н.: Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы). Механика композиционных материалов и конструкций. 20, 34–57 (2014)
 144. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Кулинич, В.Г., Андрейчук, В.С., Степанчиков, Д.Н.: Влияние технологии формирования на адгезионные свойства модифицированной эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. In: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 174–178. , Николаев (2017)
 145. Букетов, А.В., Кулініч, В.Г., Сметанкін, С.О., Андрійчук, В.А., Алексенко, В.Л.: Влияние модификатора C13H12Cl2N2 на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. 69–74 (2017)
 146. Сметанкин, С.А., Кулинич, В.Г., Андрейчук, В.С.: Влияние модификатора C13H12Cl2N2 на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Міжнародна науково-технічна конференція. 129–130 (2017)
 147. Бартнев, Г.М., Зуев, Ю.С.: Прочность и разрушение высокоэластических материалов. Химия. Ленингр. отд-ние (1964)

148. Кулініч, В.Г.: Адгезійні властивості модифікованої 4, 4-діамінодифенілметаном епоксидної матриці. Наукові нотатки. 118–123 (2019)
149. Букетов, А.В., Кулініч, В.Г., Сметанкін, С.А., Букетова, Н.М., Яцюк, В.М.: Вплив модифікаторів C13H12CL2N2 ТА C13H14N2 на механічні властивості епоксидної матриці. Наукові нотатки. 37–45 (2019)
150. Букетов, А.В., Кулинич, В.Г., Сметанкин, С.А., Андрейчук, В.С.: Влияние модификатора C13H12Cl2N2 на физико-механические свойства эпоксидной матрицы. Суднова енергетика стан та проблеми Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. 171–174 (2017)
151. Букетов, А., Кулинич, В., Антонио, Б.: Физико-механические свойства модифицированной 4,4-диаминодифенилметаном эпоксидной матрицы. In: «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики». pp. 178–179. , Караганда, Россия (2019)
152. Барашков, Н.Н.: Полимерные композиты: получение, свойства, применение. 128 (1984)
153. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М., Амелін, М.Ю.: Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епокси-поліефірного матриці модифікованої метилендіфенілдіізоціанатом. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції „Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій “до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам’яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті). 31 (2018)
154. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Амелин, М.Ю., Кулинич, В.Г., Маляренко, О.Д.: Влияние концентрации модификатора на адгезионные свойства эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» тези доп. 276–277 (2018)
155. Букетов А.В., Сметанкин С.А., Сапронов А.А., Юренин К.Ю., Кулинич В.Г., Кулинич А.Г., Безбах О.Н., Н.Р.Ю.: Букетов А.В. Исследование

- теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонбис(4,1-фенилен)бис(п,п – диэтилдитиокарбаматом). In: «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»: тези доп. (ХНТУ) [Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції]. pp. 96, 97. , Херсон (2018)
156. Doyle, C.D.: Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. *Anal. Chem.* 33, 77–79 (1961)
 157. Broido, A.: A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 7, 1761–1773 (1969)
 158. Ma, S., Hill, J.O., Heng, S.: A thermal analysis study of the pyrolysis of Victorian brown coal. *J. Therm. Anal.* 35, 977–988 (1989)
 159. Фока, А.А.: Судовой механик: справочник в 3 т. Т. 1. 1031 (2008)
 160. Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Zinchenko, D., Yatsyuk, V., Panin, S.: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport.* 31, 333–342 (2016)
 161. 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, 1–11 (2020). <https://doi.org/10.4271/05-13-01-0006>
 162. 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.* 11, 1–12 (2020). <https://doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906>
 163. Barkia, H., Belkbir, L., Jayaweera, S.: Kinetic studies of oxidation of residual carbon from moroccan oil shale kerogens. *J. Therm. Anal. Calorim.* 86, 121–

- 123 (2006)
164. Ferapontov, Y.A., Putin, S.B., Ferapontova, L.L., Putin, P.Y.: A study of kinetics of topochemical processes in nonisothermal mode by derivatographic method. *Vestn. TSTU*. 15, 207–212 (2009)
 165. Зацепин, А.Ф., Фотиев, А.А., Дмитриев, И.А.: Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным. *Журнал неорганической химии*. 18, 288 (1973)
 166. 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)
 167. Wilrich, P.-T.: Critical values of Mandel's h and k, the Grubbs and the Cochran test statistic. *AStA Adv. Stat. Anal.* 97, 1–10 (2013)
 168. Buketov, A. V, Brailo, M. V, Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S. V: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. (2018)
 169. 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)
 170. Ramsey, P.H.: Exact type 1 error rates for robustness of student's t test with unequal variances. *J. Educ. Stat.* 5, 337–349 (1980)
 171. Brailo, M. V, Buketov, A. V, Yakushchenko, S. V, Saponov, 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. (2018)
 172. Buketov, A. V., Bezbakh, O.M., Buketova, N.M., Ivchenko, T.I., Zhytnyk, D.V., Klevtsov, K.M.: Corrosion resistance of epoxy composite coatings for the transport industry in aggressive environments. *J. Hydrocarb. POWER Eng.* 7, 26–30 (2020)

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Директор
 ПП «Інтелектуальні морські
 технології»
 Т.В. Батрак
 25. серпня 2020 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор з науково-педагогічної
 роботи Херсонської державної
 морської академії
 А.П. Бень
 31. серпня 2020 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що за спільної участі з підприємством «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв, Україна) співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування та нанесення модифікованих епоксокомпозитних матеріалів, наповнених полістиролом «Оазис», для ремонту і підвищення надійності засобів транспорту.

Склад композитного матеріалу КМ1:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- модифікатор 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан;
- наповнювач полістирол «Оазис».

Склад композитного матеріалу КМ2:


- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- модифікатор 4,4-діамінодифенілметан;
- наповнювач полістирол «Оазис»;

У результаті випробувань розроблених композитних матеріалів встановлено підвищення фізико-механічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,3 рази. Досягнуто значної економічної ефективності при використанні матеріалів на основі епоксидних композитів за рахунок підвищення корозійної стійкості.

Від ПП «Інтелектуальні морські технології»
 Т.В. Батрак



Від Херсонської державної морської академії
 А.В. Букетов
 В.Г. Кулініч



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії



Андрій БЕНЬ

«12» серпня 2021 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Кулініча В'ячеслава Геннадійовича наведені у його дисертаційній роботі, впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів», яка викладається для аспірантів II року, денної і заочної форми навчання на кафедрі транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії. Зокрема, технологічний процес формування епоксидних композитів наповнених дисперсними наповнювачами з використанням ультразвукового диспергування використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам 2 року, денної і заочної форми навчання отримати необхідні знання, вміння і навички при розробленні нових модифікованих полімерних матеріалів і покриттів на їх основі функціонального призначення.

Декан факультету суднової енергетики

к.т.н., доцент

Олександр АКІМОВ

Заступник завідувача кафедри транспортних

технологій та механічної інженерії,

д.т.н., професор

Олександр САПРОНОВ

Додаток Б

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Кулініч В.Г.** Адгезійні та фізико-механічні властивості наповнених полістиролом «Оазис» полімерних композитних матеріалів для транспортної техніки. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №2 (23) с. 80-91, (2020) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень, аналізу отриманих даних).
2. Житник Д.В., Гусєв В.М., Букетов А.В., **Кулініч В.Г.**, Яцюк В.М. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №1 (24) с. 69-80, (2021) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).
3. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.О., Андрійчук, В.А., Алексєнко, В.Л.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. с. 69–74, (2017) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).
4. **Кулініч, В.Г.**: Адгезійні властивості модифікованої 4,4- діамінодифенілметаном епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 118–123, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).
5. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.А., Букетова, Н.М., Яцюк, В.М.: Вплив модифікаторів $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ та $C_{13}H_{14}N_2$ на механічні властивості епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 37–45, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. 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.* **11**, с. 113-127, (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

2. Saprionov, O., Buketov, A., Saprionova, 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 с. 81-91 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (https://doi.org/10.4271/05-13-01-0006)*. (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів)

3. Buketov, A.V., **Kulinich, V.G.**, Smetankin, S.A., Yatsuk, V.M., Yakushchenko, S.V.: Processes of dynamic thermal destruction of composite epoxy materials as a function of 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane content. *Compos. Mech. Comput. Appl.* **11**, с. 77-98 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

Патенти на корисну модель

1. Пристрій для випробування конструкційних матеріалів на розтяг: 141344 Україна : МПК G01N 3/08 (2006.01) G01N 3/10 (2006.01) G01N 3/32 (2006.01). № и 2019 07669 ; заявл. 08.07.2019 ; опубл. 10.04.2020, Бюл.№ 7.

(Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

2. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146776 Україна : МПК С09D 163/00. № u 2020 06157 ; заявл. 23.09.2020 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

3. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками : пат. 146929 Україна : МПК (2006): С08L 63/00. № u 2020 06158 ; заявл. 31.03.2021 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

4. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146930 Україна : МПК С08L 63/00. № u2020 06159 ; заявл. 17.03.2021 ; опубл. 31.03.2021, бюл. № 13/2021. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

5. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147125 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06818 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 14.04.2021, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

6. Спосіб виконання модифікованого епоксидного композитного покриття з наповнювачем : пат. 147384 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06819 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 05.05.2021, бюл. № 18. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

7. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147224 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 07236 ; заявл. 12.11.2021 ; опубл. 21.04.2021, бюл. № 16. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

8. Спосіб отримання модифікованого епоксидного в'язучого з підвищеною адгезійною міцністю : пат. 147537 Україна : МПК (2006) C08L 63/00. № u 2020 07235; заявл. 12.11.2020 ; опубл. 19.05.2021, бюл. № 20. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

9. Спосіб виконання композиції з підвищеними теплофізичними і фізико-механічними характеристиками : пат. 148025 Україна : МПК (2021.01) C08L 63/00 C09D 163/00 C09D 4/00. № u 2020 06820; заявл. 23.10.2020 ; опубл. 30.06.2021, бюл. № 26. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

Тези наукових доповідей:

1. Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. ТМІЕТ – 2017, с. 129–130, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

2. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Сметанкин, С., Андрейчук, В.: Влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на физико-механические свойства эпоксидной матрицы. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 171–174, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

3. Букетов, А., Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В., Степанчиков, Д.: Влияние технологии формирования на адгезионные свойства модифицированной эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 174–178. , Николаев (2017). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

4. Букетов, А., Сметанкин, С., Амелин, М., **Кулинич, В.**, Маляренко, О.: Влияние концентрации модификатора на адгезионные свойства

эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» с. 276–277 (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

5. Buketov A., Smetankin S., Sapronov A., Yurenin K, **Kulinich V.**, Kulinich A., Bezbakh O., Negrutza R.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles. In: International conference : advanced materials and technologies., Ninghai, China (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

6. Букетов А., Сметанкин С., Сапронов А., Юренин К., **Кулинич В.**, Кулинич А., Безбах О., Негруца Р., Букетов А.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонбис(4,1-фенилен)бис(п,п – диэтилдитиокарбаматом). «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»: тези доп. (ХНТУ) [Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції], с. 96-97, Херсон (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту)

7. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Антонио, Б.: Физико-механические свойства модифицированной 4,4-диаминодифенилметаном эпоксидной матрицы. «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики». Караганда, Казахстан, с. 178-179 (2019). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень).

8. Алексенко, В., Букетов А., **Кулініч, В.**, Сметанкін, С., Соценко, В., Юренин, К.: Вплив бетону на роботу розтягнутої арматури при загальному згині композитного дока. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 50-51 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень)

9. **Кулініч, В.**, Селіфонова В.: Вплив 4,4-діамінодифенілметану на теплофізичні властивості епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх

технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 77-78 (2020). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень)

10. **Кулініч, В.**: Теплофізичні властивості модифікованої 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметаном епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу», Херсон с. 300-301 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

Монографія:

1. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Юренін К.Ю., **Кулініч В.Г.**, Якущенко С.В., Яцюк В.М.: Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів. Монографія. Херсон, ХДМА (2021). С. 126 (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).