

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

СМЕТАНКІН СЕРГІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ

УДК 667.64:678.026

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**РОЗРОБКА БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕПОКСИДНИХ  
НАНОКОМПОЗИТІВ З ПОЛПШЕНИМИ ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ  
ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ**

132 – матеріалознавство

13 – механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

\_\_\_\_\_ С.О. Сметанкін

Науковий керівник

Букетов Андрій Вікторович, доктор  
технічних наук, професор

Херсон – 2020

## АНОТАЦІЯ

Сметанкін С.О. «Розробка багатофункціональних епоксидних нанокомпозитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – матеріалознавство. – Херсонська державна морська академія, Міністерство освіти і науки України, Херсон, 2020.

У дисертації вирішена науково-технічна задача, яка полягає у збільшенні ресурсу роботи технологічного устаткування за рахунок використання розроблених багатофункціональних епоксидних нанокомпозитів з поліпшеними діелектричними властивостями, а також у встановленні закономірностей взаємозв'язку фізико-механічних та теплофізичних властивостей зі структурою матеріалів, яку регулюють прогнозованим введенням у зв'язувач модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) та нанодисперсної сажі CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G за оптимального вмісту.

Актуальність даного напрямку досліджень зумовлена тим, що на сьогодні особливу увагу приділяють вивченню наноструктурних полімерних матеріалів, як найбільш перспективних багатофункціональних композитів. Причиною цьому слугує те, що при переході від мікро- до нанорозмірних часток композитні матеріали набувають нових характеристик, які не досяжні при використанні мікрочасток. Тому, введення нанодисперсних наповнювачів разом із модифікаторами дозволяє ефективно та спрямовано формувати функціональні полімерні композити з наперед заданими фізико-механічними, теплофізичними й діелектричними властивостями. Виходячи з цього, розроблення модифікованих епоксидних композитів шляхом введення нанодисперсного наповнювача обраної фізико-хімічної природи обумовлене актуальністю їх застосування. При цьому, використання таких матеріалів

передбачає збільшення ресурсу роботи деталей та механізмів засобів транспорту, що дозволяє знизити затрати на їх виготовлення та ремонт.

Мета дисертаційної роботи – встановити основні закономірності формування модифікованих і наповнених нанодисперсним технічним вуглецем (сажею) епоксидних багатофункціональних композитів з підвищеними експлуатаційними та діелектричними властивостями та видати рекомендації щодо створення на їх основі покриттів для захисту деталей транспортних засобів.

У вступі показано сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність вибору теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, наведено наукову новизну й практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі розглянуто та наведено необхідні експлуатаційні й технологічні характеристики, якими мають відзначатися полімерні зв'язувачі (матриця), що використовують при виготовленні захисних покриттів багатофункціонального призначення. Проведено аналіз існуючих полімерних матриць різної природи та складу. При цьому встановлено, що раціональним при формуванні багатофункціональних покриттів з поліпшеними діелектричними властивостями є використання реактопластичного зв'язувача на основі епоксидно-діанової смоли ЕД - 20 та твердника ПЕПА. Такий вибір компонентів для олігомерного зв'язувача обумовлений унікальними їх характеристиками, відносно незначною вартістю сировини і розвиненою базою в межах України. Проаналізовано основні напрямки підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів шляхом хімічної, фізичної та фізико-хімічної модифікації епоксидного зв'язувача, що дозволяє суттєво впливати на структуру композитів та змінювати їх властивості. Обґрунтовано вибір модифікатора та нанонаповнювача для формування композитних матеріалів з поліпшеними діелектричними властивостями.

У другому розділі описано характеристики компонентів зв'язувача, модифікатора та наповнювача. Наведені загальноприйняті методи

дослідження адгезійних, фізико-механічних (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування), реологічних (середня динамічна в'язкість, уявна енергія активації в'язкої течії, початок гелеутворення) та електрофізичних (електропровідність при змінному та постійному струмі, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат) властивостей композитів. Додатково наведено сучасні методики дослідження структури епоксидних композитів (оптична, електронна мікроскопія, ДТА і ТГА-аналіз).

Третій розділ присвячений питанням оптимізації вмісту модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) у епоксидному зв'язувачі для поліпшення його адгезійних та когезійних властивостей. За результатами адгезійних досліджень матеріалів встановлено, що при однаковому вмісті модифікатора ( $q = 0,1$  мас.ч.) кращими властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівнянні з матрицею, отриманою механічним поєднанням інгредієнтів. Встановлено вплив модифікатора на адгезійні властивості зв'язувача до різних поверхонь металів. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 оптимальний вміст модифікатора становить  $q = 1,50 \dots 1,75$  мас.ч. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 51,3 \dots 55,5$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 52,7 \dots 54,1$  МПа. Для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до сталеві основи марки Ст 3 необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. При цьому формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна

міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 41,9$  МПа, адгезійна міцність при зсуві (основа – сталь марки Ст 3) –  $\tau = 8,6$  МПа. Додатково встановлено, що при вмісті модифікатора в кількості  $q = 1,5$  мас.ч. суттєво підвищуються фізико-механічні властивості композитів. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні  $\sigma_{зг} = 65$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 3,4$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 11,4$  кДж/м<sup>2</sup>. Методом ДТА та ТГА аналізу встановлено температурні діапазони, при яких відбуваються структурні перетворення, що безпосередньо впливають на теплофізичні властивості розроблених матеріалів.

У четвертому розділі розглянуто особливості впливу технічного вуглецю (нанодисперсної пігментної сажі) CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G з дисперсністю  $24 \pm 2$  нм на реологічні, фізико-механічні, тепло- та діелектричні властивості розроблених композитів. Проаналізовано вплив механічного та гідродинамічного суміщення олігомеру ЕД - 20 з наповнювачем у вигляді нанодисперсної сажі на властивості створених матеріалів. Доведено, що оптимальний вміст часток наносажі ( $q = 1$  мас.ч.) в епоксидному зв'язувачі приводить до значного підвищення ударної в'язкості, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження зразків. Максимальне значення навантаження в момент першої стадії руйнування становить  $P' = 1,01$  кН, на другій –  $P'' = 1,83$  кН. Показано, що час поширення тріщин як на першій, так і на другій стадії зменшується відносно матриці на  $\Delta\tau' = 0,019$  і  $\Delta\tau'' = 0,030$  мс відповідно. Паралельно для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації –  $l' = 0,32$  й  $l'' = 0,96$  мм, що в сукупності свідчить про збільшення міцності при ударі розроблених композитів.

На основі експериментальних досліджень теплофізичних властивостей вивчено поведінку сажонаповнених композитів в умовах теплового впливу. Встановлено, що добавка у вигляді нанодисперсної сажі в кількості

$q = 1 \dots 5$  мас.ч істотно збільшує теплостійкість щодо матриці від  $T = 341$  К до  $T = 348 \dots 350$  К.

Встановлено, що частота електричного поля та кількість наповнювача суттєво впливають на електрофізичні властивості досліджуваних систем. Доведено, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі електропровідність експоненційно зростає, при цьому спостерігається перколяційний перехід, а це свідчить про утворення частками наповнювача електропровідної сітки у матриці. При цьому поріг перколяції становить  $\varphi_c = 6,9$  мас.ч. Вивчено особливості діелектричної проникності матеріалів. Показано, що діелектрична проникність композитів майже не змінюється у частотному діапазоні  $10^2$ - $10^5$  Гц, що пов'язано зі структурними особливостями часток, які забезпечують існування мінімального градієнту діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем.

У п'ятому розділі за допомогою математичного планування експерименту оптимізовано склад модифікованих сажонаповнених композитних матеріалів. Наведено результати дослідження фізико-механічних та електрофізичних властивостей отриманих композитів. Це дозволило розробити п'ять варіантів захисних покриттів для їх практичного впровадження. З урахуванням їх експлуатаційних характеристик здійснено практичне впровадження розроблених матеріалів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів.

Нові композити і технологію їх формування впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу, що забезпечило підвищення корозійної і гідроабразивної стійкості деталей технологічного устаткування у 1,9...2,4 разів та зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.

**Ключові слова:** багатофункціональне захисне покриття, модифікована матриця, модифікатор, нанодисперсна сажа, адгезія, фізико-механічні, реологічні, діелектричні властивості, технологія.

### ABSTRACT

Smetankin S. O. «The development of multifunctional epoxy nanocomposites with improved dielectric properties for improvement of the transportation vehicles' performance». – Qualifying scientific work as manuscript.

The dissertation for the degree of Ph. Dissertation on a speciality 132 – materials science. – Kherson State Maritime Academy, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2020.

The dissertation solves the scientific and technical problem, which consist in increasing of the technological equipment's durability through usage of developed multifunctional epoxy nanocomposites with improved dielectric properties, as well as in establishing patterns of physical mechanical and thermophysical properties' relationship with the structure of materials, which is regulated by the predicted adding into the binder of the modifier 4,4-sulfonylbis (4,1-phenylene) bis (N, N-diethyldithiocarbamate) and nanodispersed soot CARBON BLACK PowCarbon's 2419G brand at the optimal content.

The relevance of current researched area is derived to the fact that nowadays special attention is paid to the research of nanostructured polymeric materials as the most prospective multifunctional composites. The reason regarding mentioned relevance consists in the following: during transition from micro to nanosized particles, composite materials acquire new characteristics that are not achievable when usage of microparticles. Therefore, the introduction of nanodisperse fillers together with modifiers allows efficient and targeted formation of functional polymer composites with predetermined physical-mechanical, thermophysical and dielectric properties. Based on this, the development of modified epoxy composites by introduction of a nanodisperse filler with the selected physical chemical nature is derived to the relevance of their usage. In such case, the usage of these materials

involves increasing the service life of the vehicles' parts and mechanisms, which reduces the cost of their manufacture and repair.

The purpose of the dissertation is an establishment of the main regularities for formation of modified and filled with nanodispersed carbon black (soot) epoxy multifunctional composites with high operational and dielectric properties and to issue recommendations for creating coatings based on them for protection of the transportation vehicle's parts.

The introduction shows the current state of the problem, substantiates the relevance of the dissertation's topic's choice, formulates the purpose and objectives of research, presents the scientific novelty and practical significance of the results.

The first section discusses and presents the necessary operational and technological characteristics, which should be differed by polymer binders (matrix), which, therefore, are used in the manufacture of protective coatings for multifunctional purposes. The analysis of existing polymer matrixes with different nature and composition is carried out. It was found that it is rational to use the reactoplastic binder, based on epoxy-diane resin ED-20 and PEPA hardener for the formation of multifunctional coatings with improved dielectric properties. That choice of components for the oligomeric binder is derived by their unique characteristics, relatively low cost of raw materials and a developed base within Ukraine. It was performed the main directions' analyzing of the materials performance's improvement by chemical, physical and physical chemical modification of the epoxy binder, which allows to make the significant influence on the structure of composites and alter their properties. The choice of modifier and nanofiller for the formation of composite materials with improved dielectric properties is substantiated.

The second section describes the components' characteristics of the binder, modifier, and filler. The following generally accepted methods of the composites' properties research are accompanied: the research of adhesive, physical mechanical (destructive stresses at bending, modulus of elasticity at bending, shock viscosity,



residual stresses), thermal physical (thermal coefficient of linear expansion, heat resistance, glass transition temperature), rheological (average dynamic viscosity, activation energy of viscous flow, the beginning of jelling) and electrophysical (electrical conductivity at alternating and direct current, dielectric constant, the loss tangent of a dielectric). In addition, modern methods of the epoxy composites' structure's studying (optical, electron microscopy, DTA and TGA analysis) are presented.

The third section is dedicated for optimizing the content of the modifier 4,4-sulfonylbis(4,1 - phenylene)bis(N,N-diethyldithiocarbamate) in the epoxy binder to improve its adhesion and cohesion properties. In accordance with the results of the materials 'adhesion research, it was found that with the same content of modifier ( $q = 0,1$  wt.%) the best properties has the matrix, formed by hydrodynamic combination of components by ultrasonic treatment, as compared with the matrix obtained by mechanical combination of ingredients. The effect of the modifier on the binder's adhesive properties to different metal surfaces has been established. It was proved that for the formation of a matrix with improved adhesion properties to the base of aluminum alloys brand D16 and brand AMg5, the optimal content of the modifier is  $q = 1,50...1,75$  wt.%. The developed material is excreted by the following properties: adhesive strength at shear of a matrix from a basis from an aluminum alloy of the D16 brand is  $\sigma_a = 51,3...55,5$  MPa, adhesive strength at shear of a matrix from a basis from an aluminum alloy of the AMg5 brand -  $\sigma_a = 52,7...54,1$  MPa. For the formation of a matrix with improved adhesion properties to the steel base grade St3 it is necessary to add into the epoxy oligomer ED-20 (100 wt.h.) the modifier in the amount of  $q = 1,50$  wt.%. In this case, the material is formed with the following properties: adhesive strength at the shear of the matrix from the base of steel grade St3 -  $\sigma_a = 41,9$  MPa, adhesive strength at shear (base - steel grade St3) -  $\tau = 8,6$  MPa. Additionally, it was found that when the content of the modifier in the amount is  $q = 1,5$  wt.h. significantly increases the physical and mechanical properties of composites. In this case, a material with the following properties is formed: destructive bending stresses  $\sigma_{bn} = 65$  MPa,

modulus of elasticity –  $E = 3,4$  GPa, impact toughness –  $W = 11,4$  kJ/m<sup>2</sup>. The temperature ranges at which structural transformations occur that directly affect the thermophysical properties of the developed materials are established by the method of DTA and TGA analysis.

The fourth section considers the features of the soot (nanodispersed pigment carbon black) CARBON BLACK brand PowCarbon 2419G with a dispersion of  $24 \pm 2$  nm influence on the rheological, physical mechanical, thermal and dielectric properties of the developed composites. The influence of mechanical and hydrodynamic combination of oligomer ED-20 with filler in the form of nanodispersed carbon black on the properties of the created materials is analyzed. It was proved that the optimal content of nanosoot particles ( $q = 1$  wt.%) in the epoxy binder leads to a significant increase in impact strength, both in the first and in the second stage of the samples' impact load. The maximum value of the load at the time of the first stage of failure is  $P' = 1,01$  kN, the second –  $P'' = 1,83$  kN. It is shown, that the crack propagation time in both the first and the second stage decreases relatively to the matrix by  $\Delta\tau' = 0,019$  and  $\Delta\tau'' = 0,030$  ms, respectively. In parallel, the maximum values of critical deformation are set for such materials –  $l' = 0,32$  and  $l'' = 0,96$  mm, which together indicates an increasing of the impact strength for the developed composites.

Basing on the experimental researches of thermophysical properties, the behavior of soot-filled composites in the conditions of thermal influence was studied. It was established that the additive in the form of nanodispersed carbon black in the amount of  $q = 1 \dots 5$  wt.% significantly increases the heat resistance to the matrix from  $T = 341$  K to  $T = 348 \dots 350$  K.

It was established that the frequency of the electric field and the amount of filler significantly affect the electrophysical properties of the studied systems. It is proved that with increasing filler's content in the system, the electrical conductivity increases exponentially, and a percolation transition is observed, which indicates the formation of electrically conductive mesh particles in the matrix. In this case, the percolation threshold is  $\varphi_c = 6,9$  wt.%. The peculiarities of

dielectric constant of materials were researched. It was shown that the dielectric constant of composites does not change in the frequency range 102-105 Hz, which is due to the structural features of the particles, which ensure the existence of a minimum gradient of dielectric constant between the matrix and the filler.

In the fifth section, the composition of modified soot-filled composite materials is optimized by usage of the experiments' mathematical. The research's results of physical mechanical and electrophysical properties of the received composites are given. This allowed to develop the five variants of protective coatings for their practical implementation. With account of their operational characteristics, the practical implementation of the developed materials to increase the service life of vehicles was carried out.

New composites and technology of their formation were introduced on the ship «Triumph IV» of the shipowner company «Avrey Commerce Ltd» (Seychelles) during its repair LLC «Sigran» on the territory of Kherson shipbuilding shipyard, which increased corrosion and hydroabrasive resistance of technological equipment in 1,9...2,4 times and reducing the frequency of restoration of defective parts by 1,3...1,6 times.

**Key words:** multifunctional protective coating, modified matrix, modifier, nanodispersed carbon soot, adhesion, physico-mechanical, rheological, dielectric properties, technology.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д., Шарко, О.В., Наговський, Д.А., Скирденко, О.І.: Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності і експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. Вісник ХНТУ. **4** (55), 203–208 (2015). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів та участь у проведенні експериментальних досліджень адгезійних властивостей й залишкових напружень).
2. Букетов, А.В., **Сметанкін, С.О.**, Юренін, К.Ю., Алексенко, В.Л.: Автоматизований модульний дилатометр з вертикальним розташуванням камер. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. **1**, 127–133 (2016). (Внесок дисертанта: участь у проектуванні, формуванні матеріалів та виготовленні установки).
3. Букетов, А.В., Зінченко, Д.О., **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д.: Дослідження поведінки антифрикційних епоксикомпозитів при зростанні температури. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. **1**, 69–81 (2016). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень трибологічних властивостей).
4. **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д., Букетов, А.В., Шарко, О.В., Скирденко, О.І., Баглюк, Г.А.: Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортних систем. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. **1** (14), 252–261 (2016). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей та структури композиту).
5. Букетов, А.В., Нігалатій, В.Д., **Сметанкін, С.О.**, Зінченко, Д.О.: Використання модифікатора бензен-1, 3-діаміну для поліпшення теплофізичних властивостей епоксидного композиту. Наукові нотатки. **56**,

18–27 (2016) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень тепло-фізичних властивостей та участь в обговоренні отриманих результатів).

6. Buketov, A.V, Zinchenko D.A., **Smetankin S.O.**: Temperature impact upon structural and thermal physical properties of epoxy composites modified with 4, 4-sulfonil bis (4, 1-phenylene) bis (n, n-diethyldithiocarbamate). *J. Hydrocarb. POWER Eng.* **3, 2**, 52–64 (2016). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).

7. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., **Сметанкін, С.О.**, Акімов, А.: Дослідження впливу парааміноазобензолу на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту. Вісник Національного технічного університету ХП. Серія Механіко-технологічні системи та комплекси. **50** (1222), 42–46 (2016). (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень адгезійних властивостей)

8. Алексенко, В.Л., Шарко, А.А., Юренін, К.Ю., **Сметанкін, С.О.**, Степанчиков, Д.М.: Влияние степени деформации на параметры сигналов акустической эмиссии стали СТЗсп. Наукові нотатки. **60**, 8–21 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).

9. Букетов, А.В., Кулініч, В.Г., **Сметанкін, С.О.**, Андрійчук, В.А., Алексенко, В.Л.: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. **60**, 69–74 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обговорення одержаних результатів).

10. Алексенко, В.Л., Шарко, А.А., **Сметанкин, С.А.**, Степанчиков, Д.М., Юренин, К.Ю.: Обнаружение акустико-эмиссионных эффектов при повторном нагружении образцов из стали СТЗсп. Техническая диагностика и неразрушающий контроль. **4**, 25–31 (2017). (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обговорення одержаних результатів).

11. Букетов, А.В., Кулініч, А.Г., Гусев, В.М., **Сметанкін, С.О.**, Яцюк, В.М.: Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів. Вісник Херсонського національного технічного університету. **2 (65)**, 19–26 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей модифікованого композиту та обговорення одержаних результатів).

12. **Сметанкін, С.О.**, Стухляк, Д.П., Яцюк, В.М., Барановський, В.С.: Теплофізичні властивості модифікованих 2, 4-діамінотолуеном епоксидних матриць. Вісник Херсонського національного технічного університету. **2 (65)**, 41–55 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обробка результатів експерименту)

13. Букетов, А.В., Кулініч, А.Г., Гусев, В.М., **Сметанкін, С.О.**, Яцюк, В.М.: Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів. Наукові нотатки. **63**, 34–39 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.

14. 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. **66**, 37–45 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та аналізу результатів досліджень, щодо впливу модифікатора на механічні властивості матеріалів).

*Статті у наукових фахових виданнях України,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

1. Buketov, A.V., **Smetankin, S.A.**, Akimov, A.V., Kulinich, A.G.: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* **26 (2)**, 403–411 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science* (<https://doi.org/10.15407/fm26.02.403>) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка

результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованих композитів).

*Статті у наукових виданнях інших держав,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

1. Buketov, A.V., Zinchenko, D.O., **Smetankin, S.O.**: Nanomodified dispersed particles- and synthetic fibers-filled epoxy composite materials for the metal- polymer tribosystems of transport vehicles. *Nanomechanics Sci. Technol. An Int. J.* **8**, 41–54 (2017). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v8.i1.40)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень трибологічних властивостей композитів)
2. Zinchenko, D.O., **Smetankin, S.O.**: Nanomodified epoxy composite materials for metal–polymer tribosystems of transport vehicles. *Nanosci. Technol. An Int. J.* **9**, 9–17 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018025426)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень трибологічних властивостей композитів)
3. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Saprnov, 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). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1080/20464177.2018.1530171)* (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження ударних навантажень на властивості композитів).
4. Akimov, A.V., Buketov, A.V., Saprnov, A.A., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., **Smetankin, S.A.**: Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **10**, 117–134 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026*

989) (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження тепло-фізичних властивостей композитів).

5. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., **Smetankin, S.**, Kulinich, A., Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. SAE Int. J. Mater. Manuf. 13, 05-13-01–0006 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

6. Buketov, A. V., Kulinich, V.G., **Smetankin, S.A.**, Yatsyuk, 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. An Int. J. **11**, 77–98 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031230)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту, обробки результатів та обговоренні результатів досліджень)

7. Buketov, A. V., Kulinich, A.G., Akimov, A. V., **Smetankin, S.A.**, Gusev, V.N., Levkivskyi, R.N.: Research of activation energy of thermal breakdown of polymer composites modified by 4-aminobenzoic acid. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. **11**, 99–112 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.20)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту, обробки результатів та обговоренні результатів досліджень)

8. Buketov, A., **Smetankin, S.**, Lysenkov, E., Yurenin, K., Akimov, O., Yakushchenko, S., Lysenkova, I.: Electrophysical Properties of Epoxy Composite Materials Filled with Carbon Black Nanopowder. Adv. Mater. Sci. Eng. 2020, 1–7 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1155/2020/6361485)* (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження електрофізичних властивостей композитів наповнених нанодисперсною сажею).



*Патенти*

1. Корозійнотривке епоксидне покриття: пат. 127445 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00. №u201803745; заявл. 06.04.2018; опубл. 25.07.2018, бюл. № 14. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
2. Епоксидний композит з нанодисперсним наповнювачем: пат. 128830 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № u201803754; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
3. Епоксидне покриття із підвищеною когезійною міцністю: пат. 129620 Україна, МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00; № u 201803764 заявл. 06.04.2018; опубл. 12.11.2018, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
4. Модифікований епоксидний композит: пат. 128827 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00; №a201803716; заявл. 06.04.2018; опубл. 10.10.2018, бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
5. Спосіб визначення модуля поздовжньої пружності зразків матеріалів та готових виробів: пат. 130254 Україна, МПК (2018.01) G01N 3/00, G01N 3/42 (2006.01). №u201807099; заявл. 23.06.2018; опубл. 26.11.2018, бюл. № 22. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
6. Епоксидний композит із підвищеною пружністю: пат. 136153 Україна, МПК (2019.01) C09D 5/00, C09D 163/00. №u201901258; заявл. 01.02.2019; опубл. 12.08.2019, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
7. Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем: пат. 136154 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 5/16, C09D 163/10. №u201901270; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту)
8. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними характеристиками: Пат. 137918 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00. №u201904335; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

9. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137919 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00. №u201904339; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

10. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними теплофізичними властивостями: пат. 137922 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00. №u201904344; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

11. Заявка u 202001975 Україна, МПК (2006.01) G01N 3/08. Зразок для випробування композитних матеріалів на розтяг. № u 202001975; заявл. 23.03.2020. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

*Тези наукових доповідей:*

1. Сапронов, О.О., **Сметанкін, С.О.**: Дослідження перебігу термічної деструкції у епоксидних композитах, наповнених карбонатом срібла.: Збірник тез доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій“. р. 69. ТНТУ, Тернопіль, 25-26 листоп. (2015) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень тепло-фізичних властивостей).

2. **Сметанкін С.О.**, Нігалатій В.Д.: Адгезійні властивості модифікованих бензен-1,3-діаміном епоксидних композитів.: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук»: тези доп., рр. 209–212. Миколаївський нац. ун-т ім. В.О. Сухомлинського, Миколаїв, 22 - 24 верес. (2016) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних властивостей композитів).

3. Букетов А.В., **Сметанкін С.О.**, Нігалатій В.Д., Яцюк В.М., Ярема І.Т.: Модифіковані полімерні композити для ремонту деталей СЕУ.: Матеріали 7-мої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування»: тези доп., рр. 163–164. Херсонська державна морська

академія, Херсон, 22-23 верес. (2016) (Внесок дисертанта: обробка результатів експерименту).

4. Алексенко В.Л., **Сметанкин С.А.**, Юренин К.Ю.: Определение нагрузок на гидродинамический тормоз подводного якоремётного устройства.: «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (СЕУТТОО) [Збірка матеріалів 7-мої Міжнародної науково-практична конференції, pp. 123–124. Херсонська державна морська академія, Херсон, 22-23 вересня (2016) (Внесок дисертанта: участь в обговоренні одержаних результатів).

5. Smetankin, S., Sapronov, A., Leschenko, O.: Adhesive strength of modified 4, 4,-sulfonilbis (4, 1-phenylene) bis (N, N diethyldithiocarbamate) ероху matrix Contemporary state and perspectives. Международна научна конференція.: Сборник с доклади от международна научна конференция. Том 1. «Съвременно състояние и перспективи». pp. 39–41. Наука и экономика «Украйна – България – Европейски Съюз, Варна (2016) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних властивостей композитів).

6. Букетов А.В., Зінченко Д.О., Акімов О.В., **Сметанкін С.О.**: Вплив антифрикційної добавки на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 310–311. Херсонська державна морська академія, Херсон 24-26 травня (2016) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні одержаних результатів дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів).

7. Алексенко В.Л., Зинченко Д.А., **Сметанкин С.А.**, Сердюк Н.В.: Безокислительный нагрев стальных заготовок под термообработку и обработку давлением.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 295–297. Херсонська державна морська академія,

Херсон, 24-26 травня (2016) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

8. Букетов А.В., Акимов А.В., Зинченко Д.А., **Сметанкин С.А.**: К вопросу оптимизации ингредиентов композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы методом математической статистики.: материалы международной научной конференции «Современные проблемы математики, механики и информатики». р. 79. Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда (2016) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

9. Нігалатій В.Д., **Сметанкін С.О.**, Зінченко Д.О.: Використання модифікатора бензен-1,3-діаміну для поліпшення теплофізичних властивостей епоксидного композиту.: «Актуальні задачі сучасних технологій» : зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. Молодих учених та студентів, р. 83. Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя, Тернопіль, 17–18 листоп. (2016) (Внесок дисертанта: підготовка зразків та обробка результатів експерименту).

10. Алексенко В.Л., **Сметанкін С.О.**, Зінченко Д.О., Яцюк В.М., Акімов О.В., Тарасов П.Є.: Кварцові наповнювачі для полімерних вінілефірних композитів.: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Обладнання і технології сучасного машинобудування» присвяченої пам'яті професора Нагорняка Степана Григоровича. рр. 32–34. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль (2017) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

11. Алексенко В.Л., **Сметанкин С.А.**, Юренин К.Ю., Гиренко А.А.: К вопросу определения модуля Юнга оксиферов.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT ) [Збірка матеріалів ІХ Міжнародної науково-практичної конференції, рр. 282–284. Херсонська державна морська академія, Херсон, 23-25 травня (2017) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

12. Алексенко В.Л., Шарко А.А., Юренин К.Ю., **Сметанкин С.А.**: Изучение влияния степени деформации на параметры сигналов акустической

емиссии.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 108–109. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017) (Внесок дисертанта: участь у підготовці зразків та обробці результатів експерименту).

13. **Сметанкин С.А.**: Влияние модификатора 4,4 - сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбамата) на физико-механические свойства эпоксидной матрицы.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 127–128. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих композитів).

14. **Сметанкин С.А., Кулинич В.Г., Андрейчук В.С.**: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 129–130. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017)

15. **Букетов А.В., Кулинич В.Г., Сметанкин С.А., Андрейчук В.С.**: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на физико-механические свойства эпоксидной матрицы.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 171–174. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей)

16. **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.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 174–178. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз, обробка та обґрунтування результатів дослідження)

17. Алексенко В.Л., Шарко А.А., **Сметанкин С.А.**, Степанчиков Д.Н., Юренин К.Ю.: Метод диагностики разрушения материалов с применением сигналов акустической эмиссии.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 396–398. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні одержаних результатів)

18. Букетов А.В., **Сметанкин С.А.**, Кулинич А.Г., Амелін М.Ю.: Анализ процессов термической деструкции модифицированных эпоксикомпозитов.: Венгер Є.Ф, Паль-Валь П.П, Мозговий О.В. (ed.) Структурна релаксація у твердих тілах :матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 170–172. ТОВ «Нілан – ЛТД», Вінниця, 22-24 травня (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на теплофізичні властивості матеріалів).

19. 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. (MINTT) [Збірка матеріалів X Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 276–277. Херсонська державна морська академія, Херсон, 29–31 травня (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на адгезійні властивості композитів).

20. 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):. Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100-річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100-річчя з дня смерті), р. 32. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль, 23–24 травня (2018) (Внесок дисертанта: математична обробка результатів експерименту та аналіз отриманих даних).

21. Букетов А.В., **Сметанкин С.А.**, Сапронов А.А., Юренин К.Ю., Кулинич В.Г., Кулинич А.Г., Безбах О.Н., Негруца Р.Ю.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N- диэтилдитиокарбаматом): матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. [«Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»], 12 – 16 вересня. р. 96. Херсонський національний технічний університет, Херсон (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз та обґрунтування результатів досліджень теплофізичних властивостей).

22. Buketov A., **SmetankinS.**, SapronovA., YureninK, Kulinich'V., Kulinich A., BezbakhO., N.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles.: 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies, p. 74. China, Ninghai 24-26 oct. (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень)

23. Алексенко В.Л., Романов Б.В., **Сметанкин С.А.**, Соценко В.В., Юренин К.Ю.: Образец со съёмными головками для испытания материалов на растяжение.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів XI Міжнародної науково-практичної конференції, 28–30 травня. pp. 323–326. Херсонська державна морська академія, Херсон (2019) (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень)

24. **Сметанкин С.А.**: Исследование ударной вязкости эпоксидных композитов, наполненных нанодисперсной сажей.: Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики: материалы международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича,. р. 196. КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, 12-13 июня (2019) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів впливу ударних навантажень на властивості композитів).

25. Горобець В.Г., Букетов А.В., Богдан Ю.О., **Сметанкін С.О.**, Юренін К.Ю., Богдан А.П.: Розробка захисного теплопровідного покриття поверхонь теплообміну газо-водяних теплообмінних апаратів.: Суднова енергетика стан та проблеми: Міжнародна науково-технічна конференція. pp. 259–264. НУК, Миколаїв (2019) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів дослідження)

26. **Сметанкін С.О.**, Юренін К.Ю., Алексенко В.Л.: Діелектричні властивості епоксидних композиційних матеріалів наповнених нанодисперсною сажею.: Науковий секретар: Золотий Р.З. (ed.) Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя, **1**. pp. 38–39. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль (2020). (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження електрофізичних властивостей композитів наповнених нанодисперсною сажею).





## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>29</b>
<b>РОЗДІЛ 1. Літературний огляд.....</b>	<b>37</b>
1.1. Вибір зв'язувача для полімерної матриці.....	37
1.2. Методи модифікації епоксидного зв'язувача .....	54
1.3. Фізико-хімічна модифікація епоксидного зв'язувача при створенні композитних матеріалів.....	60
1.4. Висновки до огляду літератури.....	68
<b>РОЗДІЛ 2. Характеристика об'єктів і методів дослідження.....</b>	<b>71</b>
2.1. Об'єкти дослідження їх характеристика і властивості.....	71
2.2. Методи дослідження.....	77
2.2.1. Визначення адгезійної міцності і залишкових напружень	77
2.2.2. Методи фізико-механічних досліджень.....	80
2.2.3. Визначення реологічних властивостей полімерних композицій.....	81
2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей.....	82
2.2.5. Випробування електрофізичних властивостей.....	83
2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.....	84
2.2.7. Оптимізація складу епоксикомпозитних покриттів методом математичного планування експерименту.....	84
<b>РОЗДІЛ 3. Властивості та структура модифікованих епоксикомпозитів.....</b>	<b>88</b>
3.1. Вплив технології формування на адгезійні властивості і	

залишкові напруження вихідної і модифікованої епоксидної матриці..	89
3.2. Визначення оптимальної кількості модифікатора при формуванні епоксидної матриці шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки.....	96
3.3. Вплив модифікатора на структуру і механічні властивості епоксидної матриці.....	108
3.4. Вплив температури на структуру і теплофізичні властивості модифікованих епоксидних композитів.....	116
3.5. Вплив модифікатора на енергію активації термічної деструкції епоксикомпозитів.....	130
3.6. Розробка автоматизованого модульного дилатометра з вертикальним розташуванням камер.....	139
3.7. Висновки до третього розділу.....	148
<b>РОЗДІЛ 4. Дослідження властивостей наповнених технічним нановуглецем епоксидних композитних матеріалів.....</b>	<b>154</b>
4.1. Дослідження реологічних властивостей сажонаповнених епоксидних нанокompозитів.....	154
4.2. Фізико-механічні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів, сформованих способом механічного суміщення.....	164
4.3. Фізико-механічні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів, сформованих способом ультразвукового гідродинамічного суміщення.....	179
4.4. Теплофізичні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів.....	187

4.5. Електрофізичні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитних матеріалів.....	198
4.6. Висновки до четвертого розділу.....	209
<b>РОЗДІЛ 5. Розроблення епоксидних нанокompозитів для захисних покриттів з підвищеними діелектричними та експлуатаційними характеристиками.....</b>	<b>216</b>
5.1. Оптимізація інгредієнтів при розробці захисних полімерних композитних покриттів багатофункціонального призначення.....	216
5.2. Електрофізичні властивості системи «епоксидна матриця – модифікатор – наносажа».....	230
5.3. Діелектричні властивості системи «епоксидна матриця – модифікатор – наносажа».....	236
5.4. Розробка і впровадження захисних покриттів різного функціонального призначення.....	238
5.5. Висновки до п'ятого розділу.....	244
<b>ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....</b>	<b>246</b>
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>251</b>
<b>ДОДАТКИ</b>	

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ПКМ	полімерний композитний матеріал
ФПКМ	функціональний полімерний композитний матеріал
ПЕПА	поліетиленполіамін
УЗО	ультразвукова обробка
$\sigma_a$	адгезійна міцність при відриві
$\tau$	адгезійна міцність при зсуві
$\sigma_z$	залишкові напруження
$E$	модуль пружності при згинанні
$\sigma_{3z}$	руйнівні напруження при згинанні
$W, W'$	ударна в'язкість
$T$	теплостійкість (за Мартенсом)
ТКЛР, $\alpha$	термічний коефіцієнт лінійного розширення
$T_c$	температура склування
$\delta$	усадка
$T_0$	початкова температура втрати маси (початок деструкції)
$T_k$	кінцева температура втрати маси (завершення деструкції)
$\varepsilon_m$	відносна втрата маси
ТГА	термогравіметричний аналіз
ДТА	диференціальний термічний аналіз

$T_n$	початкова температура екзоефекта
$T_k$	кінцева температура екзоефекта
$E_a$	енергія активації термічної деструкції
$\eta$	середня динамічна в'язкість
$\Delta E_p$	уявна енергія активації в'язкої течії
$T_m$	крутний момент
$T_h$	температура нагрівання
$E_d$	енергія руйнування
$\sigma_{AC}$	електропровідність при змінному струмі
$\sigma_{DC}$	електропровідність при постійному струмі
$\varepsilon_{eff}$	діелектрична проникність
$\varphi_c$	поріг перколяції
$tg\delta$	тангенс кута діелектричних втрат

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Полімеркомпозитні матеріали та захисні покриття на їх основі знаходять широке застосування у різних галузях промисловості в Україні та розвинутих країнах світу. Можливість створення багатофункціональних матеріалів з наперед заданими властивостями, які здатні значно знизити споживання металів і сплавів, зменшити масу конструкційних виробів, збільшити надійність роботи деталей і підвищити їх довговічність, лише збільшує зацікавленість щодо інтенсивного дослідження й створення нових полімерних композитів. Одним із ефективних методів вирішення даного завдання є хімічна, фізична та фізико-хімічна модифікація полімерного зв'язувача, що передбачає створення матриці з необхідними властивостями, яка містить модифікатор за гомеопатичного вмісту. Значний вклад в теорію і практику розробки захисних композитних покриттів на основі епоксидних смол й вищезазначених методів їх модифікації внесли: Ю.С. Ліпатов, П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, О.О. Сапронов (Україна), М.А. Полтаранін, К.М. Мороз, В.Е. Мурадян, Е.А. Соколов (Росія), А.С. Taylor (Великобританія), Valéria D. Ramos, Vera L.P. Soares (Бразилія), Subhra Gantayat (Індія), Teng Ko Chen (Тайвань), Martin Lahn Henriksen (Данія).

Особливу увагу приділяють електрофізичним властивостям таких матеріалів. Традиційно, полімери вважаються електрично ізоляційними матеріалами через низьку концентрацію вільних носіїв заряду. Однак, електричні характеристики полімерів можуть бути поліпшені шляхом введення до їх складу електропровідного наповнювача. Отримані таким чином електропровідні полімерні композити поєднують поліпшені механічні та унікальні електрофізичні властивості завдяки провідним часткам введеної добавки. Значних успіхів у дослідженні та розробці електропровідних композитних матеріалів досягли наступні вчені: Є.П. Мамуня, Є.В. Лебедев, М.В. Юрженко, Е.А. Лисенков (Україна), Qiyan Zhang, Bao-Hua Guo (Китай), J. Macutkevici (Литва), Р. Kuzhir (Білорусь), А. Celzard, V. Fierro (Франція), E. Stefanutti, А. Cataldo (Італія) та ін. Полімерні композити, які містять

електропровідний наповнювач мають великий потенціал для застосування в різних областях, наприклад, при створенні сенсорів, антистатичному екрануванні, захисті від електромагнітного випромінювання, а також в електроніці, аерокосмічній промисловості та транспортній галузі.

На сьогодні перспективним є створення композитних матеріалів з поліпшеними електрофізичними властивостями на основі епоксидних зв'язувачів, що містять порошкоподібні вуглецеві наночастки. Для цих цілей використовують різні модифікації вуглецю: аморфний вуглець, графіт, вуглецеві нанотрубки та ін. Серед них значний інтерес викликає технічний вуглець (сажа), який характеризується різною структурою, розмірами і фізичними властивостями часток. Тому вплив, який вони чинять на електричні властивості полімерної матриці, є неоднозначним і потребує подальшого вивчення. Також, композитні системи на основі епоксидного полімеру та сажі мають широкий потенціал для створення матеріалів із високою діелектричною проникністю та покращеними механічними властивостями, що дозволяє значно розширити область їх застосування. У зв'язку з цим актуальним завданням постає розробка нових композитних матеріалів з поліпшеними у комплексі діелектричними та експлуатаційними характеристиками на основі модифікованого зв'язувача та нанодисперсної сажі, що дозволить поєднати переваги наперед заданих інгредієнтів в одному композиті.

**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: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835), а також науково-технічної роботи «Підготовка поверхні металевої основи шляхом видалення



попередньо нанесеного захисного покриття для подальшого нанесення полімерних адгезивів» (№ 26Г/18). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи – встановити основні закономірності формування модифікованих і наповнених нанодисперсним технічним вуглецем (сажею) епоксидних багатофункціональних композитів з підвищеними експлуатаційними та діелектричними властивостями та видати рекомендації щодо створення на їх основі покриттів для захисту деталей транспортних засобів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні теоретичні та практичні завдання:

1. Розробити модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними властивостями, яка містить полярні функціональні групи та сірку у вигляді структурної її складової.

2. Дослідити вплив вмісту обраного модифікатора в епоксидному олігомері для створення епоксиполімеру другого покоління з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

3. Встановити вплив нанонаповнювача у вигляді нанодисперсного технічного вуглецю (сажі) на фізико-механічні, теплофізичні та електрофізичні властивості епоксикомпозитних матеріалів.

4. Дослідити вплив фізичної модифікації у вигляді нагрівання та ультразвукової обробки на структуру і фізико-механічні властивості модифікованих та наповнених нанодисперсною добавкою композицій.

5. Оптимізувати у зв'язувачі вміст добавок у вигляді модифікатора і нанодисперсного наповнювача для створення захисних покриттів з поліпшеними адгезійними, фізико-механічними, електрофізичними і діелектричними властивостями.

6. Видати рекомендації щодо створення нанокомпозитів та захисних покриттів на їх основі з поліпшеними фізико-механічними і діелектричними властивостями, а також здійснити їх впровадження в промисловість.

**Об'єктом дослідження** є фізико-хімічні закономірності впливу модифікатора та наповнювача на формування багатофункціональних епоксидних покриттів та їх властивості.

**Предметом дослідження** є епоксидні композитні матеріали, що містять модифікатор та наповнювач у вигляді нанодисперсної сажі.

**Методи дослідження.** У дисертаційній роботі застосовано сучасні методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних (руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість), теплофізичних (ДТА та ТГА аналіз, термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, енергія активації), електричних, діелектричних, реологічних властивостей та структури (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels)) матеріалів. Для оптимізації інгредієнтів у композитних матеріалах застосовані методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше досліджено вплив механічного та гідродинамічного суміщення модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамату та епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 на адгезійні властивості епоксикомпозитів і доведено, що кращими адгезійними властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівняно з адгезивом, сформованим механічним поєднанням інгредієнтів. Обґрунтовано, що позитивний ефект внаслідок гідродинамічного суміщення компонентів зумовлений кавітаційними процесами, які забезпечують рівномірний розподіл добавки у об'ємі матриці, сприяючи максимальній площі контакту між частками модифікатора та активними центрами макромолекул епоксидної матриці. При цьому активуються до взаємодії з атомами модифікатора сегменти макромолекул діанової смоли, що на початковому етапі під час фізичного зшивання забезпечує впорядкованість структури полімеру.

2. Розроблено полімерну матрицю з покращеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамат) (1,50...1,75 мас.ч.) і встановлено, що введення у олігомер добавки за оптимального вмісту забезпечує інтенсифікацію процесів зшивання за рахунок додаткового формування вуглецево-сульфідних зв'язків, а також утворюються нові полярні зв'язки, які відрізняються дипольним моментом.

3. Доведено, що використання як модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N –діетилдітіокарбамату) (1,5 мас.ч.) дозволяє спрямовано змінювати молекулярну структуру полімеру внаслідок високої здатності атомів вуглецю і сірки, наявних у добавці, формувати стійкі ковалентні зв'язки, а також за рахунок підвищеної рухливості бокових груп ланцюгів епоксидного олігомеру і N, N - диетилдітіокарбаматних груп модифікатора утворюється міцнозшита і ущільнена тривимірна структурна сітка полімеру, що забезпечує суттєве збільшення показників механічних властивостей епоксидної матриці.

4. Досліджено реологічні властивості, кінетику гелеутворення та динаміку температури саморозігріву сажонаповнених сумішей і показано, що вплив нанодисперсного наповнювача на властивості епоксидних композицій відбувається більшою мірою після фазового переходу при високих температурах (326...361 K), в результаті чого рекомендовано температурні діапазони, при яких в'язкість досліджуваних композицій досягає прийнятних технологічних параметрів для ефективного їх нанесення на робочі поверхні відновлюваних об'єктів.

5. Досліджено вплив частоти електричного поля та кількості нанонаповнювача на електричні властивості досліджуваних систем і встановлено, що електропровідність композитів, які містять  $q = 25$  мас.ч. наносажі, збільшується порівняно з матрицею на 1,0...1,5 порядки залежно

від частоти електричного поля і це пояснюють наявністю переважно непрямих контактів між частками наповнювача. Із розрахованих параметрів, згідно моделі Йонсчера, доведено, що зі збільшенням вмісту наповнювача у полімері електропровідність останнього експоненційно зростає, при цьому спостерігали перколяційний перехід внаслідок утворення частками добавки електропровідної сітки у полімерній матриці.

6. Досліджено діелектричну проникність систем «епоксидна матриця – модифікатор – наносаж» і встановлено суттєве її зростання зі збільшенням вмісту наповнювача, що зумовлено формуванням у полімерній матриці мережі розгалужених електропровідних кластерів із часток сажі, які ще не утворили перколяційний кластер. При цьому в результаті тунелювання утворюється градієнт діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем, де накопичуються протилежні за знаком заряди, тобто по усьому об'єму нанопоповненої системи утворюються велика кількість конденсаторів, які роблять значний вклад у діелектричну проникність композитів.

**Практичне значення роботи.** На основі проведених досліджень і отриманих результатів створено нові епоксикомпозитні матеріали та захисні покриття, а також технологію їх формування. Зокрема, запропоновано епоксикомпозитні матеріали антистатичного призначення з підвищеними адгезійними, механічними та діелектричними характеристиками, які призначенні для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик технологічного устаткування морського та річкового транспорту. Нові композити впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу, що забезпечило підвищення корозійної і гідроабразивної стійкості деталей технологічного устаткування у 1,9...2,4 разів, зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертаційна робота – самостійна наукова праця, у якій висвітлені власні наукові результати, що дозволили виконати поставлені завдання. Автору належать вибір об'єкту та предмету, методик дослідження, а також теоретичне обґрунтування результатів. Здобувачем виготовлено та досліджено експериментальні зразки композитів, узагальнено та описано отримані результати, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розробленої технології у виробництво. Обґрунтування та аналіз отриманих результатів здійснено у творчій співпраці з науковим керівником. Основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (Херсон, 2016 р.), Міжнародній науковій конференції «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives» (Варна, 2016 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2016, 2019 р.р.), Международной научной конференции «Современные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 2016 р.), V-ий Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 2016 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Обладнання і технології сучасного машинобудування» (Тернопіль, 2017 р.), IX-ий Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017)» (Херсон, 2017 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон, 2017 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2017, 2019 р.р.), VI-ий Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2018 р.), Міжнародній

науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2018 р.), X-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2018)» (Херсон, 2018 р.), IV-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018 р.), Международной научной конференции «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2020 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 60 наукових працях, включаючи 9 статей у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science), 14 статей у фахових виданнях, 26 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, отримано 11 патентів на корисну модель України.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 311 найменувань та додатків. Робота викладена на 169 сторінках машинописного тексту, містить 66 рисунків, 49 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 298 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1. Вибір зв'язувача для полімерної матриці

В даний час, для різних галузей промисловості, все більше значення мають синтетичні полімери, кількість яких продовжує безперервно збільшуватися. Саме синтетичні полімери є основою для отримання синтетичних матеріалів - пластичних мас і волокон, каучуків і гум, органічних покриттів і плівок, численних матеріалів з комплексом заздалегідь заданих властивостей [1]. Одним з ключових напрямків використання полімерів і матеріалів на їх основі є машинобудування. Так, споживання пластичних мас в цій галузі вже стає таким же (в одиницях об'єму) зі споживанням сталі. Одним з найбільших споживачів синтетичних полімерних матеріалів також є сучасна суднобудівна промисловість, де області їх застосування дуже різноманітні, а перспективи використання практично необмежені [2–4]. Відзначимо, що найвідомішим для масового споживача є питання використання полімерів для потреб харчової промисловості і в суміжних з нею галузях. Як видно, зі зростаючим розвитком науки і відкриттям нових сфер застосування полімерних матеріалів, - збільшується і різновид цієї продукції, створеної спеціально для тих чи інших умов споживання. Разом з тим, сам термін «полімерні матеріали» (ПМ) є узагальнюючим. Він об'єднує три великих групи синтетичних пластиків, а саме: полімери; пластмаси та їх морфологічний різновид - полімерні композиційні матеріали (ПКМ) або, як їх ще називають, армовані пластики. Слід також підкреслити наявну принципову різницю між полімерами і ПМ. Так як, для того щоб полімер став композитним матеріалом, в більшості випадків у зв'язувач вводять різні хімічні добавки, що поліпшують його фізико-механічні, теплофізичні, електрофізичні та інші властивості [5–7]. Разом з тим, загальним для вище перерахованих груп є те, що їх обов'язковою частиною є полімерна складова - матриця (базовий полімер). Це відбувається завдяки тому, що матриця визначає основні

адгезійні і термодформаційні властивості матеріалу. Також вона сприймає зовнішні навантаження і передає їх часткам іншої фази. Матриця при цьому перерозподіляє напругу між сусідніми дисперсними частками або волокнами, а також захищає наповнювач від шкідливого впливу навколишнього середовища. Одночасно перешкоджає росту тріщин за рахунок відносно високої пластичності, місцевого відшарування від волокна або дисперсної частки. Крім того, істотно впливає і на технологічні параметри зв'язувача (час, кінетика отвердження, в'язкість, змочуваність армуючого матеріалу або наповнювача, усадка та інші), які в кінцевому рахунку можуть виявитися вирішальними факторами при техніко-економічному аналізі створених матеріалів [8]. На підставі вищезазначеного, можна зробити висновок, що вибір полімерного зв'язувача (матриці) є одним з головних етапів і завдань в процесі створення ПКМ. Отже, саме базовий полімер значною мірою визначає ті експлуатаційні характеристики, якими буде відзначатись створений матеріал, і відповідно ті умови, в яких можлива його довгострокова експлуатація без руйнування.

Слід зауважити, що створення оптимальних для конкретних умов формування полімерних матриць обмежене не стільки можливостями синтетичної полімерної хімії, скільки необхідністю суворо кількісно витримувати широкий комплекс вельми суперечливих вимог до зв'язувача. Завдання щодо створення композитів із заданими властивостями, які стоять перед технологами і матеріалознавцями, надзвичайно широкі [9, 10]. Тому сформулювати універсальні вимоги до вибору вихідних компонентів і оптимізації технології виготовлення ПКМ досить складно. Однак, на сьогодні можливо перерахувати комплекс основних властивостей полімерної матриці, які вказані в таблиці 1.1 [11-13].

У той же час, при виборі зв'язувача для захисного покриття враховують такі вимоги:

- зниження ерозійного впливу динамічного пилу щодо основного матеріалу;



Таблиця 1.1

Взаємозв'язок властивостей ПКМ з властивостями матричного матеріалу [11]

Властивості КМ	Властивості полімерної матриці
Міцність при розтягуванні	Оптимальна міцність, висока в'язкість руйнування
Ударна в'язкість	Висока ударна в'язкість, оптимальна адгезія
Трансверсальна міцність, зсув	Поліпшена адгезія, висока міцність, велике подовження
Теплостійкість	Висока температура розм'якшення (склування).
Термостійкість	Задана стабільність в певному температурному інтервалі, негорючість
Водо-, атмосферостійкість	Низьке водопоглинання, незначна зміна властивостей при вологопоглинанні
Технологічність	Низька в'язкість зв'язувача, підвищена життєздатність, нетоксичність, знижена температура зшивання
Природа і структура полімеру	В значній мірі визначає розподіл електропровідної компоненти і високий питомий опір матриці [12, 13]

– зменшення пористості поверхні для зниження або повного виключення сорбції рідин і газів з навколишнього середовища;

– забезпечення можливості скорочення трудомісткості підготовки поверхні під фарбування і безпосередньо нанесення захисного покриття;

– створення естетичного вигляду.

У свою чергу також необхідно враховувати етапи технології виготовлення захисних покриттів з ПКМ, які включають такі основні операції:

– приготування зв'язувача і підготовка модифікатора, армуючого наповнювача;

– поєднання матриці з необхідними добавками;

- формоутворення деталі (покриття поверхонь з різною за складністю конфігурацією);
- тривалість і швидкість полімеризації зв'язувача в КМ;
- контроль якості деталі, покриття.

Отже, можна відзначити, що незважаючи на інтенсивний розвиток в останні роки адитивного підходу до вибору полімерних композицій, велика кількість дослідників продовжують вибирати природу матриці емпірично. Досвід показує, що, як правило, для покриття з поліпшеними електрофізичними властивостями спостерігається симбатність між характеристиками КМ і зв'язувача. Тому критерієм вибору полімерної складової, для формування ПКМ з поліпшеними діелектричними властивостями, є необхідність забезпечити в першу чергу задані електрофізичні, а також показники фізико-механічних та теплофізичних характеристик [12–15].

Полімерна складова (матриця), є високомолекулярною сполукою, у якій регулярно чергуються значною кількістю однакові або неоднакові атомні угруповання, з'єднані в ланцюги хімічними зв'язками; вони можуть мати бічні відгалуження або бути у вигляді просторової сітки. Дані сполуки, отримані в результаті хімічної реакції між молекулами вихідних низькомолекулярних речовин – мономерів.

Молекули полімерів називають також макромолекулами. Атоми, що входять до складу макромолекул, з'єднані один з одним силами головних і (або) координаційних валентностей.

Величезне число полімерів можна поділити на три основні класи, що лежать в основі прийнятої зараз класифікації.

До першого класу належить велика група карбоцепних полімерів, макромолекули яких мають скелет, побудований з атомів вуглецю. Типовими представниками полімерів цього класу є термопласти.

До другого класу належить не менш велика група гетероланцюгових полімерів, макромолекули яких в основному ланцюзі, крім атомів вуглецю,

містять гетероатоми (наприклад, кисень, азот, сірку і ін.). До полімерів цього класу відносяться численні прості і складні полієфіри, поліаміди, поліуретани, природні білки і т.д., а також велику групу елементоорганічних полімерів.

Третій клас полімерів – високомолекулярні з'єднання з сполученою системою зв'язків. До них відносяться різні поліацетілени, поліфенілени, поліоксадіазоли і багато інших з'єднань.

До цього ж класу належить група хелатних полімерів, до складу яких входять різні елементи, здатні до утворення координаційних зв'язків (вони зазвичай позначаються стрілками). Елементарна ланка таких полімерів часто має складну будову.

Серед численних полімерних матеріалів найбільше практичне застосування поки знаходять матеріали на основі представників першого класу полімерів - карбоцепних високомолекулярних сполук. З карбоцепних полімерів можна отримати матеріали – синтетичні каучуки, пластмаси, волокна, плівки і т.д., і історично саме ці полімери знайшли перше практичне застосування (отримання фенолоформальдегідних смол, синтетичного каучуку, органічного скла і ін.).

Багато з карбоцепних полімерів стали згодом класичними об'єктами для дослідження і створення теорії механічної поведінки полімерних тіл.

За природою, залежно від складу основного ланцюга полімери бувають: органічні (- C - C -), елементоорганічні (- C - Me - C -), неорганічні (- Si - Si -).

За формою молекул розрізняють лінійні, розгалужені і сітчасті полімери. Макромолекули лінійної структури є сукупністю мономерних ланок, з'єднаних ковалентними хімічними зв'язками в довгі ланцюги. Розгалужені, де в основному ланцюзі макромолекули з'являються бічні відгалуження, складаються з багаторазово повторюваних мономерних ланок, коротших, ніж основний ланцюг. Для лінійних і розгалужених полімерів характерний комплекс специфічних властивостей, наприклад здатність утворювати анізотропні волокна і плівки, а також здатність існувати у

високоеластичному стані. Це обумовлено тим, що вони побудовані з макромолекул, пов'язаних міжмолекулярними силами, енергія яких у 10...50 разів є меншою від енергії хімічних зв'язків. Тому дані полімери відповідно можуть бути переведені в розчин або розплави при нагріванні, а при охолодженні знову можуть затверджуватись [5, 6, 16]. Полімери, які здатні багаторазово розм'якшуватися при нагріванні і переходити в твердий стан при охолодженні, називаються термопластичними (thermoplast, thermoplastic). Дані пластмаси здатні працювати при температурі до 70°C, спеціальні термостійкі полімери до 400...600°C. Межа міцності термопластів 10...100 МПа, модуль пружності  $(1,8...3,5) \times 10^3$  МПа. Тривале статичне навантаження знижує міцність термопластів через появу вимушено-еластичної деформації [11, 16–22].

Як полімерної матриці з термопластичних матеріалів в літературі нерідко виділяють такі поліолефіни, як поліетилен (PE) і поліпропілен (PP) [23–31], а також їх суміші й сополімери [32, 33]. Основні стирольні пластики (PC) і особливо АБС (ABS) [34, 35], акрилати (acrylic) [36, 37], ПВХ (PVC) [38–40] та пляшковий ПЕТ (PET) [41–43]. Такий вибір обумовлений дешевизною і великотонажністю їх виробництва.

Поліетилен (PE), фрагмент макромолекули якого має наступну будову:  $[-CH_2-CH_2-]_n$  - термопласт, одержуваний методом радикальної полімеризації при температурі до 320°C і тиску 120...320 МПа (поліетилен високого тиску) або при тиску до 5 МПа з використанням комплексних каталізаторів (поліетилен низького тиску). Поліетилен низького тиску має більш високу міцність, щільність, еластичність і температуру розм'якшення, ніж поліетилен високого тиску. Поліетилен характеризується стійкістю до агресивних середовищ (крім окиснювачів), вологонепроникний, набухає в вуглеводнях і їх галогенопохідних. Хороший діелектрик може експлуатуватися в межах температур від -20 до +100 °C. Опроміненням можна підвищити теплостійкість полімеру. З поліетилену виготовляють труби, електротехнічні вироби, деталі радіоапаратури, ізоляційні плівки і

оболонки кабелів (високочастотних, телефонних, силових), пакувальний матеріал, замітники склотари [44].

Поліпропілен (PP)  $[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$  – кристалічний термопласт, одержаний методом стереоспецифічної полімеризації. Має більш високу термостійкість (до 120...140°C), ніж поліетилен. Має високу механічну міцність, стійкість до багаторазових згинів і стирання, еластичний. Застосовується для виготовлення труб, плівок, акумуляторних баків та ін. [44–47].

Полівінілхлорид  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  – термопласт, виготовлений полімеризацією вінілхлориду. Стійкий до дії розчинів кислот, лугів і солей. Розчинний в циклогексаноні, тетрагідрофурані, обмежено – в бензолі і ацетоні. Важко горючий, механічно міцний. Діелектричні властивості гірші, ніж у поліетилену. Застосовується як ізоляційний матеріал проводів і кабелів, а також як хімічно стійкий конструкційний матеріал, який можна з'єднувати зварюванням [39, 44, 48].

Слід виділити комплекс таких термопластичних зв'язувачів як: полікарбонат, полістирол, поліметилметакрилат, які застосовують у виробництві пластмас конструкційного, а також побутового призначення і відрізняються цінним комплексом фізико-механічних і функціональних характеристик, але мають меншу частку на ринку композиційних матеріалів [49–51].

Однак кожен з перелічених вище термопластичних матеріалів має ряд загальних істотних недоліків для композитних захисних покриттів. Широкому використанню термопластів у вигляді матриць для КМ перешкоджають технологічні труднощі внаслідок незначної змочуваності ними поверхні більшості наповнювачів [52, 53]. Через це введення армуючих наповнювачів в термопластичні зв'язувачі з метою поліпшення їх конструкційних властивостей – не отримало великого розвитку. Крім того, в'язкість термопластів різко зростає при введенні зернистого або дискретного волокнистого наповнювача, що ускладнює рівномірний розподіл добавки в матриці КМ і призводить до його переподрібнення [54]. Найбільшим недоліком термопластичних полімерів є висока температура плавлення і

підвищена в'язкість самого розплаву, що викликає необхідність в значному нагріванні зв'язувача і застосуванні тиску при його формуванні. Це істотно ускладнює виробництво термопластів, вимагаючи дороге обладнання і витрати на його експлуатацію.

До однієї категорії полімерів, разом з термопластами, також відносяться і термореактивні смоли (реактопласти). Однак істотною відмінністю останніх є те, що після затвердіння при повторному нагріванні вони практично не розм'якшуються і навіть при високій температурі вже не в змозі змінити свою форму. Термореактивні смоли, навпаки, доотверджуються під впливом теплового поля, хімічних реакцій і тиску [55, 56] будучи термостабільними високомолекулярними сполуками аж до температури їх термічного руйнування.

Крім цього, термореактивні пластики відзначаються поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями за рахунок наявності макромолекул, які, в свою чергу, утворюють неправильну або регулярну просторову сітку затвердженого зв'язувача. За в'язкістю реактопласти (сітчасті полімери) також відрізняються від термопластів. У перших вона на кілька порядків нижча, що, разом з низькою вартістю сировини для виготовлення цих матеріалів зумовило їх переважне використання в технології отримання КМ. Формування сітчастого полімеру відбувається в результаті реакції поліконденсації (поліприєднання). Дана реакція полягає у взаємодії мономерів або олігомерів (низькомолекулярних рідких полімерів) з зшиваючими агентами (твердниками), в результаті чого суміш переходить в неплавкий і нерозчинний стан. Отримана сітка має просторову будову і має назву тривимірного полімеру [57, 58]. Після завершення реакції поліконденсації структура полімеру залишається незмінною.

Зауважимо, що термо- і реактопласти досить сильно відрізняються за характеристиками. Незважаючи на деякі загальні особливості, це все-таки різні за своєю хімічною природою полімери. Властивості термореактивних полімерів і виробів з них залежать від хімічного складу і структури

полімерних ланцюгів, кількості зв'язків між молекулами, їх видом, співвідношенням полімер – твердник і типом останнього. Характеристики кожного реактопласту можуть регулюватися в широких межах. Для цього застосовують, крім вибору природи твердника, такі аддитиви, як загусники, розчинники, лубриканти, еластифікатори і пластифікатори [59].

До числа термореактивних матеріалів, які широко застосовують для виготовлення захисних покриттів і конструкцій сучасної техніки, відносяться фенолформальдегідні (фенопласти), поліефірні, кремнійорганічні, поліуретанові, епоксидні та інші, менш відомі, смоли.

Найбільш поширеною термореактивною смолою на сьогодні вважається компаунд з поліефірних і фенолформальдегідних смол.

Поліефірні смоли є продуктами реакції конденсації гліколей (або інших з'єднань з двома гідроксильними групами) з ненасиченими двоосновними кислотами або їх ангідридами. Для зменшення реактивності і збільшення еластичності вводять двоосновні кислоти: фталеву, себацінову, адипінову і тд. Ненасичені поліефіри модифікують невеликою кількістю одноосновних кислот або одноатомних високомолекулярних спиртів, при цьому отримують меншу в'язкість композицій. Спільною рисою цих смол є здатність вступати в реакцію з'єднання з мономерними ненасиченими сполуками, які одночасно є розчинниками для цих смол. Виходячи з цього варіантів композицій ненасичених поліефірних смол є дуже багато. Найчастіше у вигляді такого мономера використовують стирол, який в присутності ініціатора реакції (використовуються різні пероксиди) полімеризується без виділення побічних продуктів [60]. Істотним недоліком цього полімеру є те, що процес приготування поліефірної смоли фактично переривають на етапах його формування, внаслідок чого, зв'язувач виявляється лише частково полімеризованим. Це означає, що сформована на окремій стадії смола зберігає запущену в процесі «варіння» реакцію і через достатній проміжок часу неминуче перейде в твердий стан впродовж певного проміжку часу. Як правило, термін придатності поліефірної смоли становить всього шість

місяців, хоча при належних умовах зберігання – рік або навіть два, що не є такими унікальними випадками. Ще одним недоліком даного продукту є наявність в смолі як мономеру стиролу, який не дозволяє проводити змішування на механічних диспергаторах типу ЕХАКТ, так як емісія стиролу при триразовому пропусненні через вальці настільки велика (спад стиролу досягає 30 %), що відбувається істотне загушення матриці і налипання на поверхню валків [61].

Серед фенолоальдегідних смол найбільш широко застосовують продукти конденсації фенолів або його гомологів (крезолів, ксиленолів) і формальдегіду - фенолформальдегідні смоли (ФФС) [58]. Термореактивні полімери на основі ФФС називаються фенопластами. Реакція конденсації відбувається в присутності каталізаторів, які можуть бути як кислотного ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), так і лужного типу ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ). Залежно від природи і співвідношення компонентів, а також від застосованих каталізаторів фенолформальдегідні смоли поділяють на резольні та новолачні [58, 62]. Синтез резольних ФФБ проводять в лужному середовищі при температурі близько  $700^\circ\text{C}$  при мольному надлишку формальдегіду. Основним їх недоліком є те, що вони нестабільні при зберіганні. При тривалому зберіганні у резолів зростає в'язкість, знижується плинність і розчинність. Максимальний термін зберігання становить 3 тижні. Новолачні ФФБ відрізняються від резольних лінійною будовою молекул. Їх отримують в кислому середовищі при невеликому надлишку фенолу. На відміну від резольних ФФБ новолачні довго зберігаються в сухих приміщеннях. Зшиваються тільки після добавки твердників (параформ або уротропін). Застосовують дані смоли в основному при приготуванні лаків і прес-порошків, виробництві пінопластів і абразивних матеріалів. Головним недоліком ФФБ в разі використання смоли у вигляді матриці для композиту з підвищеними електрофізичними властивостями є дуже високий питомий опір, який становить  $\rho v = 1,73 \times 10^{16} \text{ Ом} \times \text{см}$  [63]. Разом з тим, слід зазначити наявність у ФФБ і композицій на їх основі, порівняно високої токсичності, а



також крихкості і недостатньою хімічної стійкості в окиснювальних середовищах [64]. Тому їх часто поєднують з полімерами інших класів, формуючи компаунди з необхідними властивостями [65].

Кремнійорганічні полімери (силікони) – це з'єднання, що містять ланцюг атомів -Si-O-Si-O-, модифікований різними органічними групами [59, 66, 67]. Виділяють три основні групи кремнійорганічних полімерів, які відрізняються хімічною будовою основного ланцюга: кремнійорганічні полімери з неорганічними головними ланцюгами макромолекул, котрі складаються з чергованих між собою атомів кремнію та інших елементів (кисень, сірка, азот, алюміній, бор), при цьому вуглець входить лише до складу груп, що прикріплені до головного ланцюга (наприклад, поліорганосилоксани, поліорганосілани і поліелементоорганосилоксани); кремнійорганічні полімери з органонеорганічними головними ланцюгами макромолекул, що складаються з чергованих між собою атомів кремнію і вуглецю, а іноді й кисню (наприклад, поліорганосилоксани, поліорганосілани, поліорганосилоксани); кремнійорганічні полімери з органічними головними ланцюгами макромолекул (поліалкенилсилани). Найбільше значення в промисловості мають поліорганосилоксани (полісілоксани), а також поліметалоорганосилоксани і поліорганосілазани. Одними з найважливіших властивостей кремнійорганічних полімерів є їх поліпшені діелектричні характеристики, висока термостійкість, яка пояснюється, перш за все, високою енергією зв'язку Si-O [66], а також гідрофобність і фізіологічна інертність [68–70]. Зокрема, зшитий полідіметилфенілсілоксан при 20 °C має тангенс кута діелектричних втрат  $(1-2) \times 10^{-3}$ , діелектрична проникність 3,0...3,5 (при 800 Гц), питомий об'ємний електричний опір  $10^{17}$  Ом  $\times$  см і електрична міцність 70...100 кв/мм при товщині зразка 50 мкм. Разом з тим, поліорганосилоксани мають антиадгезійні властивості. Внаслідок незначної адгезії на поверхні поділу поліорганосилоксанів з наповнювачем залишаються несучільності і пори, що зменшує механічну міцність КМ з кремнійорганічною матрицею. Це істотно

ускладнює отримання високоміцних матеріалів, що обмежує розширення областей застосування КМ з даними полімером [20]. Іншим технологічним недоліком кремнійорганічних смол є висока температура їх затвердіння. Для більшості поліорганосилоксанів вона становить близько 200 °С, що ускладнює технологію отримання матеріалів на їх основі. Однак, введення каталізаторів та модифікування кремнійорганічних полімерів органічними смолами дозволяє зменшити температуру і скоротити час їх затвердіння. Крім того, кремнійорганічні смоли схильні до дії ароматичних вуглеводнів, таких як бензол, толуол і ін., а також хлорованих розчинників, як, наприклад, чотирьохлористий вуглець. Необхідно відзначити також токсичність вихідної сировини і кінцевого кремнійорганічного продукту, що є істотним недоліком, який ускладнює технологію отримання і переробки поліорганосилоксанів в цілому. Отже, виходячи з написаного вище, можна зробити висновок, що завдяки можливості суміщати кремнійорганічні полімери з більшістю органічних полімерів зменшується негативний вплив зазначених вище недоліків та спрощуються технології застосування даного класу полімерів у промисловості. Поліорганосилоксани переважно знайшли застосування в технології формування теплостійких КМ [20].

Поліуретани (ПУ) складаються з ланок макромолекул поліуретанових смол, пов'язаних уретановою групою. За своєю будовою вони близькі до поліефіру і поліаміду. Основними вихідними продуктами для отримання поліуретану є полі- і діізоціанати, а також високомолекулярні речовини з гідроксильними і ефірними групами. Залежно від вихідної сировини поліуретани бувають термопластичні і термореактивні, причому як тверді, так і м'які чи еластичні [71, 72]. Для отримання захисних покриттів і емалювання проводів використовують поліуретанові клеї і лаки, що відзначаються поліпшеними адгезійними властивостями, міцністю і стійкістю до деформації, а також високою теплостійкістю та водо- і атмосферостійкістю. Однак, суттєвим їх недоліком є те, що рідкі ПУ є горючими і небезпечними через токсичність вихідних мономерів –



У світовій промисловій практиці застосовували дві технологічні схеми їх виробництва: одностадійну («tufty process») і двохстадійну («advanced process»). В СРСР спочатку розвивалося виробництво епоксидних смол (ЕС) за двохстадійною технологією, за допомогою якої в ГИП ЛКП була синтезована базова смола Е-40 і на її основі шляхом сплаву зДФП асортиментний ряд ЕС: Е-41, Е-44 і Е-49 [74, 75]. В УкрНІПМ у вигляді базових були розроблені смоли ЕД-20 і ЕД-22, а на їх основі – ЕД-10, ЕД-8, ЕД-6 і ЕД-4. Слід зауважити, що головним недоліком одностадійного методу синтезу ЕС є труднощі управління процесом і регулювання якісних показників кінцевих продуктів. На сьогодні у нас і за кордоном найбільш поширений двохстадійний процес виробництва даного продукту. Зарубіжні торгові марки епоксидних смол представлені в наступному асортименті: DER 331, DER 330 (Dow Chemical (США)), Epilox 19-02, Epilox 19-03 (Leuna Harze GmbH (Німеччина)), Epikote 828, Epikote 827 Resolution Performance Products (Великобританія), Araldite, GV-250 (Huntsman Advanced Materials (раніше Ciba Geigy) (Швейцарія)), YD-128, YD-127 (Kukdo (Південна Корея)) [73, 76, 77].

На сьогодні найбільшу частку полімерного ринку СНД займають епоксидні ЛФМ, що не містять летких розчинників, а також водорозчинних складів, у яких у вигляді плівкоутворювача використовують низькомолекулярні епоксидні сполуки (ЕД-22 або ЕД-20). Додатковим фактором використання даних продуктів є результати проведених досліджень, які вказують на низьку токсичність продуктів затвердіння епоксидних смол.

Для епоксидних олігомерів, як і для інших сильно зшитих матеріалів, характерне утворення глобулярної надмолекулярної структури з діаметром глобул порядку декількох сотень ангстрем. Властивості епоксидних полімерів визначаються, головним чином, хімічною і топологічною будовою, а також надмолекулярною структурою. Глобули в епоксидних полімерах

складаються з більш щільної речовини, ніж оточуюча їх матриця. Характер глобулярної структури залежить від типу твердника і режиму зшивання [78].

Використання твердників, що містять ароматичні цикли, дозволяє отримати більш теплостійкі матеріали. Зшивання ароматичними амінами проводять при підвищеній температурі, тому кінцевий продукт характеризується високою температурою склування. Також слід підкреслити, що зазначені вище епоксидні композиції мають підвищену стійкість до дії агресивних середовищ, високий модуль пружності і межу міцності при стисненні [79]. Однак, необхідність зшивання при підвищеній температурі ускладнює процес виготовлення ПКМ (при кімнатній температурі зшивання триває 2...3 доби, такі матеріали є надзвичайно крихкими з низькою температурою розм'якшення), а високі характеристики нівелюються крихкістю і низькою в'язкістю руйнування. Тому зшиваючі агенти, які містять ароматичні цикли, не набули широкого поширення [11]. Для холодного отвердження смол з молекулярною масою меншою від 1000 у вигляді твердника застосовують аліфатичні аміни (рис. 1.2) в кількості 5...15 % від маси смоли [80].

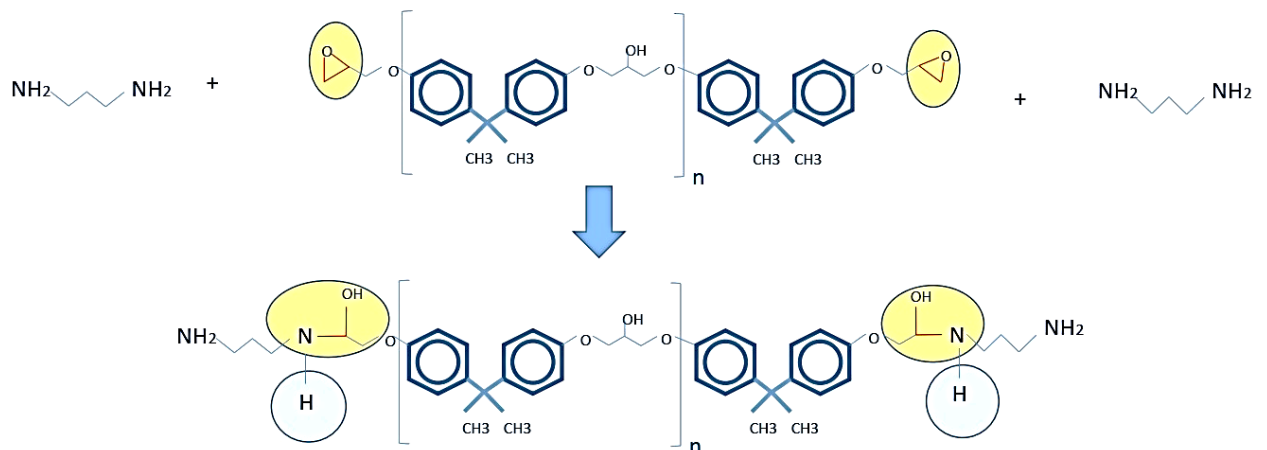


Рис. 1.2. Процес зшивання епоксидної смоли з твердником амінного типу

Найбільш поширеним аліфатичним амінним твердником є поліетиленполіамін (ПЕПА). Авторами в роботі [81] наведені результати експериментальних досліджень, які вказують на те, що використання

твердників, відмінних від ПЕПА, дозволяє в кращому випадку отримувати матеріали з аналогічними фізико-механічними характеристиками. Зокрема, межа міцності на стиск ЕК, виготовлених з використанням деяких твердників, помітно знижений порівняно з аналогічним показником для матеріалів на основі ПЕПА: у випадку продукту конденсації формальдегіду з етилендіаміном – на 3...5 %, у випадку низькомолекулярних поліаміноолігоїмідів – на 25...30 % [81]. Такі результати можна пояснити тим, що при взаємодії амінів з епоксидними смолами відбувається розрив етіленоксидного циклу і приєднання аміну, що не супроводжується виділенням побічних продуктів, тому усадка смоли при затвердінні мінімальна, а пори і здуття в готових покриттях не утворюються [82]. При цьому також слід зауважити, що процес зшивання після гелеутворення відбувається в умовах обмеженої молекулярної рухливості. Тому в повністю зшитому полімері поряд з гель-фракцією завжди присутня золь-фракція у вигляді низькомолекулярних розчинних речовин. Це означає, що при кімнатній температурі тривалість затвердіння становить близько 24 год, однак ступінь зшивання продовжує збільшуватися впродовж 10...30 діб і у кінця цього періоду становить 65...70 %. Для підвищення ступеня затвердіння і стабілізації властивостей продуктів проводять термообробку (сухий прогрів) при 60...120 °С впродовж 2...12 год [79, 83]. У процесі термообробки відбувається збільшення показників багатьох фізико-механічних властивостей полімеру (зокрема, модуля пружності і межі міцності при стисненні).

Отже, ПКМ на основі епоксидних смол, зшитих аліфатичними амінними твердниками, має наступні переваги серед інших термореактивних зв'язувачів даного класу:

- хімічна стійкість, водо- і атмосферостійкість;
- невисока температура зшивання;
- порівняно невисока усадка і, як наслідок, стабільність розмірів покриття або виробів на їх основі;

- висока адгезія як до металевих, так і до неметалевих субстратів, а також до багатьох типів наповнювачів;
- можливість широкого варіювання властивостей кінцевого продукту за рахунок зміни рецептурних і технологічних чинників;
- поліпшена теплостійкість і термостабільність.

Варто додати, що вироби з епоксидних смол після їх остаточного формування підлягають обробці механічними методами, а також їх з'єднують з іншими виробами або матеріалами за допомогою клеїв. У разі низького ступеня зшивання можливі варіанти зварюванням таких виробів хімічним способом.

Як показав аналіз існуючих видів і класів полімерів, найбільш перспективними матричними зв'язувачами для створення нових ПКМ є термореактивні (сітчасті) полімери. У свою чергу, серед широкої гами реактопластів (поліефірних, фенолформальдегідних, поліуретанових, кремнійорганічних та ін.), які використовують для формування КМ, кращими за властивостями є епоксидні смоли. Вони найчастіше знаходять застосування в практиці, позаяк мають високі показники фізико-механічних та теплофізичних характеристик, а також гарну змочуваність і адгезію до інших матеріалів. Характеризуються малою усадкою (1,0...1,5 %) і невеликим вмістом пор (1,0...3,0 %). Легко зшиваються при нормальній і підвищеній температурах без застосування зовнішнього тиску, в автоклавах. Більшість матеріалів на основі перерахованих вище смол за основними показниками поступаються епоксидно-діановим олігомерам.

У зв'язку з вищесказаним актуальною є розробка багатофункціональних епоксидних композитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів на основі епоксидно-діанової смоли ЕД - 20 та твердника ПЕПА. Такий вибір компонентів олігомерного зв'язувача обумовлений перерахованими вище властивостями, а також унікальними характеристиками, які практично не мають зарубіжних аналогів [74]. Матеріали на основі епоксидних діанових

смола характеризуються простим технологічним процесом виготовлення виробів і захисних покриттів, відносно дешевизною сировини і розвиненою базою на його основі. Це, в свою чергу, дає можливість для багатотонажних поставок обраного епоксидно-діанового олігомеру на територію України і за її межі, забезпечуючи конкурентоспроможність виготовлених покриттів як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринку.

## **1.2. Методи модифікації епоксидного зв'язувача**

Як було зазначено вище, серед широкої гами полімерних зв'язувачів, які використовують для формування КМ, перспективним є застосування епоксидно-діанових смол, частка яких становить 90...92 % від усього обсягу розроблених в світі епоксидів [84]. Однією з переваг даного класу полімерів є їх хімічна інертність, що дозволяє вводити найрізноманітніші домішки, розчинники, наповнювачі і пігменти, надаючи широкі можливості модифікації структури для підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів і композитів на їх основі. Це, в свою чергу, при необхідності створення нових полімерних композицій із заданими технологічними та конструктивними властивостями, дозволяє не вдаватися до синтезу нових видів зв'язувачів, що пов'язано з великими витратами при їх виробництві, а використовувати більш рентабельні методи формування ПКМ.

У цьому контексті метод модифікації є одним з найбільш доступних і економічно доцільних процесів регулювання та поліпшення структури вже існуючих епоксидно-діанових олігомерів, сприяючи таким чином появі вже другого покоління епоксиолімерів – модифікованих епоксидних смол. Для досягнення даної мети використовують хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи модифікації епоксидних зв'язувачів, які у достатній мірі реалізують поставлені завдання і дають необхідний результат [84, 85].



Хімічну модифікацію вже синтезованих макромолекул епоксидних смол або твердників проводять за допомогою введення в систему реакційних домішок у вигляді розчинних порошків з різним хімічним складом, розчинників, активних розріджувачів і пластифікаторів, що вступають в хімічну реакцію з молекулярною сіткою епоксидного зв'язувача. З аналізу літературних даних [86, 87] випливає, що цілеспрямована модифікація епоксидно-діанових олігомерів зі збільшенням вмісту в макромолекулах полярних функціональних груп ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CONH$ ) приводить до підвищення адгезійної міцності матеріалів. Одним з основних шляхів підвищення захисних властивостей покриттів також є спрямована модифікація різними цільовими добавками, наприклад сполуками з кратними зв'язками, імідами, амінокислотами та ін. Крім того, використання таких домішок дозволяє здійснювати зниження енерговитрат при створенні покриттів високотемпературного зшивання за рахунок каталітичного впливу на процеси полімеризації і дополіконденсації, що відбуваються в плівкоутворюючих системах, забезпечуючи при цьому можливість використання впливу менших температурно-часових полів [86]. Зокрема, в роботі [88] авторами синтезовані і досліджені нові плівкоутворювальні імідовмісні композити з поліпшеними адгезійними властивостями, підвищеною твердістю, стійкістю до ударів, вологостійкістю і зниженим водопоглинанням, досягнутим шляхом модифікації епоксидіанового олігомеру форполімером поліаміду – поліамідокислотою (ПАК). У результаті проведених досліджень оптимальний результат був досягнутий при прогріванні зразків олігомерного складу за температури  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 140...160 хв при вмісті модифікатора ПАК – в межах 1...2 % від маси сухого залишку епоксидіанової смоли. При цьому, водостійкість такої композиції поліпшується в 2 рази, міцність при ударі – в 5 разів, а водопоглинання знижується з 3,32 % до 0,47 % (1,5 % ПАК) порівняно з немодифікованою епоксидіановою композицією. Автори пояснюють збільшення вищеописаних показників за рахунок наявності великої кількості активних функціональних

груп (карбоксильних, амідних, карбонільних, кінцевих ангідридних і аміногруп), що зумовлює принципову можливість їх взаємодії з епоксидними групами діанового олігомеру, забезпечуючи формування густозшитої сітчастої структури в плівкоутворювачі при термообробці системи. Авторами роботи [89] наведені результати хімічної модифікації меламіноалкідної і епоксидної смоли. В процесі даного дослідження встановлено, що захисні покриття на основі епоксидіанової смоли ЕД – 20, модифікованої аліфатичним поліізоціанатом 2К100, затверджені поліетиленполіаміном, відрізняються зменшеною крихкістю, достатньо великою міцністю при згинанні, більшою в 1,5...1,7 рази міцністю при ударі, підвищеною термо- і хімічною стійкістю, а також зниженим водопоглинанням. Таке поліпшення властивостей покриттів на основі модифікованого олігомеру автори роботи пояснюють утворенням більш густою, але еластичною просторовою сіткою за рахунок введення в епоксидний олігомер гнучких уретанових ланок, що полегшують релаксаційні процеси і дисипацію підведеної механічної енергії.

Одним з поширених і ефективних методів модифікації є введення сірковмісних фрагментів в ланцюг олігомеру або інших груп, що призводить до появи специфічних властивостей КМ [90]. Доступність і висока реакційна здатність елементної сірки багато в чому зумовлює можливість її використання в органічному і макромолекулярному синтезі, а також у вигляді модифікації різних олігомерних зв'язувачів [91–93]. Зокрема, на основі затверджених полісульфідних олігомерів виготовляють тіоколові герметики з унікальними властивостями і високою довговічністю, які знайшли найбільше застосування в будівельних конструкціях, а також авіаційній промисловості [94]. У роботі [95] проведено дослідження стосовно введення сірчанних домішок в обрані епоксидіанові смоли та вивчені їх характеристики. Авторами даного дослідження було встановлено, що оптимальними модифікаторами для смол є тіоколи, синтетичні полісульфідні каучуки, які стабілізують структуру епоксидного зв'язувача. Це дозволяє

отримати композиції з поліпшеними адгезійними властивостями до металевих поверхонь і відповідно застосовувати їх при зведенні розбірних металевих конструкцій. Авторами роботи [96] було показано, що введення полімерної і технічної сірки до складу брекерних гум забезпечує підвищення показників міцності матеріалів внаслідок істотного впливу полісульфідних хімічних зв'язків на структуроутворення матеріалів. У роботі [97] наведені результати дослідження зміни фізико-механічних і експлуатаційно-технологічних властивостей полівінілхлоридних композицій при введенні сірковмісних домішок. Авторами встановлено, що введення 0,50...1,00 мас.ч. сірковмісних домішок дозволяє поліпшити термостабільність, показник плинності розплаву і міцність композитів за рахунок процесу внутрішнього і міжмолекулярного структурування. Визначено, що використання у вигляді модифікуючого компоненту сірки приводить до збільшення показників міцності на 23 %, термостабільності – на 30 % і ПТР – у 2,3 рази відповідно. Однак, перспективи масштабного застосування сірки у вигляді модифікатора пов'язують в першу чергу з матеріаломісткими галузями – будівельною і будівельно-дорожньою індустрією, точніше з розробкою КМ, такого як сірчаний бетон [98, 99], сірчаний цемент [100], сіркоасфальтобетон [100] і ін. Разом з тим слід констатувати, що прикладів використання сірки або її компонентів у вигляді модифікатора для реактопластів в науково-технічній літературі нами було виявлено дуже мало. Можна стверджувати про актуальність проведення досліджень в даному напрямку.

Виходячи з вищенаведеного необхідно також підкреслити [101, 102], що одним з найважливіших умов позитивного впливу модифікації на властивості полімерних композитів, крім хімічно активних домішок, є їх рівномірний розподіл в об'ємі полімерної матриці. Тут важливе значення з точки зору технологічного процесу формування матеріалів має в'язкість полімерного зв'язувача. У зв'язку з цим варто звернути увагу на загальний недолік епоксидних зв'язувачів, що мають досить жорстку молекулярну структуру. Це призводить до збільшення в'язкості за наявності добавок, що істотно

позначається на технологічних і реологічних параметрах композицій при формуванні виробів.

Як вирішення проблеми для зниження в'язкості епоксидних композицій використовують різні розріджувачі у вигляді розчинників і пластифікаторів, які вводять до складу полімерної матриці в широкому діапазоні концентрацій. Результатом є помітне зниження фізико-механічних властивостей і істотна усадка ПКМ [103–108]. Це пов'язано з тим, що пластифікатор призводить до розпушення структури полімерного зв'язувача, паралельно знижуючи температуру склування  $T_c$  і міцність отриманих ПКМ. У свою чергу застосування розчинників викликає утворення великої кількості пор і появу залишкових напружень в об'ємі композитів. Для зниження в'язкості епоксидних систем без летких розчинників в їх склад вводять реакційноздатні розчинники – монофункціональні епоксидні мономери з високою температурою кипіння, наприклад такі як бутілгліциділовий ефір, монооксид вінілціклогексен, фенілгліциділовий ефір та ін. Ці монофункціональні епоксидні мономери значно зменшують в'язкість системи. Однак, варто зауважити, що їх не можна вводити в великій кількості, оскільки вони є агентами які розривають ланцюг, знижують функціональність системи і її міжмолекулярний розподіл [86].

У даному аспекті актуальним є застосування ще одного виду модифікації епоксидного зв'язувача – фізичної. Фізична модифікація досягається наступними видами обробок [84]: променевою (УФ-та ІЧ-випромінювання) [109–111], термічною [112], періодичним деформуванням (ультразвук і вібрація) [111, 113–117], вакуумно-компресорною [118], в електричних і магнітних полях [109, 119–121]. Вони суттєво впливають на молекулярну рухливість, структурну впорядкованість, швидкість і ступінь затвердіння, що позначається на поліпшенні деформаційно-міцнісних і адгезійних характеристиках матеріалів, знижується рівень залишкових напружень, збільшується довговічність, до того ж значно скорочується час затвердіння і знижується в'язкість. Зокрема, добре відомо [122–126], що

ефективними методами зміни в'язкості полімерних систем є цілеспрямований вплив ультразвукової обробки (УЗО) і нагрівання зв'язувача. Зокрема, в роботі авторів [126] вивчена температурна залежність в'язкості діанової епоксидної смоли. Результати дослідження, показали, що зі збільшенням температури в'язкість епоксидної смоли зменшується і в координатах « $\ln \eta - 1/T$ » цей залежність близька до лінійної. Разом з тим, при «критичній температурі»  $\sim 55$  °С дана залежність може бути розділена на дві прямолінійні ділянки, що разом з додатковими калориметричними дослідженнями епоксидної смоли вказує на складний характер температурної залежності в'язкості епоксидної смоли ЕД–20, який пов'язаний з її структурною неоднорідністю. У той же час відомо [127–129], що в рідких середовищах ультразвук (УЗ), поширюючись, відбивається від межі поділу середовищ і викликає процеси кавітації, які мають важливе значення в процесі ультразвукової деструкції полімерів [128]. Такий ефект в УЗ полі є суперпозицією двох процесів: дії механічної напруги при деформації макромолекул, викликаних безпосередньо кавітацією, а також обумовлені дією ударних хвиль, кумулятивних струменів, мікропотоків [128, 129] і їх тертям між собою. Це може призводити до руйнування головним чином макромолекул з найбільш довгими ланцюгами або їх агрегатів, а також до підвищення локальних температур і, як наслідок, забезпечується можливість здійснення процесів ініціювання з утворенням вільних радикалів макромолекул.

Зокрема, у роботі [130] після обробці УЗ (з частотою 22 кГц при інтенсивності  $14 \text{ Вт/см}^2$ ) затверджених при кімнатній температурі акрилових та епоксидних полімерів спостерігали процес структурування з утворенням поперечних зв'язків. Результати дослідження в'язкості олігомерів епоксидних смол [131] показали, що УЗ обробка з потужністю  $2...7 \text{ Вт/см}^2$  приводить до зменшення в'язкості, а при знятті УЗ в'язкість відновлюється за  $10...60$  с. Навпаки, в роботах [132–137] було досліджено впливу УЗ на властивості епоксидіанових олігомерів ЕД–20 і ЕД–8 впродовж 60 хв і у

діапазоні частот від 3 до 10 кГц. Було встановлено, що в'язкість олігомерів збільшується і після зняття впливу до вихідного стану не відновлюється. Визначено екстремальну залежність в'язкості смоли від часу обробки з максимумом при 30 хв. У роботі [138] було встановлено, що УЗ обробка олігомерів епоксидних адгезивів до і після нанесення на підкладку призводить до прискорення процесу затвердіння і отримання більш міцного з'єднання від 7 до 115 %. Автори вважають, що ультразвукова обробка підвищує щільність і однорідність глобулярних структур в епоксидних полімерах, оскільки ІК-спектри оброблених та необроблених зразків ідентичні. Збільшення адгезійної міцності покриттів оброблених УЗ в роботах [131, 139] пов'язують зі збільшенням кисневмісних груп (інтенсивність смуг поглинання за хвильових чисел 1710 і 3450  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням карбоксильних і гідроксильних груп). Авторами робіт [140–145] показано, що ультразвуковий вплив на полімерні розчини забезпечує процеси диспергування полімерних композиційних матеріалів, особливо тих, які містять наночастки. Це додатково забезпечує суттєве поліпшення властивостей композитів.

Отже, виходячи з вищенаведеного можна зробити висновок, що модифікація полімерних зв'язувачів є невід'ємною частиною технології створення епоксидних композитів другого покоління з поліпшеними властивостями у комплексі.

### **1.3. Фізико-хімічна модифікація епоксидного зв'язувача при створенні композитних матеріалів**

На сучасному етапі розвитку полімерного матеріалознавства фізико-хімічна модифікація складових компонентів реактопластичних матриць є основним напрямком у створенні функціональних ПКМ конструкційного призначення. До такої модифікації відносяться: введення твердих нерозчинних активних або неактивних наповнювачів, поверхнево активних речовин (ПАР) і інших легуючих домішок з метою поліпшення фізико-

механічних і експлуатаційних властивостей композитів [84, 146]. Ще однією важливою причиною використання наповнювачів є зниження вартості КМ, а також надання матеріалам необхідних властивостей. Вперше наповнений полімер почав розробляти доктор Бейкеленд (Leo H. Baekeland, США), який відкрив на початку 20 ст. спосіб синтезу фенолформальдегідної (бакелітової) смоли. Варто зауважити, що ця смола – речовина крихка і відзначається невисокою міцністю. Однак, Бейкеленд виявив, що добавка волокон, зокрема, деревинної муки до смоли збільшує міцність отриманого матеріалу. Створений вченим бакеліт – набув великої популярності. Технологія приготування по суті першого ПКМ також виявилася проста: суміш частково затвердженого полімеру і наповнювача – прес-порошок – під тиском незворотно твердне у формі. Перший серійний виріб зроблений за даною технологією в 1916 році, це – ручка перемикача швидкостей автомобіля «Роллс-Ройс». Таким чином було покладено початок виробництва і відкриття нових матеріалів на базі термореактивних, а також, пізніше, термопластичних матриць, наповнених різними добавками, що забезпечують основні конструктивні і функціональні властивості КМ.

Під функціональними ПКМ, як правило, розуміють матеріали, які відзначаються необхідними властивостями, обумовленими сферами їх застосування. Зокрема, такими матеріалами є як класичні, так і наномодифіковані ПКМ. До функціональних ПКМ зазвичай відносять такі матеріали: електроізоляційні [147]; корозійностійкі [148–150]; теплоізоляційні [151], в тому числі для бездротових мереж, спінені; струмопровідні [152, 153]; дугостійкі [154]; фрикційні [155]; антифрикційні [156–158]; вогнестійкі [159–161]; гідрофобні [162]; тріщиностійкі [163]; екрановані [164] та інші [146, 165]. Як правило, наповнювач в таких композиціях забезпечує основні конструктивні і функціональні властивості КМ. Тому основною вимогою при виборі наповнювача є відповідність його властивостей цільовим призначенням функціональним полімерним конструкційним матеріалам (ФПКМ).

Зокрема, наприклад, в роботі Стухляка П.Д., Букетова А.В. та Редько О.І. [166] досліджено вплив вмісту та природи дисперсних наповнювачів на відносну зносостійкість епоксидних композитів. У вигляді домішок використовували грубодисперсні (63 мкм) наповнювачі у вигляді зольних мікросфер (ЗМ), часток коричневого шламу (КШ) та карбїду кремнію. У вигляді дрібнодисперсних (10...20 мкм) наповнювачів вводили частки вспученого вермикулїту (ВВ), газової сажї (ГС) і оксиду хрому зеленого. Експерименти показали, що введення дисперсних часток карбїду кремнію і оксиду хрому забезпечує формування міцно зшитих тиксотропних гетерогенних двокомпонентних композитів з мінімальними залишковими напруженнями, а зношування в таких матеріалах відбувається за механізмом мікрорїзання. У композиції з поліпшеними антикорозійними властивостями [167], автори з метою підвищення теплостійкості функціонального покриття як основний наповнювач використовували частки оксиду міді з дисперсністю 63 мкм. Для поліпшення когезійної міцності гетерогенних систем у вигляді додаткового наповнювача вводили дрібнодисперсний оксид берилїю (10...20 мкм). Седиментаційну стійкість наповненого матеріалу і тиксотропні характеристики, в свою чергу, істотно підвищили за рахунок введення g – амінопропілаеросилу, обробленого g – амінопропил-триетоксисилановим апретом. У вигляді антипіренів для зниження горючості покриття на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 автори роботи [168] використовували азотовмісний піноутворювач, паралельно до складу композиції також вводили невелику кількість мінерального наповнювача на основі базальту з метою підвищення жаростійкості вогнезахисного епоксиполїмеру. У результаті теоретичних і експериментальних досліджень авторами роботи [169] у вигляді агенту спучення для вогнестійкої композиції на основі епоксидної діанової смоли рекомендується використовувати бісульфат графіту. Дана антипіренна добавка є електролітичним з'єднанням графіту слабо пов'язаної шаруватої структури, який здатний утворювати шаруваті сполуки з великою кількістю речовин. Для надання епоксидним композиціям



антистатичних і діелектричних властивостей використовують різні гібридні наповнювачі, один з яких повинен бути електропровідним (як правило вуглецевий наповнювач), який і забезпечує утворення ланцюгових структур. Наприклад, в результаті введення 5,00 мас.ч. графітових наповнювачів (тигельний, терморозширений графіт або сажа) вдається значно знизити питомий опір матеріалу, за рахунок чого розроблені композиції можна віднести до класу антистатичних матеріалів. Одним із способів формування класичних полімерних композицій функціонального призначення з необхідними електричними властивостями, зокрема, діелектричною проникністю ( $\epsilon$ ) автори в роботі [170] у вигляді наповнювача використовували порошкоподібний доломіт. Дана добавка містить подвійну вуглекислу сіль кальцію і магнію ( $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ ), яку вводили в кількості від 5,00 до 30,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли, пластифікованої дибутилфталатом і затвердженою діетилентриаміном (ДЕТА). У роботі були випробувані різні фракції меленого доломіту, найбільш стабільні результати були отримані при використанні порошку з розмірами часток 7...12 мкм, при цьому показники  $\text{tg}\delta$  змінюються не суттєво і мають один порядок, а зміни ( $\epsilon$ ) істотні – від 3,5 до 8,0. Це дає можливість регулювати діелектричну проникність композицій і отримувати в кожному конкретному випадку матеріал з наперед заданим і чітко визначеним її значенням.

Разом з тим, на сьогодні особливу увагу приділяють вивченню властивостей наноструктурних матеріалів, як найбільш перспективних багатофункціональних ПКМ. Вони відрізняються від звичайних композитів тим, що наночастки характеризується розміром у нанометричному діапазоні (1...100 нм) і значно більш розвиненою площею поверхні порівняно з мікрочастками. У зв'язку з цим властивості нанокомпозитів в значно більшій мірі залежать від морфології часток наповнювача і характеру взаємодії компонентів на поверхні поділу фаз [171]. Це є однією з причин того, що при переході від мікро- до нанорозмірних часток КМ набувають нових властивостей, які не досяжні при використанні часток мікронного розміру.

Введення нанодисперсних наповнювачів є найбільш ефективним способом спрямованого регулювання властивостей епоксидних полімерів, що дозволяє підвищити показники теплостійкості [172], механічної міцності і жорсткості [173, 174], хімічної стійкості і діелектричних властивостей [174–176]. При цьому варто зауважити, що нанокompозитні матеріали поділяються на нанокompозити та наноструктуровані композити. Перші – характеризуються наявністю наночасток у складі полімерної матриці в кількості понад 5 % мас. Другі – є матеріалами, в яких вміст нанорозмірних часток наповнювача не перевищує 5 % мас [171].

Значну увагу в цьому плані привертають полімерні нанокompозити з поліпшеними діелектричними властивостями, під якими розуміють матеріали з поліпшеними електропровідними й іншими електрофізичними параметрами, зокрема, діелектричної проникності. Для даних КМ важливі контактні явища на межі поділу фаз «наповнювач – полімер», які в значній мірі визначають вищеописані властивості композицій. Утворення провідних шляхів в багатофазній системі залежить від здатності часток електропровідної фази утворювати добрий електричний контакт при їх зіткненні або зближенні. Тому у вигляді електропровідних часток використовують порошки металів, графіт, подрібнені вуглецеві волокна, а також технічний вуглець (сажа) [177].

Наприклад введення наночасток оксиду алюмінію в епоксидний зв'язувач покращує його адгезію до сталі [178]. Спостерігали підвищення температури склування, зниження коефіцієнту лінійного розширення і збільшення електропровідності [179]. Однак, тут же слід зазначити й негативні сторони використання порошоків металу у вигляді наповнювачів для ПКМ. Однією з них є те, що більшість металевих порошоків, розподілених в матриці ПКМ, часто окиснюються і це призводить до зростання електричного опору, а також до перешкод міжфазової взаємодії з полімерною матрицею, знижуючи з часом, адгезійну міцність матеріалу. Позаяк металеві наповнювачі не схильні до утворення провідних ланцюжків в структурі

полімеру (частки металу розташовуються хаотично), то при їх введенні у зв'язувач в кількості до 50...60 % спостерігали суттєве зниження провідності. Високий вміст металевого наповнювача підвищує масу і погіршує механічні властивості матеріалу, а велика щільність не дозволяє рівномірно розподілятися в полімерному зв'язувачі, що, у свою чергу, призводить до неоднорідності ПКМ [180–182]. Застосування композицій з благородних і тугоплавких металів економічно не вигідно, оскільки технологія виготовлення ПКМ повинна бути максимально проста і при цьому необхідно забезпечувати отримання максимально можливого однорідного матеріалу. Використання вуглецевих матеріалів у вигляді струмопровідних компонентів з метою мінімізації контактної опору між частками має переваги порівняно з металами [183, 184]. Це в першу чергу обумовлено тим, що оксиди вуглецю – гази, тому незалежно від походження вуглецевих матеріалів немає необхідності досліджувати можливість утворення оксидної плівки на поверхні даних часток. Стосовно більшості діелектриків вуглець хімічно пасивний в широкому діапазоні температур.

Варто відзначити, що електропровідні вуглецевонаповнені композити знаходять широке застосування для виготовлення:

- датчиків температури, тиску, оптичного та інфрачервоного випромінювання, хімічних речовин, біосенсорів та ін. [185–188];
- електродів електрохімічних пристроїв (джерела струму, електролізери, іоністори) [189, 190];
- струмопровідних і антистатичних покриттів [191, 192];
- нагрівальних елементів [152, 162];
- покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання [193].

Аналіз літературних даних показав, що сьогодні найбільша увага приділяється вивченню різних наноструктурних матеріалів у вигляді вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [194], багатошарових вуглецевих нанотрубок (БВН) [195], карбонанотрубок (КНТ) [196], нановолокнистого вуглецю (НВВ) [197], фулеренів [198], графенів [199], нанодисперсних алмазів [200] і

т.д. Дані матеріали характеризуються високою хімічною стабільністю, механічною міцністю і змінною залежно від заданих параметрів електропровідністю, що визначає їх практичне застосування в різних областях науки і техніки. Однак, незважаючи на комплекс незаперечних переваг вищеописаних нановуглецевих матеріалів існують і труднощі з їх практичним використанням на рівні промислового виробництва, де їх впровадження ще не реалізовано в досить повній мірі. Однією з головних причин є відсутність досконалої технології рівномірного диспергування нанотрубок в полімерній матриці. Також, не дивлячись на безліч існуючих способів отримання перерахованих вище нановуглецевих структур, вони залишаються одними з найдорожчих матеріалів свого сегменту. До того ж технологія їх очищення – відділення якісних часток від дефектних аналогічно потребує суттєвого доопрацювання та вдосконалення. Разом з тим слід звернути увагу і на те, що концентрація таких наночасток в матриці зазвичай коливається від 0,01 до 0,5 мас. %, Оскільки подальше збільшення кількості добавки призводить до збільшення дефектності сітки, що погіршує механічні властивості матеріалу.

У свою чергу, наповнювачі у вигляді численних видів технічного вуглецю і нанодисперсної сажі також є сумісними практично з будь-якою полімерною матрицею, мають добру адгезію, легко змішуються і, головне, відзначаються досить невисокою вартістю порівняно з вищеописаними продуктами. Вуглецеві наночастки при введенні в епоксидний зв'язувач усувають дефекти структури матеріалу, підвищують його однорідність і щільність зшивання. Також вони дозволяють підвищити показники механічної міцності, теплостійкості і діелектричних властивостей. До того ж, розміри наночасток і їх агломератів істотно впливають на тріщиностійкість епоксидних композицій.

Разом з тим необхідно зазначити, що багато полімерів чутливі до дії сонячного світла, зокрема ультрафіолетового сегменту його спектру. Під впливом ультрафіолету (УФ) полімер може змінювати колір, його поверхня

починає кришитися або розтріскуватися. Завдяки додаванню в структуру полімерної матриці технічного вуглецю (сажі) вдається домогтися поглинання добавкою більшої частини УФ-випромінювання, захищаючи таким чином, матеріал від його шкідливого впливу й продовжуючи термін його експлуатації [183]. Багато авторів відзначають перспективність використання у вигляді наповнювача для ФПКМ технічний вуглець (сажу) [201–203]. Зокрема, Mailabari та ін. досліджували електричні властивості епоксидних композитів, наповнених сажею. Було встановлено, що поріг перколяції, тобто вміст наповнювача, при якій відбувається різкий стрибок електропровідності, в таких системах становив 20...25 мас. %. Також показано, що на електричний опір композиту впливає величина наночасток, морфологія і їх вміст [202]. Однак, Mamunya та ін., досліджуючи широкий спектр термопластів, наповнених сажею, встановили, що поріг перколяції в таких системах варіюється від 4,5 % до 25,0 % і безпосередньо залежить від взаємодії між полімером і наповнювачем [203]. Одним із шляхів поліпшення електричних властивостей системи і зниження порогу перколяції є використання нанорозмірних наповнювачів. Зокрема, Zhang та ін. використовували нанодисперсному сажу для створення нанокompозитних матеріалів на основі епоксидної смоли для виготовлення гнучких сенсорів [204]. Вони встановили, що введення нанорозмірної сажі призводить до різкого збільшення електропровідності системи, однак поріг перколяції виявився досить великим і становив 19...24 %. Однак, Choi та ін. повідомили про позитивний ефект зниження розмірів часток сажі і встановили, що поріг перколяції в системі нейлон-наносажа складає 3 % [205]. Отже, вплив, який чинить нанодисперсна сажа на електричні властивості полімерної матриці є неоднозначним і потребує подальшого вивчення.

Епоксикомпозитні системи, модифіковані нанодисперсною сажею, мають широкий потенціал для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю. На відміну від керамічних наповнювачів, які традиційно використовують для створення матеріалів з високою

діелектричною проникністю, застосування сажі у вигляді наповнювача покращує механічні властивості таких матеріалів і розширює сферу їх застосування [206]. Наприклад, Ху та ін. повідомили про розроблення перспективних матеріалів на основі епоксидного полімеру і сажі для створення конденсаторів великої ємності [207]. При цьому досліджувані матеріали характеризуються високим значенням діелектричної проникності, яка при частоті 10 кГц становила 2300. Однак, отримані композити продемонстрували значну залежність проникності від частоти, що є недоліком при створенні конденсаторів. Для забезпечення частотної інваріантності і високих значень діелектричної проникності слід використовувати частки наповнювача з перехідною структурою, щоб створити мінімальний градієнт властивостей між наповнювачем і полімерною матрицею [208]. Цим вимогам відповідають частки нанодисперсної сажі, що має структуру типу «ядро – оболонка», де ядром є вуглець, а оболонкою – різні функціональні групи, які розташовані на поверхні частки. Даний наповнювач має відносно невелику електропровідність, що робить перспективним його використання для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю.

#### **1.4. Висновки до огляду літератури**

Проведений на основі літературних і патентних даних аналіз сучасного стану досліджень в області створення багатофункціональних полімерних нанокомпозитів показав перспективність застосування у вигляді матриці епоксидно-діанової смоли ЕД - 20 та твердника ПЕПА. Такий вибір компонентів олігомерного зв'язувача обумовлений перерахованими вище властивостями, а також унікальними характеристиками і простим технологічним процесом виготовлення виробів та захисних покриттів. Слід врахувати також відносно невисоку вартість сировини і розвинену базу, що дає можливість реалізацію багатотоннажних поставок матеріалів на

територію України, забезпечуючи конкурентоспроможність виготовлених покриттів як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринку.

Встановлено, що ефективним та цілеспрямованим модифікуванням матриці є застосування добавок зі значним вмістом полярних функціональних груп. З аналізу літературних даних також виявлено перспективність використання компонентів на основі сірки за рахунок її високої реакційної здатності і доступності, що зумовлює можливість використання даного елемента у вигляді модифікатора або структурної його складової. Разом з тим, відсутність у науково-технічній літературі широкого спектру досліджень стосовно модифікації реактопластів сірчаними добавками підкреслює ще більший інтерес і актуальність проведення досліджень в даному напрямку. У свою чергу ефективним вектором реалізації запропонованого шляху є фізична модифікація епоксидного зв'язувача. Нагрівання призводить до зниження в'язкості композицій, при цьому не погіршуючи фізико-механічні та теплофізичні властивості матеріалів. Це дозволяє спростити технологічний процес формування та нанесення покриттів з ПКМ на поверхні практично будь-якої складності.

Модифікація полімерів ультразвуком приводить до інтенсифікації технологічних процесів (зниження в'язкості зв'язувача, диспергування наповнювача в об'ємі композиції), що забезпечує підвищення адгезійної міцності, фізико-механічних та експлуатаційних характеристик одержуваних ПКМ в цілому.

З розглянутих літературних даних також випливає, що фізико-хімічна модифікація епоксидно-діанового олігомеру є одним з найголовніших процесів у створенні функціональних ПКМ із заданими властивостями. Природа наповнювача та його характеристики (розмір часток, топологія їх поверхні, щільність і т.д.) визначають і регулюють структуру, а, отже, й основні властивості ФПКМ. У процесі аналізу літературних джерел встановлено, що введення нанодисперсних наповнювачів є найбільш ефективним способом спрямованого регулювання властивостей епоксидних

полімерів. При цьому, розглядаючи широкий спектр нанодобавок у вигляді наповнювача для підвищення електрофізичних властивостей виявлені істотні недоліки деяких з них. Зокрема, більшість металевих порошоків, розподілених в матриці, часто окиснюються і це призводить до зростання електричного опору та погіршення адгезійної міцності матеріалів. Високий вміст даних наповнювачів підвищує масу і погіршує механічні властивості композитів, а також призводить до неоднорідності їх структури. Застосування композицій з благородних і тугоплавких металів економічно не вигідно і практикується в рідкісних специфічних випадках. Навпаки, вуглецеві матеріали незалежно від походження відносно більшості діелектриків хімічно пасивні в широкому діапазоні температур, а також не утворюють оксидної плівки на поверхні часток. Вуглецеві наночастки при введенні в епоксидний зв'язувач усувають дефекти структури матеріалу, підвищують його однорідність і щільність зшивання. Це забезпечує підвищення показників механічної міцності, теплостійкості і діелектричних властивостей матеріалів.

Епоксикомпозитні системи, модифіковані технічним вуглецем у вигляді нанодисперсної сажі, мають широкий потенціал для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю. На відміну від керамічних наповнювачів, які традиційно використовують для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю, використання сажі у вигляді наповнювача покращує механічні властивості таких матеріалів і розширює сферу їх застосування.

З огляду на вище сказане у роботі необхідно вирішити такі теоретичні та практичні завдання:

1. Розробити модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними властивостями, яка містить полярні функціональні групи та сірку у вигляді структурної її складової.

2. Дослідити вплив вмісту обраного модифікатора в епоксидному олігомері для створення епоксиолімеру другого покоління з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.



3. Встановити вплив нанонаповнювача у вигляді нанодисперсного технічного вуглецю (сажі) на фізико-механічні, теплофізичні та електрофізичні властивості епоксикомпозитних матеріалів.

4. Дослідити вплив фізичної модифікації у вигляді нагрівання та ультразвукової обробки на структуру і фізико-механічні властивості модифікованих та наповнених нанодисперсною добавкою композицій.

5. Оптимізувати у зв'язувачі вміст добавок у вигляді модифікатора і нанодисперсного наповнювача для створення захисних покриттів з поліпшеними адгезійними, фізико-механічними, електрофізичними і діелектричними властивостями.

6. Видати рекомендації щодо створення нанокмполітів та захисних покриттів на їх основі з поліпшеними фізико-механічними і діелектричними властивостями, а також здійснити їх впровадження в промисловість.

## **РОЗДІЛ 2**

### **ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ**

У розділі викладені характеристики компонентів предмету дослідження, якими є багатофункціональні епоксидні нанокompозити з поліпшеними діелектричними властивостями. Наведено методики дослідження адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних і електрофізичних властивостей композитів, а також вивчення залишкових напружень. Описано методи вивчення характеристик структури досліджуваних матеріалів (оптична мікроскопія, термогравіметричний (ТГА) і диференціально-термічний (ДТА) аналіз). Експериментальні випробування експлуатаційних характеристик матеріалів проводили в лабораторних і виробничих умовах.

#### **2.1. Об'єкти дослідження їх характеристика і властивості**

Виходячи з наведеного в розділі 1.1 літературного аналізу, на сьогодні епоксидні смоли є одними з найбільш широко застосовуваних матеріалів при створенні виробів різного функціонального призначення, здатних працювати в жорстких умовах експлуатації. Це обумовлено комплексом необхідних властивостей, таких як висока адгезійна міцність до різних металевих і неметалевих основ, в тому числі і до поверхонь багатьох типів наповнювачів, підвищеними показниками міцності, доброю змочуваністю, незначним вмістом пор і невеликою усадкою, можливістю затвердіння при низьких температурах, відсутністю або незначним виділенням летких продуктів при затвердінні, стійкістю до дії агресивних середовищ і підвищених температур. Тому у вигляді основного компонента для матриці обраний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що містить 21% епоксидних груп (табл. 2.1) [1, 102]. Загальна хімічна формула епоксидної смоли вищезазначеної марки показана на (рис. 2.1) [73].

Таблиця 2.1

Характеристики епоксидного діанового олігомеру  
марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84)

Характеристики	Показники
Зовнішній вид	В'язка прозора
Молекулярна маса	340
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5
Вміст гідроксильних груп, %	1,25
В'язкість, $\eta$ , Па·с	13...20
Щільність, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,16

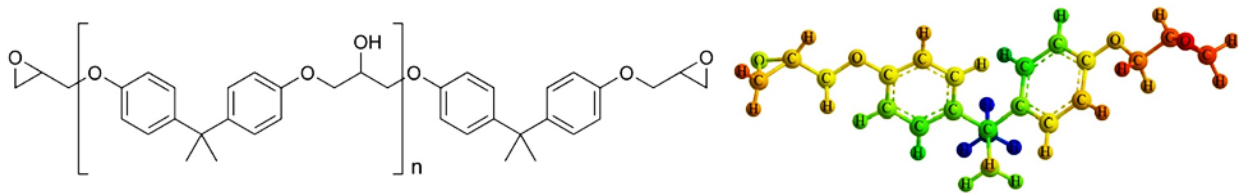


Рис. 2.1 Структурна формула епоксидного діанового олігомера ЕД-20

Оскільки характер глобулярної структури залежить від типу затверджувача і режиму затвердіння [78], був обраний найбільш поширений і оптимальний за фізико-механічними і теплофізичними характеристиками зшитого зв'язувача низькомолекулярний твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78) (рис. 2.2), який дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах.

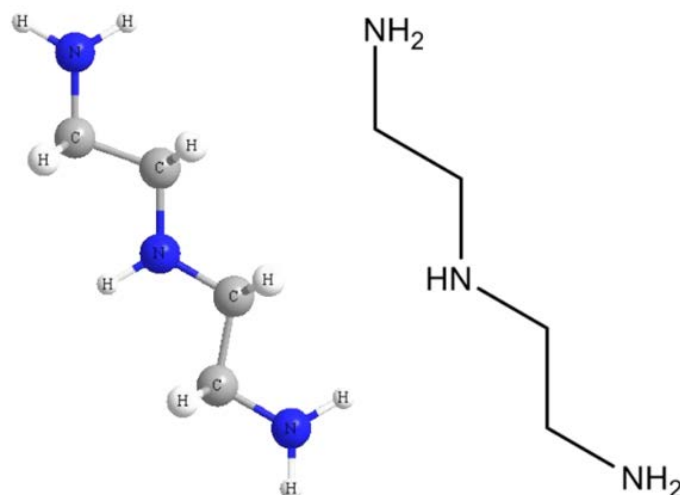


Рис. 2.2. Структурна формула отверджувача ПЕПА

ПЕПА є низькомолекулярним полімером, який складається з наступних мономерних одиниць:  $[-CH_2 - CH_2 - NH -]_n$  [209, 210]. Характеристики твердника наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Характеристики аліфатичного амінного твердника поліетиленполіаміну (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78)

Характеристики	Показники
Молекулярна маса	215...258
Вміст азоту, % (N)	19,5...22,0
В'язкість, $\eta$ , Па·с	0,9
Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,05

Регулювання властивостей зв'язувача здійснювали шляхом хімічної, фізико-хімічної та фізичної модифікації. Хімічну модифікацію епоксидного зв'язувача проводили за допомогою синтезованого модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамату) (СФЕК) (рис. 2.3), який містить різноманітні функціональні групи, а також вуглець і сірку (табл. 2.3), що здатні взаємодіяти з епоксидними або вторинними гідроксильними групами олігомеру.

Таблиця 2.3

Характеристики синтезованого модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамату) (СФЕК)

Характеристики	Показники
Молекулярна маса	512,8
Вміст водню, % (H)	5,5
Вміст азоту, % (N)	5,46
Вміст вуглецю, % (C)	51,53
Вміст кисню, % (O)	6,24
Вміст сірки, % (S)	31,26
Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6,077

Формула модифікатора має наступний вид:  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ . Загальний вигляд модифікатора показано на рис. 2.4.

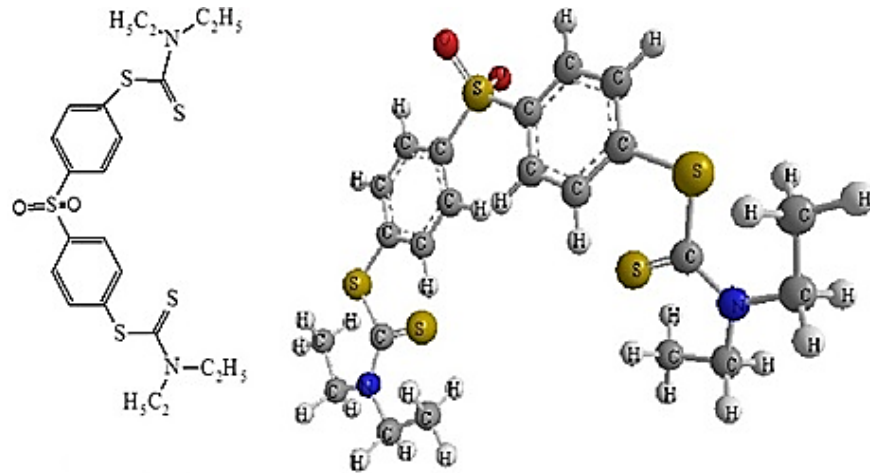


Рис. 2.3. Структурна формула модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен)біс(N, N – діетилдітіокарбамату)



Рис. 2.4. Загальний вигляд модифікатора

У вигляді фізико-хімічної модифікуючої добавки застосовували технічний вуглець (нанодисперсному пігментну сажу) CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G (рис. 2.5) (CAS NO.: 1333-86-4, EINECS NO.: 215-609-9), яка вироблена компанією «Black Diamond Material Science Co., Ltd. (BDMS)», раніше відома як YongFeng Chemicals, і розташована в Національному промисловому парку Сінчжань, місто Хефей, Китай. Дана

компанія є виробником, що спеціалізується на інноваціях і розробці високоефективної пігментного сажі різних сортів.



Рис. 2.5. Загальний вид технічного вуглецю (нанодисперсної пігментної сажі) CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G

Розмір часток порошку визначено за допомогою методу електронної мікроскопії і становить  $24 \pm 2$  нм. Характеристики технічного вуглецю наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Характеристики пігментної газової сажі марки 2419G PowCarbon

Характеристика	Стандартний показник	Метод	Результат
Середній розмір часток (нм)	$24 \pm 2$	Електрона мікроскопія	24
Питома площа поверхні ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$145 \pm 20$	GB/T 10722-2003	144
Маслопоглинання (сс/100 г)	$85 \pm 5$	GB/T 7046-2003	82
pH	$4,9 \pm 1$	GB/T 7045-2003	4,9
Сила фарбування (%)	$\geq 127$	GB/T 7050-2003	123
Вміст летких речовин (%)	$2,3 \pm 0,2$	GB/T 7047-2003	2,3
Щільність (г/л)	$180 \pm 20$	GB/T 14853.1-2002	1,81

Технічний вуглець (сажа) – продукт неповного згорання при нестачі повітря або термічного розкладання вуглецевих речовин при відсутності

повітряного середовища [211]. Марка PowCarbon 2419G виготовляється за допомогою каналного методу отримання сажі, при неповному спалюванні природного газу або його суміші з маслом (наприклад, антраценовим) в так званих горілчаних камерах, наділених щілинними пальниками (рис. 2.5). У середині камер розташовані охолоджувальні поверхні, на яких сажа осідає з дифузійного полум'я. Утворення сажі відбувається при температурі вище від 1000 °С. Чим вище температура процесу розкладання вуглеводнів, тим формується більше часток сажі і, відповідно, меншим є їх діаметр [212]. Утворені частки технічного вуглецю виловлюються електрофільтрами. Далі здійснюється обробка технічного вуглецю, яка полягає у видаленні сторонніх включень, ущільненні і гранулюванні з метою зменшення обсягу та переведення в непильний стан [212].

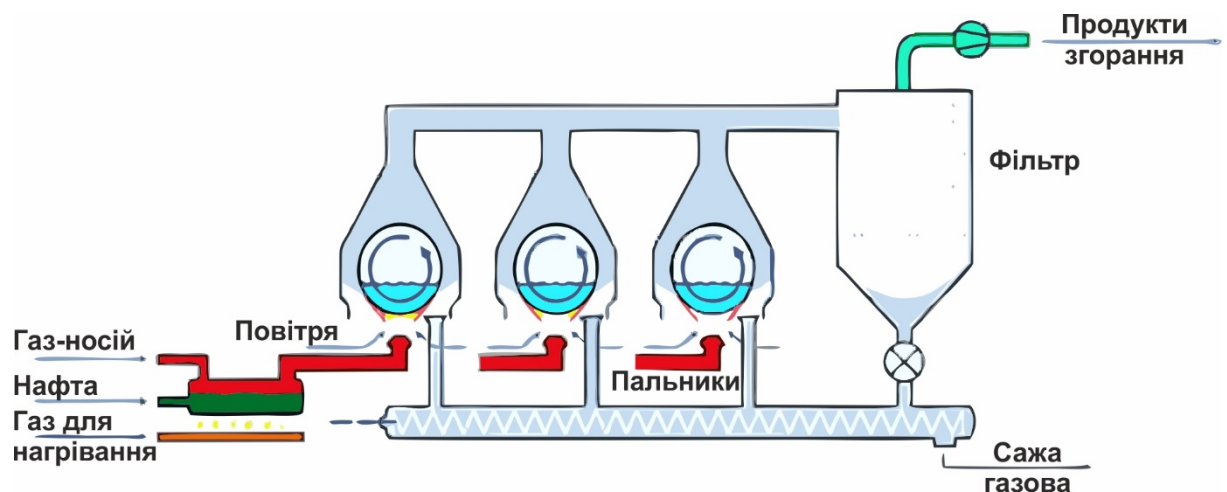


Рис. 2.5. Процес каналного виробництва технічного вуглецю [213, 214]

Канальний технічний вуглець, вироблений при термоокиснювальному розкладанні природного або попутного газу в дифузійному полум'ї, характеризується унікальними властивостями, які визначають широкий спектр областей його застосування [215].

Такий матеріал більш ефективний щодо фотоокиснення, ніж аналогічний отриманий пічним способом, позаяк на поверхні часток є в

наявності реакційно-активні групи, що зв'язують кисень. Крім того, поряд з високими світлозахисними властивостями, завдяки присутності хемосорбційного кисню, у каналній сажі з'являється здатність інгібувати продукти термічного окиснення, при цьому також значно полегшується процес диспергування її в композиціях. Провідні частки мають окиснену і шорстку поверхню, що сприятливо впливає на контакт з молекулами зв'язувача і рівномірний в ньому розподіл. Такі частки сажі характеризуються високими показниками дисперсності, структурованості і достатньою електропровідністю [214]. Слід взяти до уваги й те, що технічний вуглець з частками, які менші від 15 нм, значно дорожчий і важко диспергується, в той же час, як частки з розміром, більшим від 25 нм, схильні до конгломерації і не є ефективними світлофільтрами. Тому технічний вуглець, отриманий каналним способом, з розміром часток  $24 \pm 2$  нм, що відповідає марці PowCarbon 2419G, є оптимальним наповнювачем для багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями.

## **2.2. Методи дослідження**

Розробка технології створення нових ПКМ з функціональними властивостями вимагає багаторазового використання аналітичного обладнання для досягнення поставлених цілей. У роботі достовірність результатів досліджень властивостей наноструктурних матеріалів забезпечена необхідною кількістю експериментальних досліджень для коректної статистичної обробки та аналізу отриманих результатів випробувань із залученням сучасних стандартизованих методів, а також високоточних приладів.

### **2.2.1. Визначення адгезійної міцності і залишкових напружень.**

Однією з найважливіших експлуатаційних характеристик захисних покриттів є адгезійна міцність композитів [1, 3, 6, 8, 60, 101, 117, 210]. Адгезійну



міцність матриці та модифікаторів до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівні напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТ 14760-69 (ASTM D897-08) (рис. 2.6). Діаметр робочої частини зразків зі сталі (марка Ст 3) і алюмінієвих сплавів (марки Д16 і АМг5) при відриві становив –  $d = 25$  мм [216].

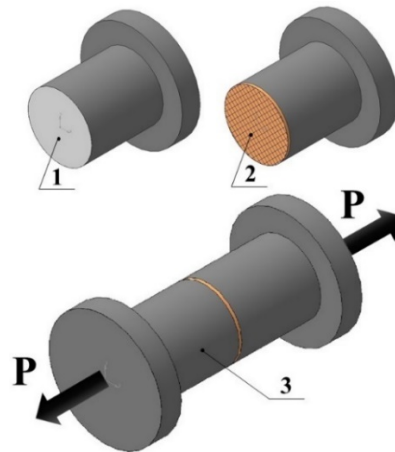


Рис. 2.6. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1 - поверхня зразка після його зачистки (з метою зняття оксидної плівки) і знежирення; 2 - поверхня зразка після нанесення рівномірного клейового шару; 3 - склеєні зразки, котрі піддаються прикладеному в перпендикулярному площині контакту поверхонь напрямку сили руйнівного навантаження.

Дослідження адгезійної міцності при зсуві (рис. 2.7) проводили згідно ГОСТ 14759 – 69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталевих зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Слід зазначити, що площа склеювання зразків при відриві и зсуві була однаковою [216, 217].

Залишкові напруження в матриці визначали консольним методом [217, 218]. Покриття товщиною  $\delta = 0,3 \dots 0,8$  мм формували на сталевій основі. Параметри основи: загальна довжина –  $l = 100$  мм; робоча довжина –  $l_0 = 80$  мм; товщина –  $\delta = 0,3$  мм.

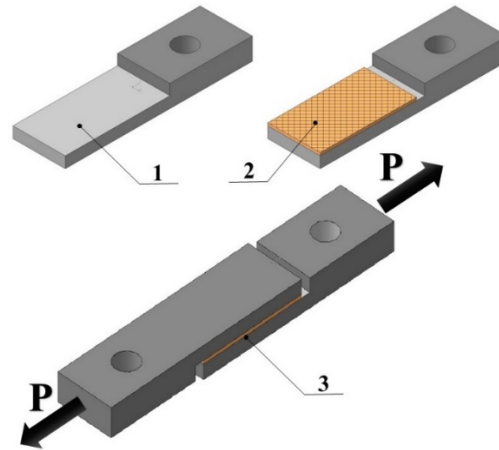


Рис. 2.7. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при зсуві: 1 - поверхня зразка після його зачистки (з метою зняття оксидної плівки) і знежирення; 2 - поверхня зразка після нанесення рівномірного клейового шару; 3 - склеєні зразки, котрі піддаються критичному навантаженню в напрямку, паралельному площині контакту поверхонь.

У процесі зшивання на межі поділу фаз «захисне покриття - металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що призводить до виникнення залишкових напружень розтягу. У результаті в процесі зшивання олігомеру спостерігали відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям), абсолютне значення якого ( $H$ ) визначали в кінці дослідження (після полімеризації матеріалів впродовж часу  $t = 72$  год) (рис. 2.8).

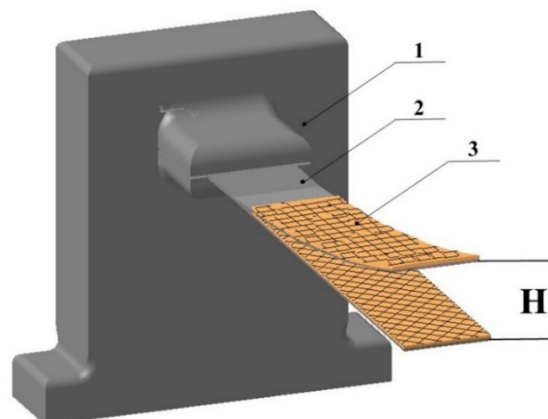


Рис. 2.8. Схема формування зразків для дослідження залишкових напружень в покриттях: 1 - несуча опора; 2 - основа; 3 - захисне покриття.

Величину  $\sigma_3$  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;  $\delta$  – товщина основи, м;  $\delta^*$  – товщина покриття, м [217].

Відхилення значень при дослідженнях даних властивостей матеріалів становило 4 ... 6% від номінального.

**2.2.2. Методи фізико-механічних досліджень.** Показники руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 (ASTM D 790-03) і ГОСТ 9550-81 (ASTM D 790-03) відповідно. При дослідженні використовували зразки наступних розмірів: довжина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм, висота  $h = 10 \pm 0,5$  мм.

Ударну в'язкість КМ визначали за двома методиками. Відповідно до першої методики зразки досліджували при ударі за методом Шарпі (ГОСТ 4647-80) (ISO 179-1) на маятниковому копрі МК-30 за температури  $T = 298 \pm 2$  К і при відносній вологості  $\varphi = 50 \pm 5$  %. Розміри зразків:  $(65 \times 12 \times 12) \pm 0,5$  мм. Відстань між опорами  $40 \pm 0,5$  мм [219].

Згідно з другою методикою (ASTM D6110-18) ударну в'язкість визначали на зразках без надрізу з розмірами  $10 \times 15 \times 75$  мм. Випробування проводили на копрі РКР-300 для високошвидкісного навантаження (5,2 м/с). Проводили реєстрацію значень діаграми деформування в координатах «навантаження – час» і «навантаження – згинання». Загальну роботу ударного руйнування матеріалу  $A$  розглядали як сукупність роботи зародження  $A_z$  і роботи поширення тріщини  $A_p$  [219, 220]:

$$A = A_s + A_p \quad (2.2)$$

Ударну в'язкість зразків визначали за формулою:

$$W = \frac{A}{bs}, \quad (2.3)$$

де  $A$  – енергія удару, витрачена на руйнування зразка;  $b$  – ширина зразка;  $s$  – товщина зразка.

Напруги руйнування матеріалу розраховували за формулою [219, 220]:

$$\sigma_f = \frac{3F_f L_f}{2b_f h_f^2}, \quad (2.4)$$

Критичну деформацію матеріалу визначали за формулою [219, 220]:

$$\varepsilon_c = \frac{\lambda_c}{L_c}, \quad (2.5)$$

де  $\lambda_c$  – стріла прогину.

Використання програми управління та запису інформації ударних випробувань «VUNI-CHARPY» дозволило визначити складові енергії руйнування зразка шляхом трансформації залежності «сила – час» ( $P-t$ ) у залежність «сила – переміщення» ( $P-s$ ).

### **2.2.3. Визначення реологічних властивостей полімерних композицій.**

Реологічний експеримент є важливим джерелом відомостей про технологічні властивості композицій, їх структуру, взаємодію часток зі зв'язувачем та стан їх поверхні [221]. Найбільш поширеним реологічним показником, що характеризує особливості перебігу полімерних композицій, є їх в'язкість.

Реологічні властивості полімерних композицій визначали за допомогою ротаційного віскозиметра «Brookfield DV-II + PRO +» [221–223] (ГОСТ 25271-93), а також (ISO 2555-89), чинний на території України згідно з наказом: 1995-07-28 № 262. Принцип роботи приладу заснований на обертанні вимірювального шпинделя, зануреного в тестовану композицію, за допомогою калібрувальної спіральної пружини. Кожен шпиндель характеризується двома константами, які використовують для розрахунку в'язкості, напруги і швидкості зсуву. Використовували стандартний набір шпинделів RV (6 шт). Для отримання максимально коректних результатів управління процесом експерименту збір даних проводили в автоматичному режимі за допомогою комп'ютера зі встановленим програмним забезпеченням Brookfield Rheocalc32. Визначали середню динамічну в'язкість ( $\eta$ ) в інтервалі температур від 25 до 90 °C при одній і тій же швидкості обертання шпинделя, а також за умови відліку моменту в діапазоні 10...95 %. Час термостатування зразків становив  $15 \pm 0,2$  хв. Значення температури виводили на екран за допомогою датчика температури RTD (з комплекту приладу), похибка якого складає  $\pm 1$  °C (останній може працювати в діапазоні температур від  $-100$  °C до  $+149$  °C). Температура в приміщенні на момент проведення експерименту  $-23 \pm 2$  °C, вологість  $-64 \pm 2$  %. Точність вимірювань в'язкості становить  $\pm 1,0$  %, повторюваність експериментальних даних  $\pm 0,2$  %.

**2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей.** Проведено дослідження теплостійкості (за Мартенсом), термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) та температури склування композитів. Теплостійкість визначали відповідно до ГОСТ 21341-75 (ISO 75-2). Методика експериментальних випробувань полягає у визначенні температури, за якої зразок деформується на задану величину ( $h_d = 6$  мм) внаслідок нагрівання зі швидкістю  $v_T = 3$  К/хв під дією постійного згинаючого навантаження  $F = 5 \pm 0,5$  МПа [112, 117].

ТКЛР та температуру склування  $T_c$  зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією відповідно до ГОСТ 15173-70 (ISO 11359-2). Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури. Розміри зразків:  $65 \times 12 \times 12$  мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Точність вимірювання зразків перед дослідженням становила  $\pm 0,01$  мм. Швидкість нагрівання зразків  $v_T = 2$  К/хв [161].

Для дослідження впливу природи зв'язувача і наповнювачів на термічні перетворення у КМ застосовували метод термогравіметричного (ТГА) і диференціального термічного аналізу (ДТА), використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Дослідження проводили у температурному діапазоні  $\Delta T = 298 \dots 773$  К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом  $V = 0,5$  см<sup>3</sup>. Під час дослідження швидкість підйому температури становила  $v = 10$  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 ваги зразка –  $\Delta m = 0,02$  г.

**2.2.5. Випробування електрофізичних властивостей.** При дослідженні електрофізичних властивостей полімерних композитів особлива увага приділяється питанням пов'язаних з процесами перенесення та накопичення заряду. З урахуванням останніх досягнень в області розробок експериментальної техніки зазначимо, що одним з методів їх достовірної оцінки є імпедансна (діелектрична) спектроскопія (ІС), яка ґрунтується на вимірюванні імпедансу, в нашому випадку, полімерного матеріалу при різних частотах. При експерименті аналізують відгук досліджуваної системи на змінне зовнішнє електричне поле, що відображає її структурні особливості і дозволяє отримати, згідно з нормами регламентованих стандартів, ряд діелектричних показників, таких як дійсна ( $\epsilon'$ ) і уявна ( $\epsilon''$ ) діелектрична

проникність, електрична провідність ( $\sigma'$ ), а також тангенс кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ).

Дослідження електричних та діелектричних властивостей композитів проводили, використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами осередку, при цьому вимірювали його дійсну ( $Z'$ ) і уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу. Згідно отриманих залежностей комплексного імпедансу були визначені електропровідність при змінному струмі [220]:

$$\sigma_{AC} = \frac{d}{SZ'}, \quad (2.6)$$

де:  $S$  – площа зразка;  $d$  – товщина зразка.

Вимірювання проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 100 Гц - 100 кГц.

#### **2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.**

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

**2.2.7. Оптимізація складу епоксикомпозитних покриттів методом математичного планування експерименту.** Для досягнення підвищених експлуатаційних характеристик покриттів оптимізували склад дисперсних наповнювачів шляхом постановки активного експерименту, тобто з використанням ортогонального центрального композиційного планування (ОЦКП) [224–227]. 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 (табл. 2.5).

Для того, щоб матриця планування була ортогональною, вводили коректовані значення рівня  $x'$ , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}{N} \quad (2.7)$$

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

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2.$$

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.

Таблиця 2.5

Схема планування експерименту

№ досліду ( $u$ )	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1x_2$
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

Коефіцієнти регресії визначали за формулами:



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

$$b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4} \quad (2.8)$$

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

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}; \quad (2.9)$$

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

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (2.10)$$

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}, \quad \text{де } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad (2.11)$$

$$\sigma^2\{y_{\text{сер}}\} = \frac{\sigma^2\{y\}}{N} \quad \text{або} \quad S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}. \quad (2.12)$$

При цьому розрахункові значення порівнювали з табличними.

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (2.13)$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії визначали за формулами:

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

$$S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2)$$
(2.14)

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента [225, 226]. Залежно від ступеня вільності  $f$  визначали табличні значення критерію Стюдента ( $t_T$ ). Розрахункові значення критерію Стюдента ( $t_p$ ) визначали за формулами:

$$t_{i_p} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; t_{ij_p} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; t_{ii_p} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2}$$
(2.15)

Після цього визначали значущість коефіцієнтів:

$$t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$$
(2.16)

Адекватність отриманих моделей перевіряли за критерієм Фішера [227]:

$$F_P = \frac{S_{u_{\max}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)}$$
(2.17)

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}$$
(2.18)

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.

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

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (2.19)$$

де:  $q_i$  – значення  $i$ -го фактора експерименту,  $q_{i0}$  – значення нульового рівня,  $\Delta q_i$  – інтервал варіювання.

### РОЗДІЛ 3

## ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Одним з найбільш ефективних технологічних шляхів підвищення надійності роботи деталей машин і механізмів є нанесення на робочу поверхню виробів захисних покриттів. Великий вибір матеріалів, використовуваних для створення покриттів, дозволяє забезпечити задані властивості матеріалів (або комплекс властивостей) для будь-яких деталей сучасного машинобудування. Звичайні конструкційні матеріали не завжди здатні задовольнити вимоги, що ставляться до деталей машин і механізмів, які працюють в екстремальних експлуатаційних умовах. Конструкційні матеріали підвищеної якості, якщо і відповідають таким вимогам, можуть виявитися занадто дорогими для їх використання в масовому виробництві. У той же час, композитні матеріали (КМ) мають комплекс властивостей і особливостей, що відрізняються від властивостей традиційних конструкційних матеріалів (металевих сплавів), а це в сукупності відкриває широкі можливості як для вдосконалення існуючих конструкцій найрізноманітнішого призначення, так і для розробки нових композитів та технологічних процесів їх формування. Відомо [228, 229], що при формуванні КМ особливу увагу приділяють таким факторам як технологічні режими створення композитів і встановлення їх оптимальних параметрів. Тому, з огляду на чинники техніко-економічного аналізу, на початковому етапі роботи нами додатково було розроблено кілька варіантів технології введення модифікатора в епоксидний олігомер ЕД-20. Формували композицію з використанням механічного поєднання компонентів, а також гідродинамічним суміщенням за допомогою ультразвукової обробки (УЗО) з метою подальшого вибору оптимального з обраних варіантів. Таким чином вважали, що оптимальний варіант суміщення модифікатора з епоксидним олігомером ЕД-20 дозволить створити КМ з необхідним комплексом

властивостей. Крім цього, важливим з технологічної точки зору є використання найменш трудомісткого і в той же час ефективного методу введення модифікатора в полімерний зв'язувач.

### **3.1. Вплив технології формування на адгезійні властивості і залишкові напруження вихідної і модифікованої епоксидної матриці**

Для визначення оптимального варіанту технології введення модифікатора 4,4-сульфонілбіс (4,1-фенілен) біс (N, N - діетилдитіокарбамату) в епоксидний олігомер ЕД-20 на початковому етапі проводили дослідження адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), зсуві ( $\tau$ ) і залишкових напружень ( $\sigma_3$ ) у вихідній (контрольний зразок) і модифікованій епоксидній матриці (з добавкою СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч.).

Експериментально встановлено (рис. 3.1), що адгезійна міцність при відриві вихідної епоксидної матриці до основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 становить  $\sigma_a = 32,1$  МПа. Введення в епоксидний олігомер модифікатора СФЕК при незначній кількості ( $q = 0,10$  мас.ч.) призводить до помітного збільшення показників адгезійної міцності при відриві. Показано (рис. 3.1), що гідродинамічне поєднання компонентів (з використанням УЗО) призводить до формування матеріалу, який має адгезійну міцність до основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 43,1$  МПа. При цьому введення модифікатора в епоксидний олігомер у тій же кількості і формування матеріалу шляхом механічного поєднання компонентів приводить до збільшення адгезійної міцності при відриві від  $\sigma_a = 32,1$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\sigma_a = 35,1$  МПа. Можна констатувати, що істотне збільшення адгезійної міцності матриці спостерігали в результаті впливу двох факторів: введення модифікатора та гідродинамічного суміщення компонентів внаслідок УЗО. При цьому варто зауважити, що для зразків № 1 (вихідна матриця) і № 2 (модифікована матриця) (рис. 3.1) використовували УЗО. Виходячи з того, що адгезійна міцність модифікованого зразка зростає від  $\sigma_a = 32,1$  МПа до  $\sigma_a = 43,1$  МПа можна стверджувати про суттєвий внесок

модифікатора в збільшення міцності матеріалу до основи з алюмінієвого сплаву. З іншого боку, наявність СФЕК при тій же кількості в зразку № 3, який формували шляхом механічного поєднання компонентів, не призводить до істотного збільшення показників адгезійної міцності (різниця між показниками становить  $\Delta\sigma_a = 3,0$  МПа). Це свідчить про істотний вплив гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою УЗО при формуванні матеріалів на показники їх адгезійної міцності. Виходячи з отриманих результатів можна констатувати, що при формуванні модифікованих епоксидних матеріалів з підвищеними показниками адгезійної міцності необхідно враховувати вплив двох факторів – наявність активного модифікатора (з одного боку) і УЗО композиції до повного розчинення добавки (з іншого боку). Доведено, що лише вплив обох факторів у комплексі забезпечує синергетичний ефект поліпшення адгезійних властивостей епоксидних матеріалів.

Схожі результати спостерігали при аналізі результатів дослідження адгезійної міцності вихідної і модифікованої епоксидних матриць до основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5. Встановлено (рис. 3.1), що адгезійна міцність при відриві вихідної епоксидної матриці до основи зі сплаву марки АМг5 становить  $\sigma_a = 33,3$  МПа. Введення в епоксидний олігомер модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. шляхом гідродинамічного суміщення компонентів (з використанням УЗО) призводить до збільшення показників адгезійної міцності при відриві КМ до  $\sigma_a = 45,0$  МПа. При цьому введення модифікатора в епоксидний олігомер в тій же кількості і формування матеріалу шляхом механічного поєднання компонентів призводить до збільшення адгезійної міцності при відриві від  $\sigma_a = 33,3$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\sigma_a = 43,9$  МПа. Слід зауважити, що в даному випадку (при використанні основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5) істотне значення при збільшенні адгезійної міцності КМ має наявність модифікатора, оскільки різниця в показниках  $\sigma_a$  для зразків № 2 та № 3 є несуттєвою (рис. 3.1). Навпаки, гідродинамічне поєднання компонентів за

допомогою УЗО не робить істотного впливу на збільшення адгезійної міцності КМ.

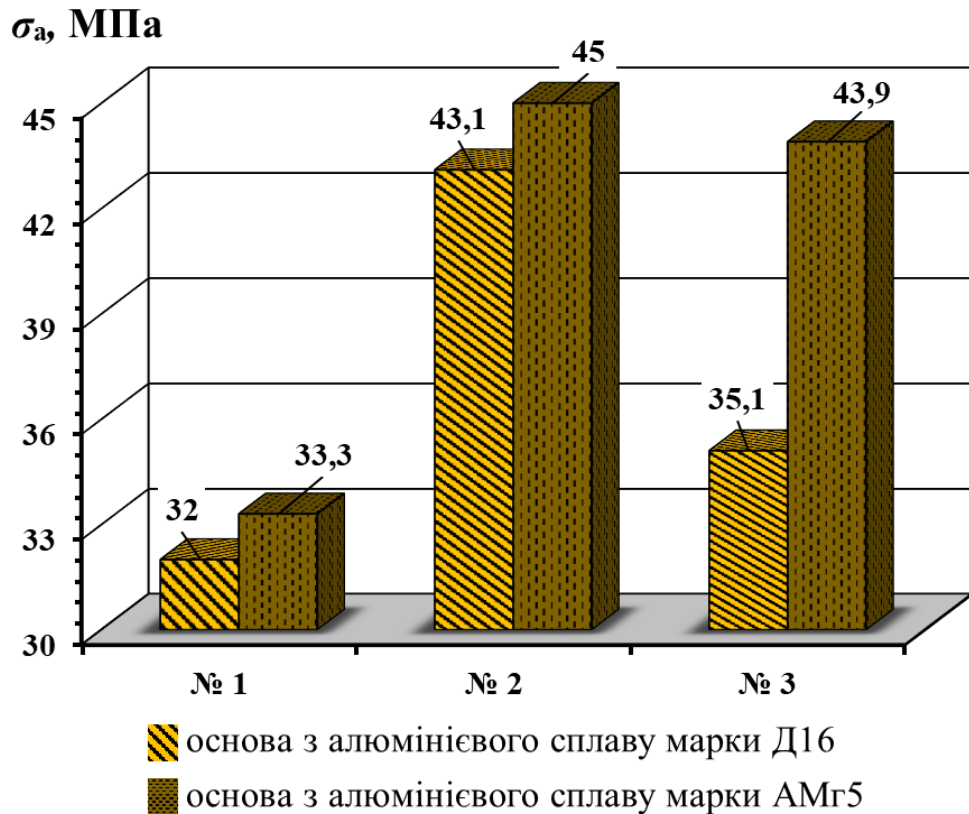


Рис. 3.1. Адгезійна міцність вихідної і модифікованої епоксидних матриць:

- 1 – вихідна матриця (контрольний зразок);
- 2 – модифікована матриця, сформована гідродинамічним суміщенням компонентів внаслідок УЗО (кількість модифікатора  $q = 0,10$  мас.ч.);
- 3 – модифікована матриця, сформована механічним поєднанням компонентів (кількість модифікатора  $q = 0,10$  мас.ч.).

Можна стверджувати про різні механізми перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації композиції в системах «основа з алюмінієвого сплаву марки Д16 - модифікована матриця» і «основа з алюмінієвого сплаву марки АМг5 - модифікована матриця». Можливо, тут на адгезійну міцність вплив робить також і активність поверхні основи, про що більш детально буде описано нижче. Підтвердженням даної гіпотези є порівняльний аналіз

результатів експерименту, в результаті чого можна стверджувати, що адгезійна міцність вихідної і модифікованої матриць незалежно від способу формування зразків у всіх випадках вище до основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 порівняно з міцністю до основи з алюмінієвого сплаву марки Д16.

Раніше встановлені [230] показники властивостей вихідної (немодифікованої, але обробленої ультразвуком) епоксидної матриці при наведених вище режимах зшивання (основа - сталь Ст 3): адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 24,8$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 9,0$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 1,4$  МПа. Введення в епоксидний олігомер модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. шляхом гідродинамічного суміщення компонентів (з використанням УЗО) призводить до збільшення показників адгезійної міцності при відриві КМ до  $\sigma_a = 34,9$  МПа (див. рис. 3.2). При цьому введення модифікатора в епоксидний олігомер в тій же кількості і формування матеріалу шляхом механічного поєднання компонентів призводить до збільшення адгезійної міцності при відриві від  $\sigma_a = 24,8$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\sigma_a = 26,5$  МПа. Отримані дані в основному корелюють з описаними вище результатами досліджень і дозволяють стверджувати, що для підвищення адгезійної міцності модифікованих матеріалів до сталевій основи в епоксидний зв'язувач необхідно вводити активну добавку з подальшою обробкою композиції УЗО. Слід зауважити, що модифікована матриця з однаковою кількістю добавки СФЕК і при тих же режимах формування істотно відрізняється адгезійними властивостями до сталевій основи і основи з алюмінієвих сплавів. Показано (рис. 3.1, рис. 3.2), що внаслідок гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою УЗО формується модифікований (кількість модифікатора  $q = 0,10$  мас.ч.) композит, який має такі властивості до різних основ (в порядку зменшення): до основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 45,0$  МПа, до основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 43,1$  МПа, до сталевій основи марки Ст 3 –  $\sigma_a = 34,9$  МПа. Як було показано вище,



адгезійна міцність КМ істотно залежить, крім природи інгредієнтів та технології формування матеріалів, також від природи і активності основи.

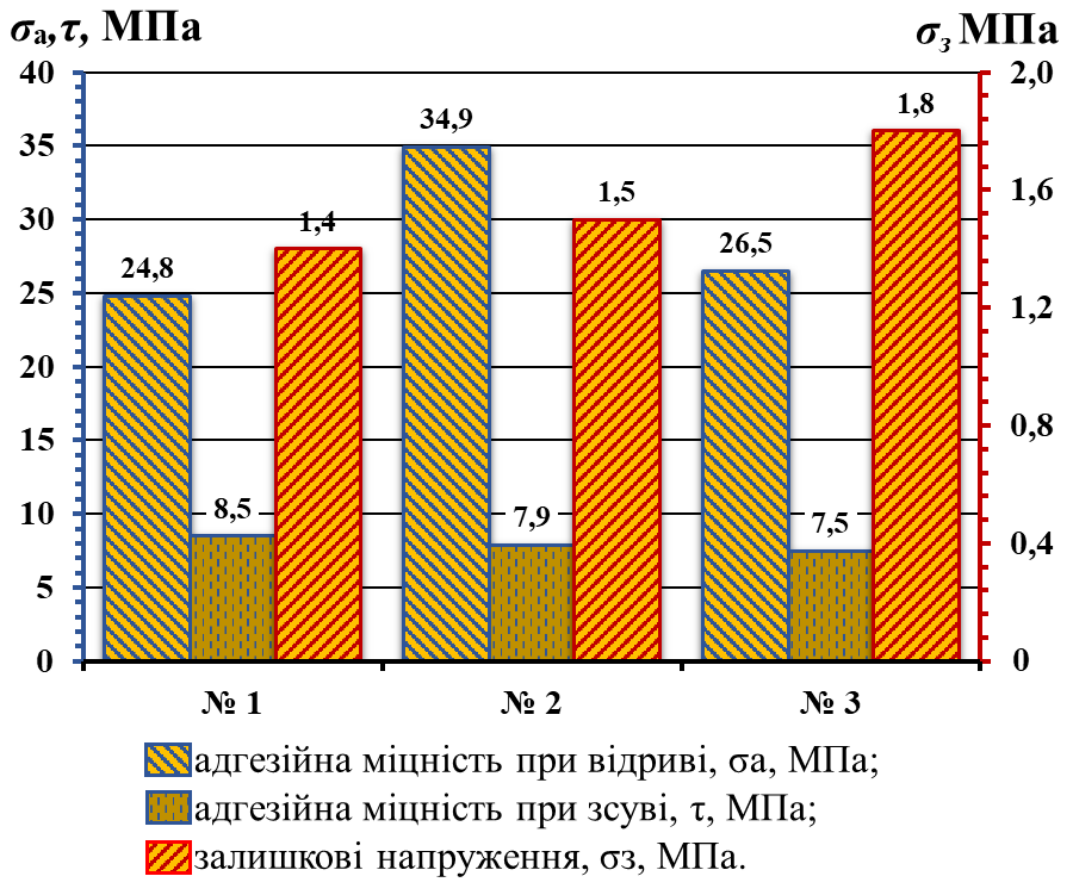


Рис. 3.2. Адгезійна міцність вихідної і модифікованої епоксидних матриць (основа зі сталі Ст 3):

1 – вихідна матриця (контрольний зразок);

2 – модифікована матриця, сформована гідродинамічним суміщенням компонентів внаслідок УЗО (кількість модифікатора  $q = 0,1$  мас.ч.);

3 – модифікована матриця, сформована механічним поєднанням компонентів (кількість модифікатора  $q = 0,1$  мас.ч.)

Аналіз результатів дослідження адгезійної міцності при зсуві ( $\tau$ ) вихідної і модифікованої матриці до сталевій основи показує, що технологія формування компонентів на даний показник впливає несуттєво. Встановлено (рис. 3.2), що показники адгезійної міцності при зсуві для модифікованої епоксидної матриці, сформованої шляхом гідродинамічного суміщення компонентів, становить  $\tau = 7,9$  МПа, а для матриці, сформованої механічним

поєднанням компонентів,  $\tau = 7,5$  МПа. Найбільшу адгезійну міцність при зсуві спостерігали для вихідної матриці –  $\tau = 8,5$  МПа. Слід зауважити, що відмінності в отриманих значеннях адгезійної міцності знаходяться в діапазоні помилки експерименту. Тому можна зробити висновок, що введення модифікатора в епоксидний зв'язувач на показники адгезійної міцності при зсуві КМ істотно не впливає.

Результати дослідження залишкових напружень показують, що найменшими показниками відрізняється вихідна епоксидна матриця, для якої  $\sigma_3 = 1,4$  МПа (рис. 3.2). Введення модифікатора з подальшим гідродинамічним суміщенням компонентів за допомогою УЗО дозволяє отримати матеріал з майже аналогічними залишковими напруженнями –  $\sigma_3 = 1,5$  МПа. Отримані результати дуже важливі з точки зору надійності функціонування покриття в критичних умовах.

Відомо [8, 119, 210], що залишкові напруження є наслідком формування систем з кінетично і термодинамічно нестабільним станом. Це, в свою чергу, призводить до швидкого старіння матеріалів.

Виходячи з аналізу отриманих результатів в комплексі, коли після введення модифікатора та гідродинамічного суміщення компонентів істотно зростають показники адгезійної міцності КМ при відриві, а залишкові напруження майже не змінюються можна говорити про перспективність подальшого використання активної добавки. Крім цього, показано (рис. 3.2), що модифікована матриця, сформована із застосуванням механічного способу поєднання компонентів, відрізняється найбільшими залишковими напруженнями –  $\sigma_3 = 1,8$  МПа. Це так само корелює з вищеописаними показниками адгезійної міцності при відриві і зсуві.

Отже, вважали, що підвищення адгезійних характеристик при відриві і незначне зниження адгезійних характеристик при зсуві, а також несуттєве підвищення залишкових напружень вказує на активну участь модифікатора в фізико-хімічних процесах структуроутворення епоксидної матриці. У свою чергу, аналіз адгезійних характеристик модифікованих матриць з однаковим

вмістом наповнювача ( $q = 0,10$  мас.ч.), однак, сформованих за різними технологіями, наочно показав переваги гідродинамічного суміщення за допомогою УЗО перед механічним. Це обумовлено наступними факторами.

Технологія формування модифікованої матриці за допомогою УЗО включає покращене гідродинамічне суміщення її компонентів завдяки впливу на композицію коливань з частотою  $f = 18...25$  кГц які викликають вторинні ефекти кавітації. Рухаючись з потоком в область з більш високим тиском під час напівперіоду стискання кавітаційні бульбашки інтенсивно руйнуються, випромінюючи при цьому кінетичну енергію в вигляді гідродинамічної ударної хвилі, що значно підвищує ефективність процесів перемішування, розчинення і диспергування твердої фази (модифікатора). Це призводить до рівномірного розподілу добавки, забезпечуючи максимальну площу фактичного контакту між частками модифікатора та активними центрами макромолекул епоксидної матриці. Як наслідок – збільшується швидкість перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації при структуроутворенні епоксидної матриці. При цьому активуються до взаємодії сегменти макромолекул діанової смоли, що на початковому етапі під час фізичного зшивання забезпечує впорядкованість структури. Так само відомо, що кавітаційні процеси забезпечують активацію макромолекул епоксидного олігомеру і утворюють вільні радикали [229]. Останні, порівняно з вихідними макромолекулами, є більш мобільними до міжфазової взаємодії при зшиванні композитів. Такі процеси, в свою чергу, забезпечують підвищення гель-фракції матриці, відповідно поліпшується її адгезійна і когезійна міцність [8, 229, 231].

Навпаки, технологія формування модифікованої матриці механічним перемішуванням має дещо відмінну динаміку формування композицій. Даний метод має всі ознаки проміжного потоку. Останній є сумішшю турбулентного і ламінарного потоку. Отже, ближче до центру потік турбулентний, а значить має достатню гідродинамічну інтенсивність впливу на консистенцію, що забезпечує добре перемішування, розчинення і

диспергування твердої фази модифікатора. Однак, ближче до країв, потоки переходять в ламінарний режим. Сам перехід породжує зворотній ефект до турбулентності, названий кавітацією. Очевидно, в цьому режимі в епоксидній смолі розриваються міжмолекулярні зв'язки і утворюються заповнені повітрям внутрішні порожнини. Таким чином в одному випадку повітряні бульбашки, потрапляючи в турбулентний потік з областю низького тиску, інтенсивно руйнуються, вивільняючи кінетичну енергію для гідродинамічного удару, в іншому – залишаються в ламінарному потоці, що попереджає їх руйнування. Це перешкоджає інтенсивному перемішуванню і подальшому диспергуванню модифікатора в епоксидній смолі, а також залишає повітряні порожнини, які в зшитому КМ призводять до значного зменшення адгезійних та фізико-механічних властивостей матеріалів. Розглянуті потоки мають абсолютно різні показники втрат енергії, що призводить до нерівномірного розмішування і розчинення модифікатора, а також до зниження швидкості і градієнту перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні матеріалів.

### **3.2. Визначення оптимальної кількості модифікатора при формуванні епоксидної матриці шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки**

Для визначення оптимального вмісту модифікатора СФЕК в епоксидній матриці на другому етапі експерименту проводили дослідження адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), зсуві ( $\tau$ ) і залишкових напружень ( $\sigma_3$ ). У процесі експерименту формували однорідну композицію за вищеписаним оптимальним технологічним режимом. При цьому проводили гідродинамічне поєднання олігомеру ЕД-20 з модифікатором СФЕК за допомогою УЗО.

На першому етапі досліджень було встановлено, що адгезійна міцність немодифікованої матриці при відриві від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 при наведених вище режимах зшивання становить  $\sigma_a = 32,1$  МПа, адгезійна міцність матриці при відриві від основи з алюмінієвого сплаву

марки АМг5 становить  $\sigma_a = 33,3$  МПа (рис. 3.3). Введення в епоксидний олігомер модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10 \dots 1,50$  мас.ч. приводить до монотонного збільшення показників адгезійної міцності при відриві як від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 до  $\sigma_a = 43,1 \dots 51,3$  МПа, так і від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 до  $\sigma_a = 45,1 \dots 52,7$  МПа (рис. 3.3, крива 1 і крива 2). Далі введення модифікатора в кількості  $q = 1,75$  мас.ч. приводить до появи максимуму на кривих залежності адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ) від кількості модифікатора СФЕК і виду основи. Максимальне значення адгезійної міцності при відриві КМ від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 становить  $\sigma_a = 55,5$  МПа, при відриві від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 54,1$  МПа. Слід зазначити, що обидва піки абсолютно корелюють, причому максимальні значення адгезійної міцності КМ до двох досліджуваних основ майже не відрізняються.

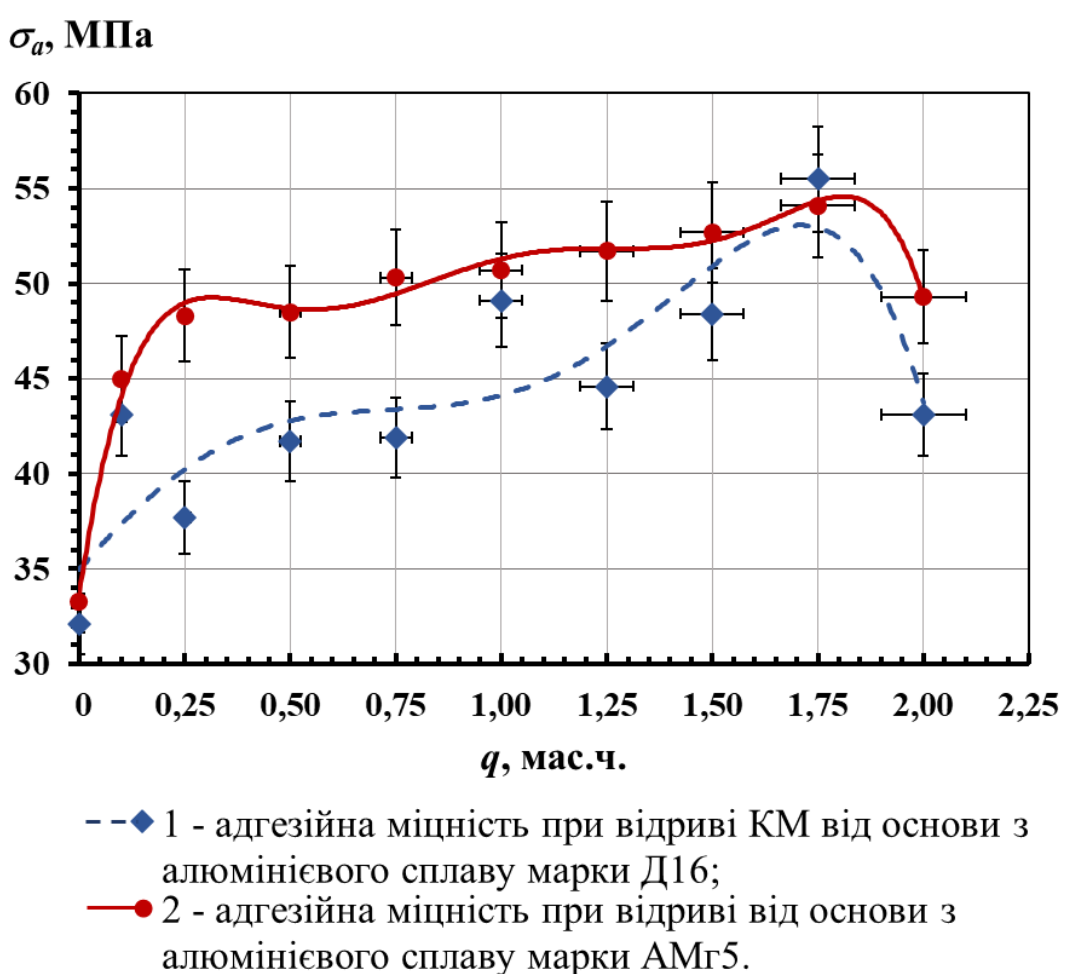


Рис. 3.3. Залежність адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ) від кількості модифікатора СФЕК і виду основи

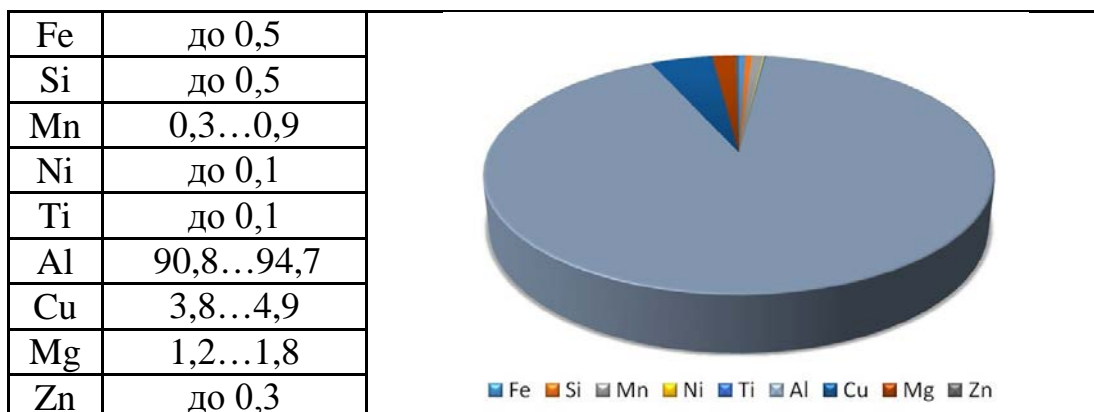
Надалі введення СФЕК у кількості  $q = 2,00$  мас.ч. призводить до різкого зниження показників адгезійної міцності при відриві як до основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 (до  $\sigma_a = 43,1$  МПа), так і до основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 (до  $\sigma_a = 49,3$  МПа). Слід підкреслити, що наповнення модифікатором епоксидного зв'язувача в кількості  $q = 2,00$  мас.ч. і більше для формування адгезиву, що взаємодіє з основами з алюмінієвого сплаву марок Д16 і АМг5 (рис. 3.3), призводить до значного зниження показників адгезійної міцності, що виключає використання модифікатора в таких кількостях з технологічних і економічних міркувань.

Хімічний склад модифікатора (табл. 2.3), а також сплавів (табл. 3.1-3.3), з яких були виготовлені зразки для випробувань, на нашу думку, безпосередньо вплинули на значення адгезійної міцності КМ при відриві і зсуві. Показано (табл. 2.3), що серед широкого спектру хімічних елементів модифікатор містить найбільшу кількість у відсотковому співвідношенні вуглецю (С) – 51,53 % і сірки (S) – 31,26 %. Відомо [210], що атом вуглецю має електронну оболонку  $s^2p^2$ . Така оболонка забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворюють п'яти- і шестикутники, з яких формуються кластери вуглецю. Слід підкреслити, що в полімерних композитах кластери вуглецю, з'єднуючись один з одним за рахунок слабких фізичних (сили Ван-дер-Ваальса) і хімічних (в результаті дії електростатичних сил) зв'язків, утворюють більш сильні вуглецеві зв'язки, які значно впливають на властивості КМ, а також утворюють тривимірну структурну сітку в полімері. Сірка, внаслідок високої здатності її атомів з'єднуватися один з одним, утворюючи кільцеві або ланцюгові молекули, має велику кількість різних алотропних модифікацій. Таким чином позитивний ефект модифікатора, очевидно, пов'язаний з наявністю стійких ковалентних зв'язків вуглецю і можливістю взаємодії з сіркою та іншими хімічними елементами, присутніми в модифікаторі (табл. 2.3) в незначному

відсотковому співвідношенні. При цьому утворюються вуглецево-сульфідні зв'язки з подальшим зшиванням ланцюгів. До того ж, взаємодія сірки з іншими нечисленними елементами, що знаходяться в модификаторі, забезпечує утворення полярних зв'язків, які відрізняються дипольним моментом.

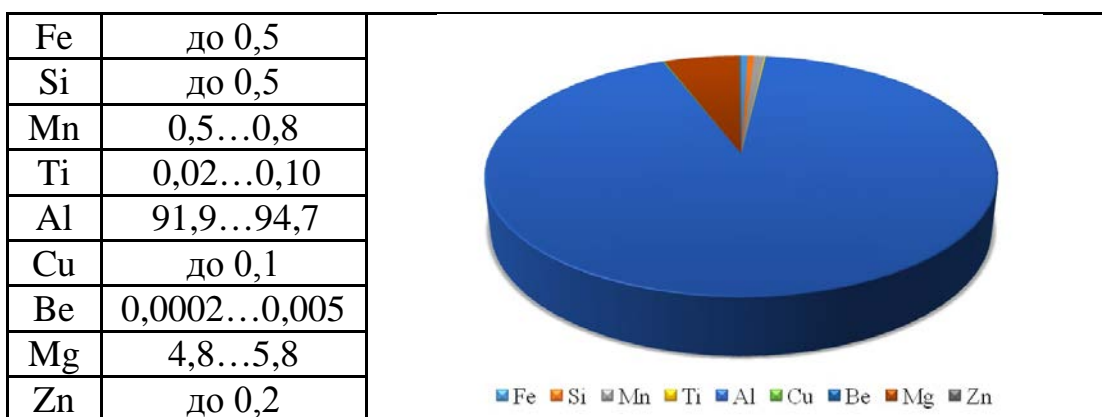
Таблиця 3.1

Хімічний склад сплаву Д16 (%)



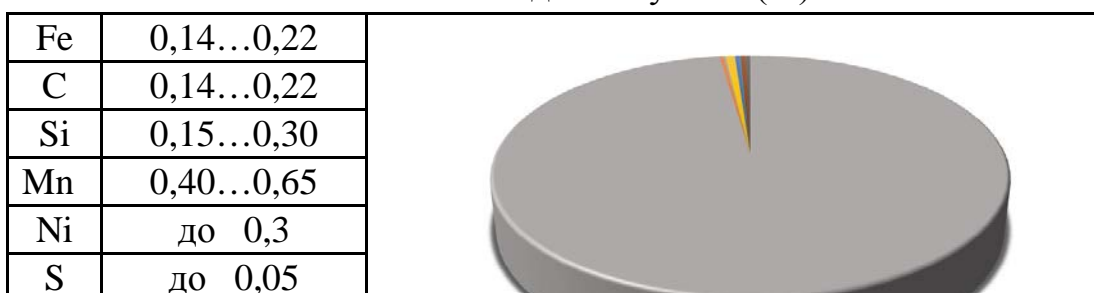
Таблиця 3.2

Хімічний склад сплаву АМг5 (%)



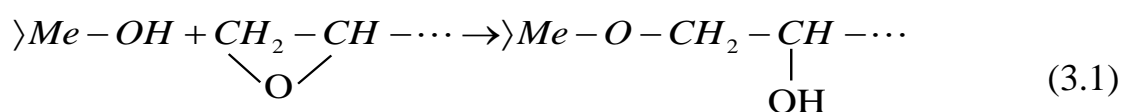
Таблиця 3.3

Хімічний склад сплаву Ст 3 (%)

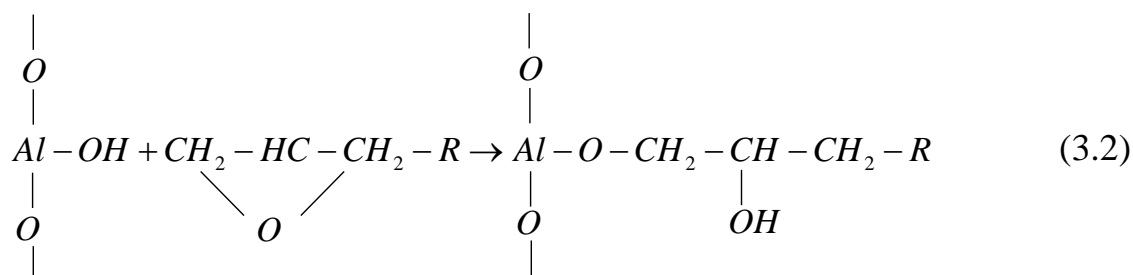


P	до 0,04	
Cu	до 0,3	
Cr	до 0,3	
N	0,008	

На підставі вищеописаного можна зробити висновок, що в процесі хімічних реакцій компонентів модифікатора з епоксидною матрицею і подальшим перебігом фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз «модифікована матриця – металева основа» утворюються сульфідні і полісульфідні зв'язки. Так само слід підкреслити, що сульфідні зв'язки – елементів мають змішаний іонно-ковалентний хімічний зв'язок: ковалентний між модифікованими функціональними групами епоксидного зв'язувача, іонний між атомами модифікованої матриці і атомами металів та окисної плівки, який утворюється на поверхні субстрату. Відзначимо, що між поверхнею металу, покритою окисною плівкою, і функціональними групами полімерів можуть виникати різні хімічні зв'язки. Епоксидні смоли з поверхнею металу реагують за схемою:



Слід зауважити, що окисна плівка на такому металі, як алюміній, дуже міцна, має невелику товщину, відрізняється хорошими захисними властивостями і зчепленням з металом. Тому вважали, що на рівні з утворенням сульфідів, також, важливе значення в механізмі взаємодії адгезійної системи відіграють епоксидні і особливо гідроксильні групи макромолекул зв'язувача, що є реакційноздатними через вплив, введеного в епоксидну матрицю модифікатора [232, 233]:





Це також імовірно приводить до виникнення на межі «полімер – окисна плівка металу» іонних зв'язків. Зі зниженням іонізаційного потенціалу металів збільшується здатність атомів модифікованої матриці до утворення ковалентно пов'язаних угруповань і відповідно – збільшується здатність металів утворювати велику кількість полісульфідних фаз [234–236].

Відзначимо, що кількість сульфідів кожного елемента і їх хімічна міцність визначається типом *sp*-електронної конфігурації ізолюваних атомів, здатністю *s*-електронів до *s* → *p*-переходів, енергетичним рівнем *sp*-електронів, а також можливістю утворення в з'єднаннях з сіркою стабільних електронних конфігурацій. Зі зниженням енергетичного стану *sp*-електронів і підвищенням ймовірності *s* → *p*-переходів кількість сульфідів кожного елемента цієї групи збільшується. Найбільше число сульфідів утворюють елементи з електронною конфігурацією  $s^2p^1$  (бор, алюміній, галій, індій, талій). Сульфіди цих елементів мають також найбільшу кількість кристалічних модифікацій [234–236]. Отже, підвищення адгезійних характеристик на межі поділу фаз «основа з алюмінієвого сплаву марки Д16 – модифікована матриця» і «основа з алюмінієвого сплаву марки АМг5 – модифікована матриця» можна пояснити утворенням на окремих ділянках ланцюга макромолекул з активними центрами, розташованими мозаїчно у вигляді карбиду алюмінію (алюмокарбиду) і сульфідів алюмінію ( $Al_2S_3$ ), які є електронегативними елементами.

Електронегативність є характеристикою атомів як учасників хімічного зв'язку, тобто об'єднаних в молекули або інші сполуки. Велика електронегативність елемента збільшує його здатність притягувати електрони [237, 238]. Оскільки, в нашому випадку іонний зв'язок утворюється між типовим металом і неметалом, слід розглядати дане явище у вигляді притягання іонів як різнойменно заряджених тіл. Припускали, що в процесі технології формування, а саме, під час витримки зразків з метою прискорення полімеризації адгезиву за температури  $T = 393 \pm 2K$  впродовж двох годин і подальшим повільним охолодженням відбулися наступні

фізичні явища. У процесі нагрівання зразків для вільних атомів в кристалічній решітці основи характерний прискорений хаотичний рух в об'ємі матеріалу. Це, на нашу думку, призвело до збільшення взаємодії вільних електронів металу з модифікованою матрицею і сульфідами, що утворилися на межі поділу фаз «метал – адгезив». Деякі вільні електрони на межі поділу фаз частково були зміщені до більш електронегативних елементів модифікованих молекул матриці за рахунок дії додаткового електростатичного притягання протилежних зарядів в іонних з'єднаннях. Це в цілому підвищило енергію міжфазного зв'язку і призвело до додаткової поляризації системи «основа -адгезив». Відповідно, збільшилася кількість міжатомних зв'язків, як ковалентних, так і іонних, що істотно підвищує адгезійну міцність системи, «метал – модифікований полімер» [237, 239]. Це узгоджується з отриманими результатами досліджень адгезійної міцності модифікованої матриці до основи з алюмінієвих сплавів різної природи. Різницю в показниках адгезійної міцності при відриві КМ до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і АМг5 можна пояснити, звернувши увагу на їхні хімічні склади (табл. 3.1 і табл. 3.2). Як відомо [230, 240], навіть незначний відсоток того чи іншого хімічного елемента може в достатній мірі вплинути на структуру отриманого сплаву. Додатки, що вводять в алюміній при виробництві сплавів, значно підвищують міцність металу, але знижують його пластичність, електро- і теплопровідність. Це пов'язано з деформацією кристалічної решітки алюмінію (як основа) за рахунок введення домішок (в нашому випадку атомів міді і магнію), внаслідок чого змінюється кількість вільних електронів металеві основи в цілому. При цьому домішки кальцію, натрію та інших елементів, присутніх в технічному алюмінії в незначних кількостях, практично не впливають на його властивості [234]. Відомо (табл. 3.1), що сплав марки Д16 містить наступні легуючі елементи, такі як: міді (Cu) (3,8...4,9 %) – елемента одинадцятої групи четвертого періоду періодичної системи хімічних елементів, у якого кубічна гранецентрована структура кристалічної решітки має електронегативність 1,9 за шкалою

Полінга і енергію іонізації першого електрона 745,0 кДж/моль, а також магнію в кількості 1,2 ... 1,8 %. Сплав марки АМг5 (табл. 3.2) містить 4,8...5,8 % магнію (Mg) – елемента другої групи третього періоду періодичної системи хімічних елементів, у якого гексагональна структура кристалічної решітки має електронегативність 1,31 за шкалою Полінга, а енергія іонізації першого електрона становить 737,3 кДж/моль. Вважали, що саме ці фактори найбільш суттєво впливають на результати експерименту.

Як видно з рис. 3.3 показники на кривій адгезійної міцності при відриві КМ від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 в процесі збільшення концентрації модифікатора несуттєво нижчі від аналогічних показників адгезійної міцності при відриві зразків від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5. Це збігається з емпірично доведеною тезою про те, що в періодичній системі хімічних елементів таблиці Менделєєва зі збільшенням номера групи хімічних елементів в одному періоді електронегативність металів зростає і навпаки, в окремо взятій групі хімічних елементів спостерігається менш виражена тенденція до зниження [234]. Отже, кубічна гранецентрована структура кристалічної решітки алюмінію (Al), міді (Cu) і (гексагональна) магнію (Mg) утворює, на наш погляд, єдину структуру кристалічної решітки сплаву, за рахунок чого електронегативність матеріалу збільшується. Таким чином це зменшує різницю електронегативності на межі поділу фаз «модифікована матриця – основа марки Д16», відповідно знижує інтенсивність енергії іонізації, що призводить до виникнення меншого електростатичного притягання. Варто підкреслити, що енергія іонізації магнію (Mg) – основного легуючого елемента марки сплаву АМг5 помітно менша, ніж у міді (Cu), що є основною добавкою в Д16. Ця ендоенергетична характеристика хімічних елементів, також важлива при формуванні хімічних зв'язків на межі поділу фаз «модифікована матриця – основа марки Д16». Вважали, що саме вона привела до активнішої взаємодії вільних електронів на межі поділу фаз «модифікована матриця – основа марки АМг5», що разом

з підвищеною різницею електронегативністю щодо основи з марки Д16 сприяє утворенню зв'язку з модифікованою матрицею.

Однак, встановлено, що в кінцевому випадку екстремальне значення адгезійної міцності при відриві модифікованого КМ до сплаву марки АМг5 є меншим, ніж до сплаву марки Д16. Пояснити такий результат можна тим, що в сплаві марки Д16 завдяки добавці міді (Cu) і незначної кількості магнію (Mg), який має меншу енергію іонізації, ніж зазначений вище елемент, знаходиться більше електронів на одиницю об'єму матеріалу, ніж в сплаві марки АМг5, який легований магнієм (Mg). У міру збільшення концентрації модифікатора, що складається з таких основних елементів як вуглець (C), який характеризується електронегативністю 2,55 і сірка (S) – 2,58 за шкалою Полінга, відповідно збільшується електронегативність елементів модифікування матриці. Це створює умови (незважаючи на меншу різницю електронегативності) для взаємодії більшої кількості вільних електронів на межі поділу фаз «модифікована матриця – основа марки Д16», що приводить до формування додаткових іонних і ковалентних зв'язків.

Раніше (рис. 3.2) було встановлено, що адгезійна міцність обробленої ультразвуком немодифікованої епоксидної матриці (контрольний зразок) становить  $\sigma_a = 24,8$  МПа. Доведено (рис. 3.4, крива 1), що введення в епоксидний олігомер модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до різкого збільшення показників адгезійної міцності при відриві від сталеві основи марки Ст 3 до  $\sigma_a = 34,9$  МПа, а КМ з вмістом модифікатора в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. забезпечує наявність першого піку ( $\sigma_a = 38,1$  МПа) на кривій залежності «адгезійна міцність – концентрація модифікатора».

Навпаки, при введенні модифікатора в кількості  $q = 0,50$  мас.ч. спостерігали деяке зниження показників адгезійної міцності при відриві КМ від сталеві основи марки Ст 3 (рис. 3.4, крива 1). Однак, при введенні модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,75...1,25$  мас.ч. показники адгезійної міцності при відриві від сталеві основи марки Ст 3 починають зростати до

$\sigma_a = 36,6...37,4$  МПа. Другий максимум ( $\sigma_a = 41,9$  МПа) на кривій залежності « $\sigma_a - q$ » спостерігали для матриці з вмістом модифікатора в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Далі введення модифікатора в кількості  $q = 1,75...2,00$  мас.ч. призводить до значного зниження показників адгезійної міцності при відриві КМ від сталевій основи марки Ст 3 до  $\sigma_a = 30,6 ... 34,2$  МПа.

Отримані дані свідчать про схожий характер перебігу фізико-хімічних реакцій і їх інтенсивності зшивання на межі розділу фаз «основа з алюмінієвого сплаву марки Д16 – модифікована матриця» і «основа з алюмінієвого сплаву марки АМг5 – модифікована матриця» (рис. 3.3). У той же час порівняння результатів експерименту (рис. 3.3, рис. 3.4) вказує на вельми помітні відмінності динаміки адгезійної міцності зі збільшенням вмісту модифікатора при відриві КМ від основи з алюмінієвих сплавів і від сталевий субстрату. На наш погляд, це є наслідком деяких відмінностей в характері перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації на межі поділу фаз «адгезив – субстрат», що обумовлено як фізичною природою основи (табл. 3.1 – табл. 3.3), так і хімічним складом модифікатора (табл. 2.3).

Додатково проводили дослідження адгезійної міцності КМ на сталевій основі марки Ст 3 при зсуві. Встановлено, що введення модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10 ... 0,50$  мас.ч. призводить до значного зменшення показників адгезійної міцності при зсуві від  $\tau = 8,5$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\tau = 5,2...7,7$  МПа. (рис. 3.4, крива 2). Введення модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,8...1,3$  мас.ч. призводить до монотонного збільшення показників міцності до  $\tau = 6,8$  МПа і практично повністю, за винятком відсутності першого піку, повторює динаміку кривої адгезійної міцності КМ до сталевій основи марки Ст 3 при відриві (рис. 3.4, крива 1 і крива 2).

Виникнення максимуму на кривій залежності адгезійної міцності при зсуві ( $\tau = 8,6$  МПа) від вмісту наповнювача, який спостерігали при кількості останнього  $q = 1,50$  мас.ч., також абсолютно узгоджується з результатами дослідження адгезійної міцності при відриві. Це підтверджує гіпотезу про те,

що адгезійна міцність при відриві, аналогічно, як і адгезійна міцність при зсуві залежить від зв'язків між полімерним покриттям і основою. Переважно характер динаміки кривих  $\sigma_a$  і  $\tau$  від вмісту добавки прямопропорційний, тобто збільшення адгезійної міцності при відриві корелюється зі збільшенням адгезійної міцності при зсуві і навпаки. Слід зазначити, що максимальний показник адгезійної міцності модифікованої матриці до сталевій основі марки Ст 3 при зсуві, порівняно з вихідною матрицею, збільшився несуттєво, у той час як максимум кривої адгезійної міцності КМ до сталевій основі при відриві показав істотне збільшення. Це свідчить, перш за все, про різну величину напружень, які виникають при зсуві і відриві.

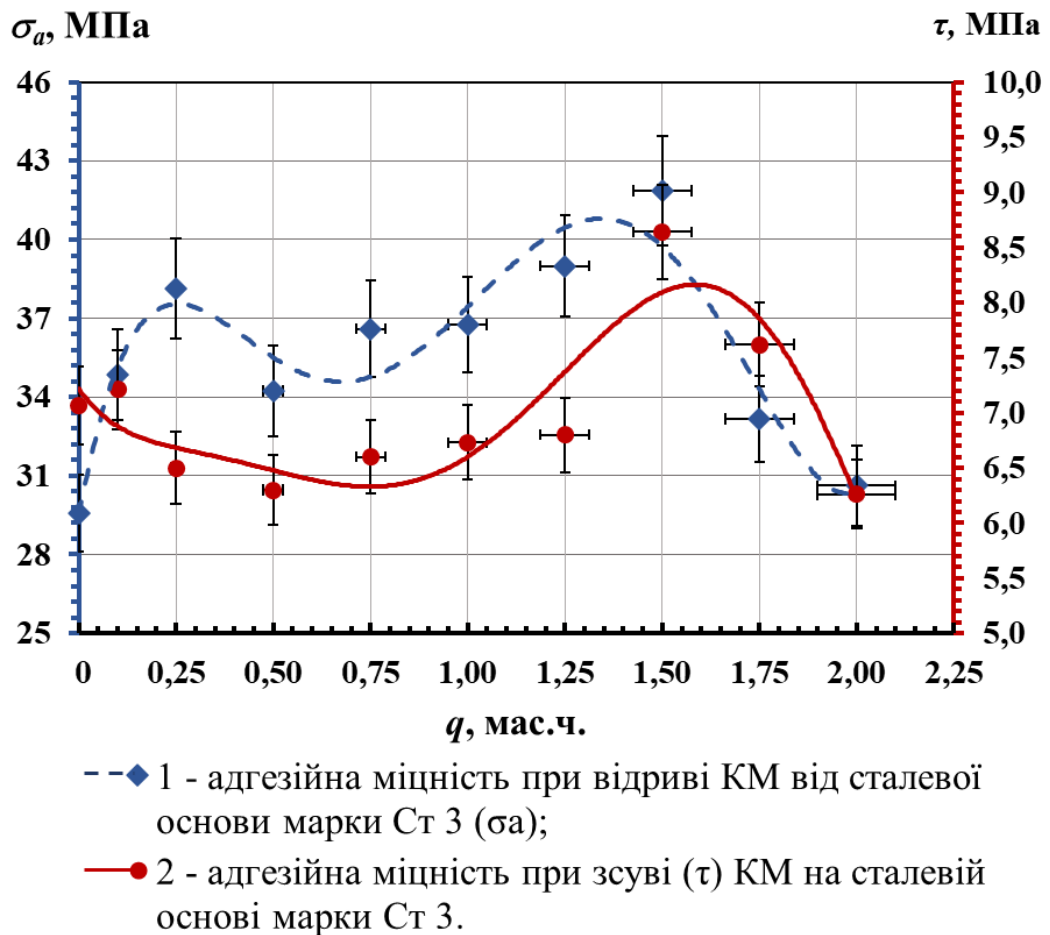


Рис. 3.4. Залежність адгезійної міцності епоксидної матриці від вмісту модифікатора СФЕК

У процесі зсуву пластини (рис. 3.4) піддаються критичному навантаженню, яке додається в напрямку, паралельному площині контакту

поверхонь. Зокрема, відбувається їх взаємне зміщення, що призводить до подовження кутів між атомами макромолекул епоксидного зв'язувача, сприяючи виникненню поперечних сил при русі одного тіла по поверхні іншого, внаслідок чого з'являються дотичні напруження. Одночасно виникають і нормальні напруги. При відриві руйнівні навантаження прикладені в напрямку, перпендикулярному площині контакту поверхонь. Як наслідок, максимальними є нормальні напруження, які призводять до руйнування значної кількості зв'язків на межі поділу фаз «основа – епоксидна матриця». Крім того, відомо [218], що залишкові напруження є однією з причин руйнування покриттів. Тому вони є одним з найважливіших показників надійності при експлуатації захисного покриття (рис. 3.5).

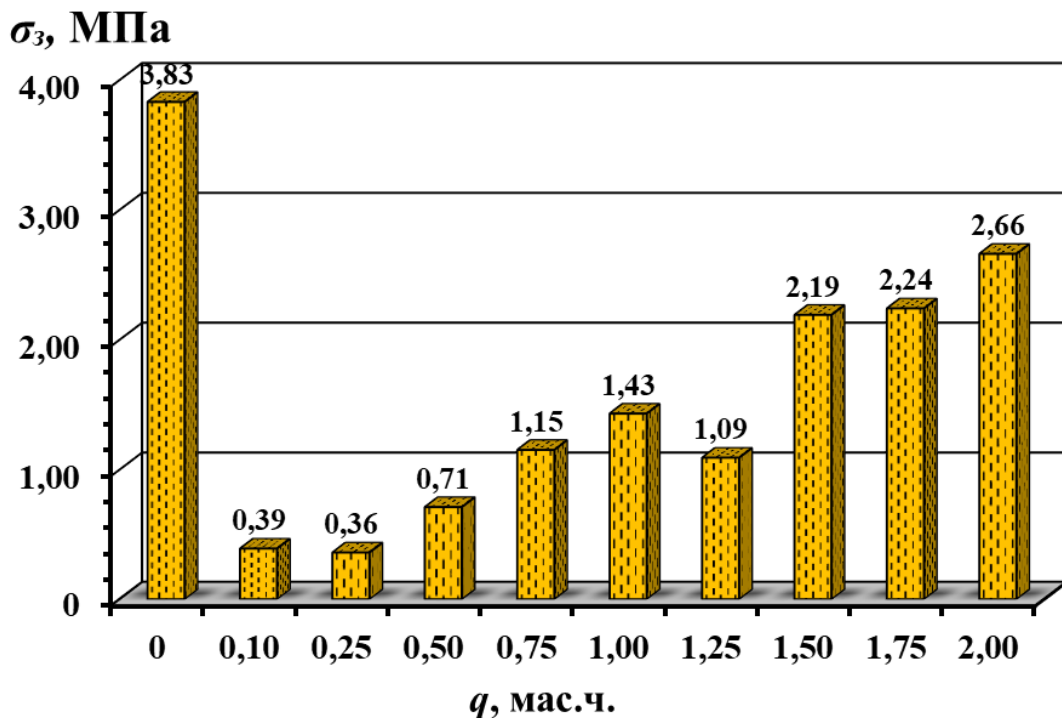


Рис. 3.5. Залежність залишкових напружень в епоксидній матриці від змісту модифікатора СФЕК

Встановлено, що значення залишкових напружень в матриці, обробленій ультразвуком, складають  $\sigma_z = 1,4$  МПа (рис. 3.5). При введенні модифікатора в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. залишкові напруження істотно знижуються до  $\sigma_z = 0,4$  МПа. Слід зауважити, що при подальшому збільшенні вмісту

модифікатора СФЕК до  $q = 0,25...2,00$  мас.ч. залишкові напруження починають монотонно зростати до  $\sigma_3 = 0,5...2,7$  МПа. Доведено, що вони досягають максимального значення при концентрації модифікатора в кількості  $q = 2,00$  мас.ч. Одночасно варто підкреслити, що залишкові напруження зростають при збільшенні концентрації модифікатора аналогічно як показники адгезійної міцності матриці. Отже, отримані результати узгоджуються з результатами досліджень адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ) і зсуві ( $\tau$ ). При цьому вважали, що збільшення залишкових напружень, пропорційне збільшенню вмісту модифікатора, викликано перенасиченням реакційноздатних груп останнього, що, в свою чергу, призводить до неповного зшивання макромолекул компонентів системи, таким чином створюючи концентратори напружень.

### **3.3. Вплив модифікатора на структуру і механічні властивості епоксидної матриці**

Для визначення оптимального вмісту модифікатора СФЕК в епоксидній матриці з покращеними властивостями на початковому етапі проводили дослідження модуля пружності при згині ( $E$ , ГПа), руйнівних напружень ( $\sigma_{32}$ , МПа) при згинанні і ударної в'язкості КМ ( $W$ , кДж/м<sup>2</sup>).

Попередніми дослідженнями [241–243] встановлено показники фізико-механічних властивостей вихідної (немодифікованої) епоксидної матриці при наведених вище режимах зшивання: руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{32} = 48$  МПа, модуль пружності при згинанні  $E = 2,8$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 7,4$  кДж/м<sup>2</sup>. У процесі досліджень експериментально встановлено (рис. 3.6, крива 1), що введення в епоксидний олігомер модифікатора ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ) при незначному вмісті  $q = 0,10$  мас.ч. і надалі збільшення його концентрації до  $q = 0,75$  мас.ч. з урахуванням похибки експерименту не призводить до збільшення модуля пружності. Слід зазначити, що в подальшому при введенні модифікатора в кількості  $q = 1,00...2,00$  мас.ч. спостерігали монотонне збільшення модуля пружності від  $E = 2,8$  ГПа до



$E = 3,7$  ГПа. При цьому, максимальне збільшення модуля пружності при згинанні КМ ( $E = 3,7$  ГПа) встановлено при введенні у зв'язувач модифікатора СФЕК в кількості  $q = 2,00$  мас.ч.

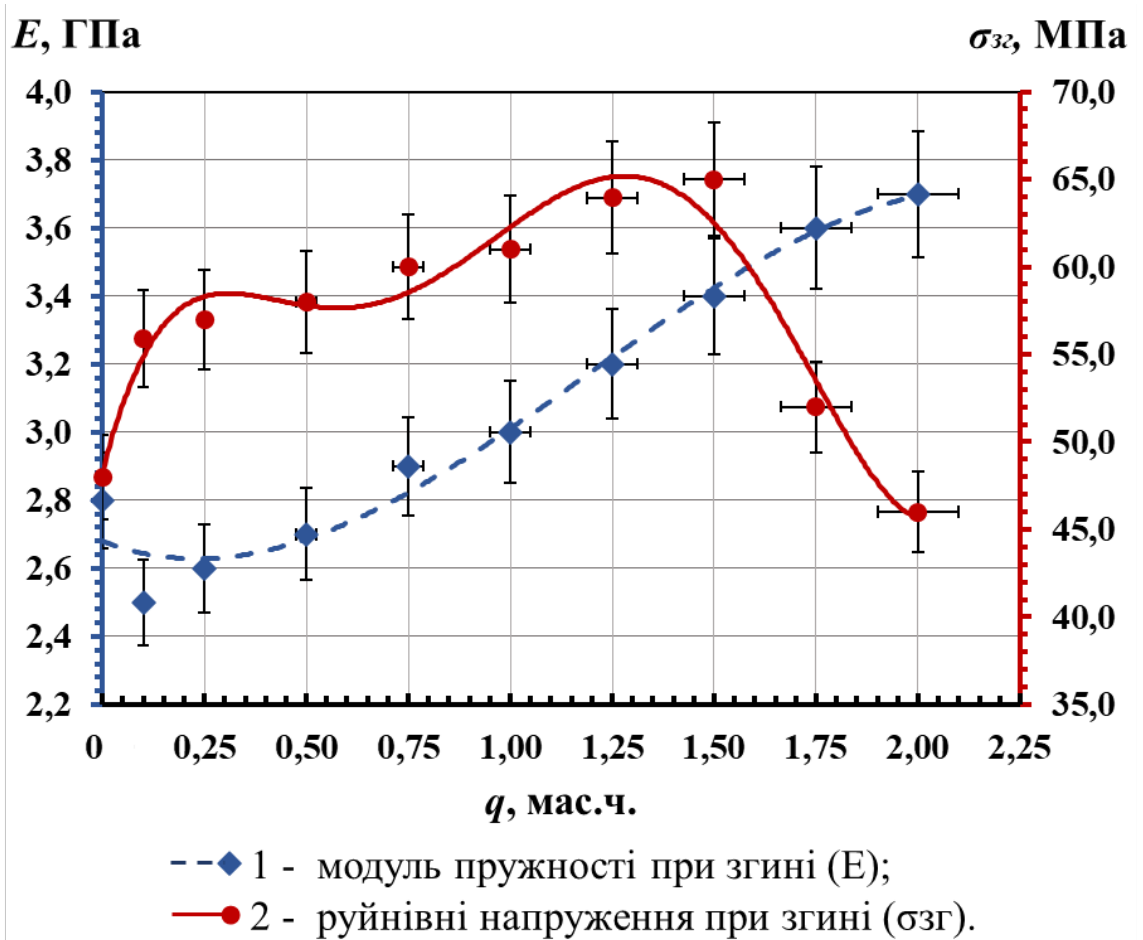


Рис. 3.6. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту модифікатора СФЕК

Паралельно досліджували руйнівні напруження при згинанні від вмісту модифікатора СФЕК. Встановлено, що руйнівні напруження при згинанні для епоксидної матриці становлять  $\sigma_{зг} = 48$  МПа (рис. 3.6, крива 2). У процесі експериментальних досліджень встановили, що введення в епоксидний олігомер модифікатора при незначній концентрації  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до істотного збільшення показника руйнівних напружень при згинанні до  $\sigma_{зг} = 56$  МПа. Введення модифікатора в кількості  $q = 0,25...1,00$  мас.ч. приводить до монотонного збільшення показників до  $\sigma_{зг} = 57...61$  МПа. При подальшому введенні модифікатора в кількості  $q = 1,25...1,50$  мас.ч. на кривій

залежності руйнівних напружень при згинанні від кількості модифікатора (рис. 3.6, крива 2) спостерігали максимум, значення якого в межах похибки експерименту становить  $\sigma_{32} = 63...65$  МПа. Подальше введення модифікатора в кількості  $q = 1,75...2,00$  мас.ч. призводить до істотного зниження показників до  $\sigma_{32} = 46...52$  МПа. Слід підкреслити, що аналіз кривої залежності  $\sigma_{32} - q$  в діапазоні концентрацій модифікатора  $\Delta q = 0,10...1,50$  мас.ч. дозволив виявити кореляцію результатів щодо кривої  $E - q$ . Це підтверджує результати експериментальних досліджень, наведених вище (рис. 3.6, крива 1) і дозволяє стверджувати про достовірність отриманих експериментальних даних.

Надалі досліджували ударну в'язкість епоксикомпозитів, наповнених модифікатором  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$  (рис. 3.7). Експериментально встановлено, що при введенні модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10...0,25$  мас.ч. ударна в'язкість КМ значно збільшується відносно початкової матриці ( $W = 7,3$  кДж/м<sup>2</sup>) і становить  $W = 9,4...9,6$  кДж/м<sup>2</sup>.

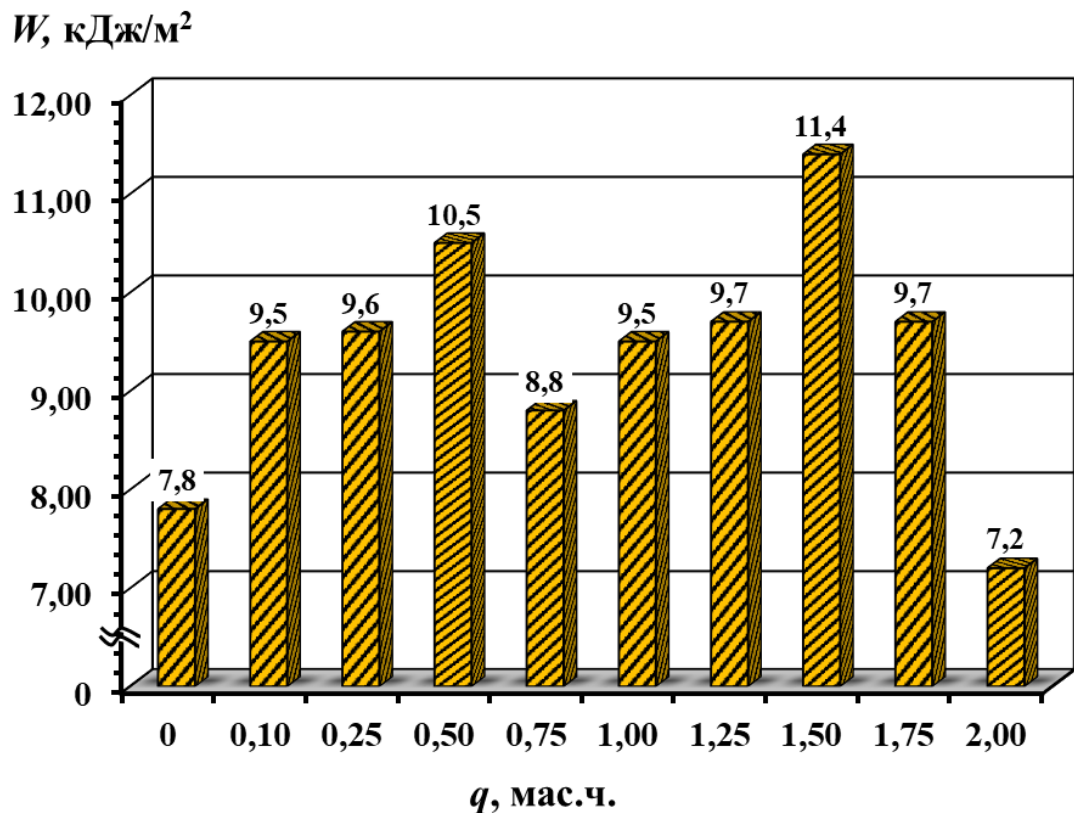


Рис. 3.7. Залежність ударної в'язкості КМ від вмісту модифікатора СФЕК

Перше максимальне значення ( $W = 10,5$  кДж/м<sup>2</sup>) на кривій залежності  $W - q$  встановлено при введенні модифікатора у кількості  $q = 0,50$  мас.ч. Введення модифікатора за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. призводить до зниження ударної в'язкості до  $W = 8,8$  кДж/м<sup>2</sup>. Подальше введення модифікатора СФЕК у зв'язувач в кількості  $q = 1,00 \dots 1,25$  мас.ч. приводить до незначного монотонного підвищення показників до  $W = 9,5 \dots 9,7$  кДж/м<sup>2</sup>. Другий максимум на залежності  $W - q$  виявлений при введенні модифікатора в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Формується КМ із значенням ударної в'язкості, який становить  $W = 11,4$  кДж/м<sup>2</sup>. При подальшому введенні модифікатора СФЕК в кількості  $q = 1,75 \dots 2,00$  мас.ч. спостерігали різке погіршення показників до  $W = 7,2 \dots 9,7$  кДж/м<sup>2</sup>. Варто зауважити і підкреслити, що максимуми на кривих  $\sigma_{32} - q$  і  $E - q$  корелюють з другим максимальним значенням гістограми  $W - q$ , підтверджуючи вищеописані висновки про достовірність отриманих результатів експериментальних досліджень.

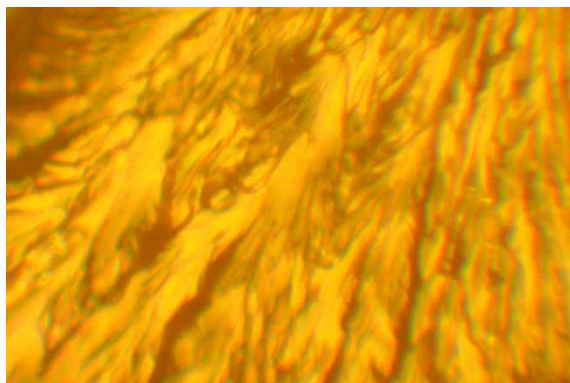
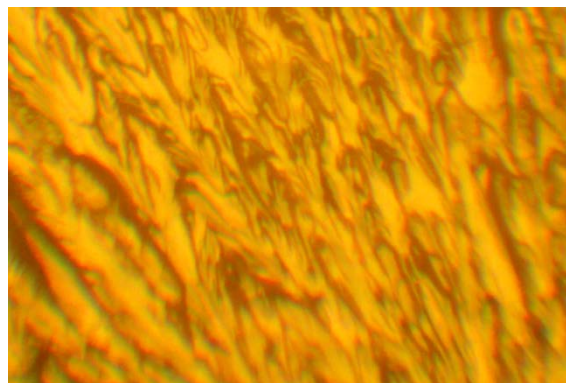
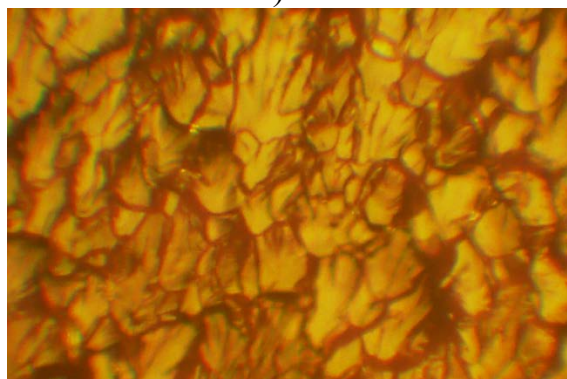
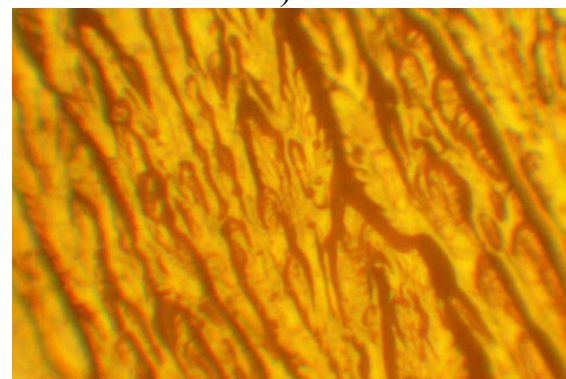
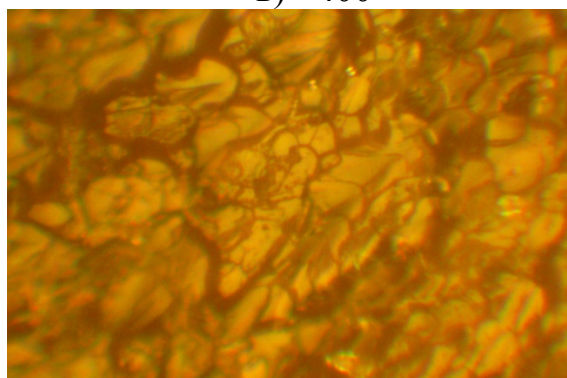
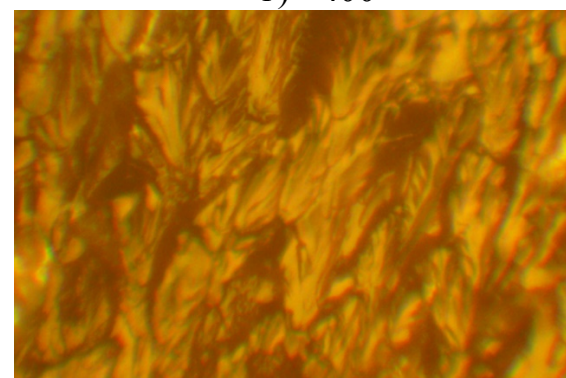
Виходячи з вищеописаних результатів експериментів, можна констатувати, що вже при незначному введенні модифікатора ( $q = 0,10 \dots 0,25$  мас.ч.) відбувається збільшення показників руйнівних напружень при згинанні ( $\sigma_{32}$ ) і ударної в'язкості ( $W$ ) КМ. Такі результати можна пояснити початковою взаємодією незначної кількості реакційноздатних макромолекул модифікатора з активними групами олігомеру ЕД-20 і твердником ПЕПА. Подальше збільшення кількості модифікатора в зв'язувачі приводить до значного збільшення фізико-механічних показників, досягаючи пікових значень руйнівних напружень при згинанні ( $\sigma_{32}$ ), модуля пружності при згинанні ( $E$ ) при  $q = 1,50$  мас.ч. (рис. 3.6, крива 1, 2) і ударної в'язкості ( $W$ ) (рис. 3.7). Це свідчить про оптимальний вміст модифікатора, молекули якого найбільш інтенсивно взаємодіють з активними групами олігомеру ЕД-20 і твердником ПЕПА. На нашу думку, така активність пов'язана з широким спектром хімічних елементів модифікатора і переважаючих в них (у відсотковому

співвідношенні) вуглецю (C) – 51,53 % та сірки (S) – 31,26 % (табл. 2.3). Вважали, що внаслідок високої здатності атомів вуглецю (C) і сірки (S) з'єднуватися з формуванням стійких ковалентних зв'язків як між собою, так і зі зв'язувачем в композиті створюється тривимірна структурна сітка. Введення СФЕК в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. призводить, на наш погляд, до збільшення швидкості перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації при структуроутворенні модифікованої матриці за рахунок підвищеної рухливості бокових груп олігомерних ланцюгів епоксидного олігомеру і N, N - диетилдітіокарбаматних груп модифікатора. Це в свою чергу підсилює взаємодію між молекулами олігомера і модифікатора, що призводить до ущільнення композиту, значно зміцнюючи КМ. При цьому активація епоксидних і карбоксильних груп призводить до поліпшення взаємодії як олігомеру ЕД-20, так і модифікатора з твердником при полімеризації. Максимум модуля пружності зразків з даними вмістом модифікатора дозволяє стверджувати про достатню однорідність матеріалу.

На завершальному етапі експерименту за допомогою методу оптичної мікроскопії досліджували поверхню зламу епоксидної матриці і КМ, наповнених модифікатором СФЕК (рис. 3.8). При порівнянні фрактограм поверхні зламу вихідної і модифікованої матриць при збільшенні  $\times 400$  можна припустити, що модифікатор впливає на формування структури матеріалів.

Аналіз фрактограм епоксидної матриці (рис. 3.8, а) дозволяє стверджувати про формування поверхні зламу з розгалуженими і в деяких випадках прямими лініями відколу, які характеризуються яскраво вираженими заглибленнями, що свідчить про напружений стан матеріалу і його крихкість. Це підтверджують і отримані результати дослідження фізико-механічних властивостей вихідної епоксидної матриці, які відрізняються незначними руйнівними напруженнями при згинанні. Як видно з рис. 3.8, б композит, наповнений  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$  в незначній кількості ( $q = 0,10$  мас.ч.) має подібну структуру з вихідною матрицею, проте, відрізняється менш

розгалуженим і більш прямолінійним характером утворень ліній відколу. При цьому перехід між заглибленнями спостерігається з більшою частотою і відрізняється вираженими контурами. Можна стверджувати про більш рівномірний розподіл концентраторів напруг, що, в свою чергу, приводить до зміцнення КМ.

а)  $\times 400$ б)  $\times 400$ в)  $\times 400$ г)  $\times 400$ г)  $\times 400$ д)  $\times 400$

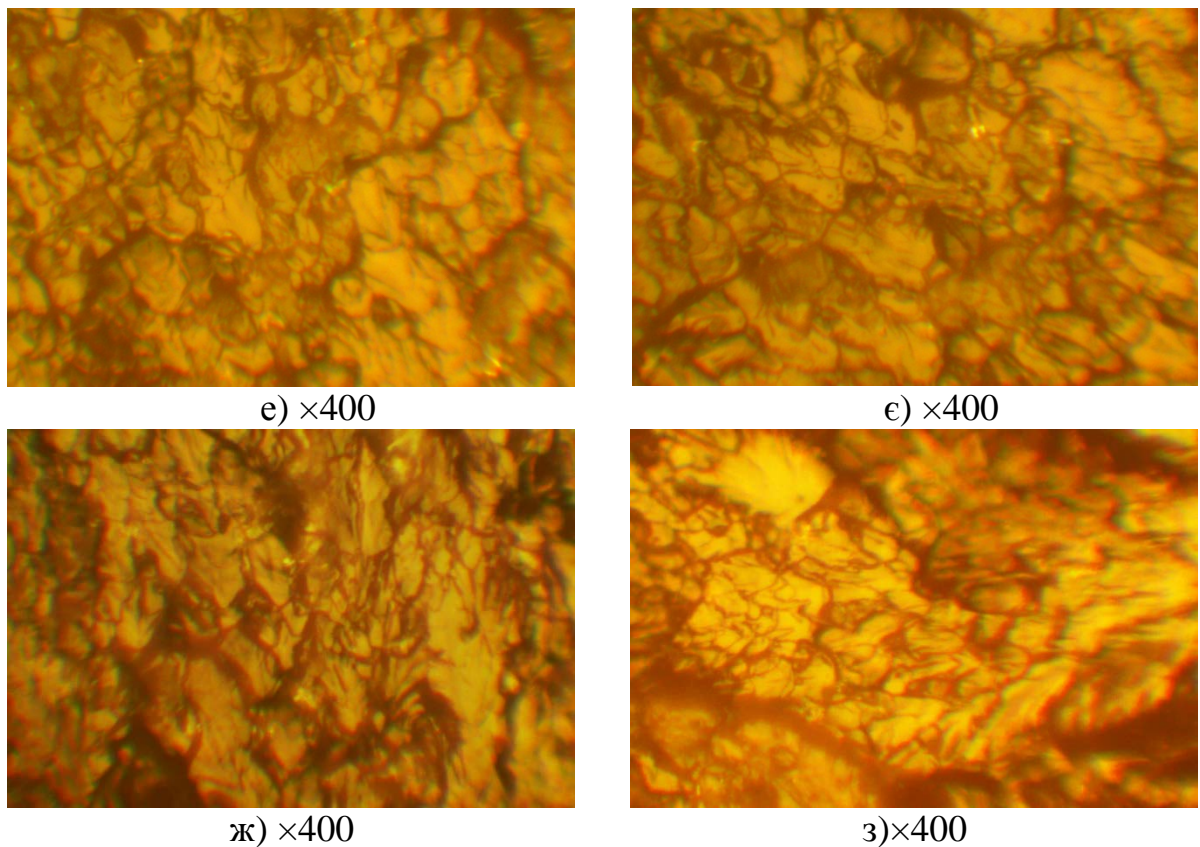


Рис. 3.8. Фрактограми зламу вихідної і модифікованих СФЕК епоксидних матриць: а) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); б)  $q = 0,10$  мас.ч. модифікатора; в)  $q = 0,25$  мас.ч. модифікатора; г)  $q = 0,50$  мас.ч. модифікатора; д)  $q = 1,00$  мас.ч. модифікатора; е)  $q = 1,25$  мас.ч. модифікатора; є)  $q = 1,50$  мас.ч. модифікатора; ж)  $q = 1,75$  мас.ч. модифікатора; з)  $q = 2,00$  мас.ч. модифікатора.

Подальший аналіз фрактограм поверхні зламу модифікованої матриці показує, що структура при різному вмісті модифікатора має різний характер руйнування. Встановлено (рис. 3.8), що в цілому матеріали характеризуються складним напруженим станом. Композит, наповнений модифікатором СФЕК в кількості  $q = 0,25$  мас.ч., характеризується лініями відколу сітчастого характеру, лінії переходу між заглибленнями якого відрізняються яскраво вираженими контурами (рис. 3.8, в). Навпаки, при введенні модифікатора в кількості  $q = 0,50$  мас.ч. (рис. 3.7, г) поверхня зламу зразків стає більш

пологою і в'язкою з безліччю хаотично розташованих раковин, що свідчить про нерівномірний розподіл концентраторів напружень. Крім цього, лінії відколу мають більш лінійний, заглиблений, прямий і волокнистий характер. Аналіз світлин з вмістом модифікатора в кількості  $q = 0,75$  мас. ч. (рис. 3.8, г) дозволяє спостерігати лінії відколу, що мають сітчастий характер з плавними і закругленими контурами і переходами. Тому можна зробити висновок про рівномірність розподілу напружень в матеріалі і збільшення в'язкості, що приводить до підвищеної його стійкості до руйнування порівняно з попередніми зразками. Зі збільшенням концентрації модифікатора до  $q = 1,00$  мас.ч. на поверхні зламу спостерігали подовжені клиноподібні структури з плавними лініями переходу і яскраво вираженими заглибленнями (рис. 3.8, д).

При збільшенні вмісту модифікатора в зв'язувачі до  $q = 1,25...1,50$  мас.ч. (рис. 3.8, е, є) формуються матеріали, на фрактограмах зламу яких помітні хаотичні утворення виражених тріщин сітчастого і блочного характеру. Їх лінії відколу не утворюють глибоких кратерів і западин, однак сформовані з розгалужених траєкторій, що дозволяє стверджувати про крихкий характер руйнування матеріалу. Це, в свою чергу, вказує на збільшення залишкових напружень в таких КМ. Варто зазначити, що вищеописаний характер фрактограм зламу підтверджує результати попередніх досліджень фізико-механічних властивостей матриці з даними вмістом модифікатора ( $q = 1,50$  мас.ч.), де встановлені максимальні показники руйнівних напружень, модуля пружності при згинанні і ударної в'язкості КМ (рис. 3.6, рис. 3.7).

Зі збільшенням кількості модифікатора до  $q = 1,75...2,00$  мас.ч. (рис. 3.8, ж, з) спостерігали схожу структуру фрактограм зламу з попередньою, проте з більшою частотою виражених, хаотичних тріщин і подрібнених відколів. Аналіз фрактограм зламу дозволяє констатувати про значний напружений стан матеріалів з нерівномірно розподіленими

осередками концентраторів напружень по всьому об'єму. Це, відповідно, призводить до погіршення когезійних властивостей матеріалів.

Отже, на основі отриманих даних можна зробити висновок, що збільшення кількості введеного модифікатора в матрицю призводить до пропорційного збільшення залишкових напружень в матеріалах. Вважали, що на початковому етапі введення модифікатора СФЕК відбуваються фізико-хімічні реакції, які призводять до формування тривимірної структурної сітки, утвореної модифікатором з просторовою сіткою зв'язувача. Це забезпечує збільшення частоти просторової сітки компаунду, в той же час відносно рівномірно розподіляються концентратори напружень за обсягом матеріалу, тим самим спочатку його зміцнюючи. Однак, зі більшим збільшенням концентрації модифікатора одночасно відбувається поступове перенасичення реакційноздатних груп останнього, що, в свою чергу, крім збільшення частоти просторової сітки призводить до неповного зшивання макромолекул компонентів системи, в той же час хаотично створюючи концентратори напружень по всьому об'єму.

Непрямим підтвердженням нашим припущенням слугують фрактограми поверхні зламу, на яких простежується тенденція утворення ліній відколу хаотичного характеру, а також утворення сітки тріщин із нерівномірним їх розподілом в об'ємі матриці. Такі тріщини, як правило, утворюються при руйнуванні матеріалів з високими показниками залишкових напружень.

Можна зробити висновок, що результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з результатами випробувань фізико-механічних властивостей КМ, що дозволяє констатувати про достовірність попередньо отриманих результатів експериментів.

#### **3.4. Вплив температури на структуру і теплофізичні властивості модифікованих епоксидних композитів**

При використанні матеріалів у виробництві та їх експлуатації в тих чи інших технологічних процесах важливим є дослідження їх структурних змін



при нагріванні, які дозволяють оцінити температурний діапазон використання нових композитів. Тому попередньо досліджували теплостійкість за Мартенсом КМ, модифікованих СФЕК. При цьому вміст наповнювача змінювали в межах  $q = 0,1 \dots 2,0$  мас.ч.

Встановлено [119, 230, 244], що теплостійкість модифікованої УЗО епоксидної матриці становить  $T = 341$  К (рис. 3.9). Введення у зв'язувач, модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до значного збільшення теплостійкості щодо матриці, в результаті чого спостерігали максимум на кривій залежності  $T - q$ , який становить  $T = 362$  К. Це свідчить про активну фізико-хімічну взаємодію модифікатора з епоксидним зв'язувачем і дозволяє стверджувати про формування просторової сітки полімеру, в якій розчинений модифікатор рівномірно розподілений за об'ємом, що є важливим фактором при структуроутворенні композиції і вказує на гомогенний процес полімеризації КМ.

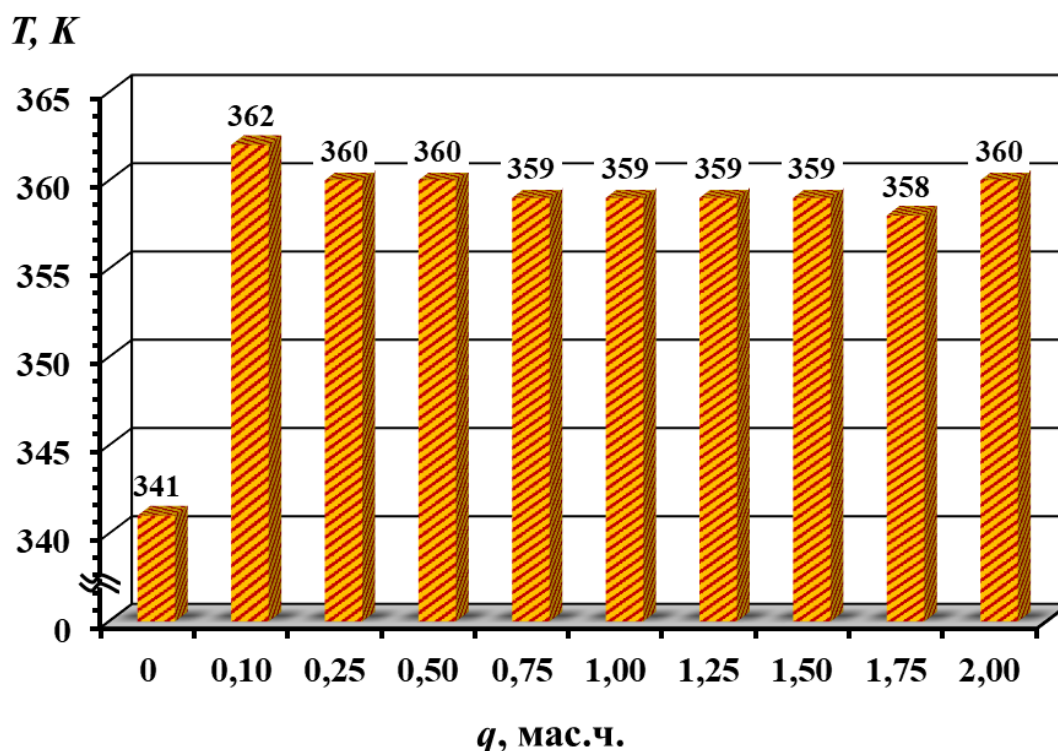


Рис. 3.9. Залежність теплостійкості КМ за Мартенсом ( $T$ ) від вмісту ( $q$ , мас.ч.) модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ .

Введення модифікатора в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. призвело до незначного зменшення теплостійкості до  $T = 360$  К. Подальше збільшення кількості модифікатора до  $q = 0,50...2,00$  мас.ч. також несуттєво впливає на теплостійкість КМ і в межах похибки експерименту становить  $T = 360$  К. Виходячи з вищеописаних експериментальних даних, можна зробити висновок, що введення модифікатора СФЕК в кількості, що перевищує  $q = 0,10$  мас.ч., практично не впливає на показники теплостійкості КМ і залишається в межах константи.

Однією з важливих і основних характеристик полімерів є температура склування. Вона пов'язана зі зменшенням рухливості ланок полімеру. Нижче температури склування ( $T_c$ ) запас кінетичної енергії в макромолекулах виявляється недостатнім для переміщення сегментів ланцюга в цілому, що призводить лише до незначних коливань атомів щодо їх центрів маси. Структура полімерів в зазначених умовах є твердою, яка перебуває в досить крихкому стані, їх макромолекули відзначаються витягнутою формою і характеризуються лише незначною пружною деформацією. З підвищенням температури, що перевищує поріг  $T_c$ , полімери зі збільшенням запасу теплової енергії переходять у високоеластичний стан і є здатними до високоеластичних деформацій, іншими словами перебувають в пластичному вигляді. При підвищенні температури помітний перехід полімеру у в'язко-текучий стан, причому деформації в процесі впливу критичних температур виявляються незворотними, що призводить до деструкції покриття і неможливості його подальшої експлуатації. Тому нами було проведено аналіз поведінки КМ під впливом теплового поля, досліджено температуру склування і усадку при зшиванні КМ.

Експериментально встановлено [119, 230, 244] (табл. 3.4, рис. 3.10, рис. 3.11), що температура склування модифікованої УЗО епоксидної матриці становить  $T_c = 327$  К. Введення модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до значного збільшення температури склування, яка становить  $T_c = 334$  К. Варто відзначити, що отримані значення

корелюють зі показниками теплостійкості КМ, які також для даного композиту є максимальними. Подальше збільшення концентрації модифікатора в діапазоні від  $q = 0,25$  до  $q = 0,50$  мас.ч. знижує температуру склування матриці до  $T_c = 322...324$  К. Встановлено, що введення добавки в кількості  $q = 0,75$  мас.ч. навпаки істотно підвищує  $T_c$  до 343 К, яке є найбільшим значенням, отриманим в процесі експерименту. Це, в свою чергу, узгоджується з наведеними вище даними щодо термостійкості, які будуть описані нижче. Подальше збільшення кількості наповнювача у зв'язувачі ( $q = 1,00...2,00$  мас.ч.) призвело до суттєвого зменшення температури склування відносно матриці до  $T_c = 307...322$  К.

Таблиця 3.4

## Теплофізичні властивості КМ

№	Характеристики	Вміст модифікатора СФЕК ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ), $q$ , мас.ч.									
		матриця	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
1	Температура склування $T_c$ , К	327	338	323	324	343	322	304	306	313	307
2	Усадка, $\delta$ , %	0,32	0,25	0,19	0,19	0,22	0,16	0,032	0,074	0,069	0,042

Додаткові дослідження показників усадки дозволяють стверджувати, що остання для досліджуваних композитів не перевищувала 1 % (табл. 3.4). При цьому слід зауважити, що усадка модифікованого КМ в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. ( $\delta = 0,25$  %) значно менше усадки матриці ( $\delta = 0,32$  %) і зменшується зі збільшенням концентрації добавки до значення  $\delta = 0,042$  %. Це дає можливість формувати розроблені матеріали у вигляді покриттів з рівномірно нанесеним шаром на довговимірні поверхні складного профілю. Рівномірність нанесеного захисного покриття є важливим фактором при експлуатації виробів, попереджаючи можливість його відшарування і утворення підплівкової корозії.

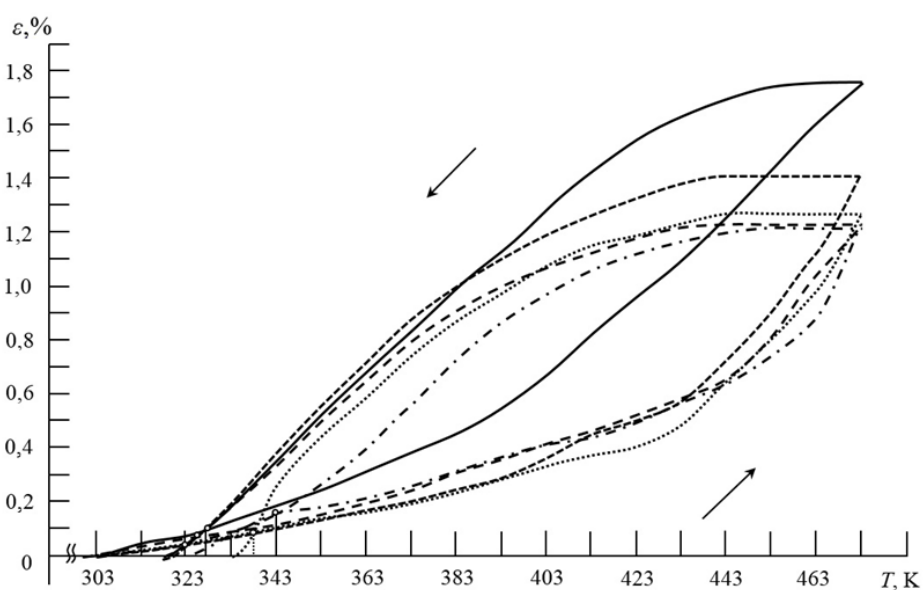
Для вивчення і аналізу структурних процесів, що відбуваються в зразках під впливом теплового поля, досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів. На основі дилатометричних кривих (рис. 3.10, рис. 3.11) залежно деформації від температури розраховували ТКЛР КМ в діапазоні температур  $T = 303...473$  К. Результати розрахунку ТКЛР в заздалегідь заданих температурних діапазонах наведені в табл. 3.5. Встановлено, що з ростом температури на різних температурних ділянках дослідження ТКЛР зразків збільшується. Згідно з отриманими експериментальними даними встановлено, що найменшим значенням ТКЛР в тепловому діапазоні  $T = 303...373$  К характеризуються матеріали з кількістю модифікатора  $q = 0,10...0,25$  мас.ч. (табл. 3.5). При цьому значення ТКЛР коливається в межах  $\alpha = (2,74...2,77) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Також, особливу увагу слід приділяти поведінці КМ при більш високих температурах, в нашому випадку – в температурному діапазоні  $T = 303...473$  К. Доведено, що найменшим термічним коефіцієнтом лінійного розширення в наведеній вище температурній області випробувань відрізняються матеріали з вмістом модифікатора в кількості ( $q = 0,10...0,25$  мас.ч.). ТКЛР таких матеріалів становить  $\alpha = (7,25...7,41) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Варто зауважити, що результати дослідження модифікованих матриць з вищеописаними концентраціями добавки добре узгоджуються в різних діапазонах температурного впливу, оскільки найменші значення ТКЛР корелюють з даними теплостійкості, температури склування і усадки.

Таблиця 3.5

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

№	Вміст модифікатора СФЕК ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ),	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони випробувань, $\Delta T, \text{ K}$			
		303...323	303...373	303...423	303...473

	$q$ , мас.ч.				
1	матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
2	0,10	3,11	2,74	3,29	7,41
3	0,25	2,89	2,77	4,16	7,25
4	0,50	2,63	3,24	4,48	7,26
5	0,75	3,65	3,57	4,21	7,16
6	1,00	2,87	3,35	4,43	8,25
7	1,25	4,65	3,60	4,60	9,11
8	1,50	3,02	3,53	4,86	9,42
9	1,75	3,03	3,39	4,48	9,38
10	2,00	3,40	3,21	4,09	9,38



— Матриця;    .....  $q = 0,10$  мас.ч.    -----  $q = 0,25$  мас.ч.;  
 - - -  $q = 0,50$  мас.ч.;    - . . .  $q = 0,75$  мас.ч.

Рис. 3.10. Дилатометричні криві епоксидної матриці і КМ з різним вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$

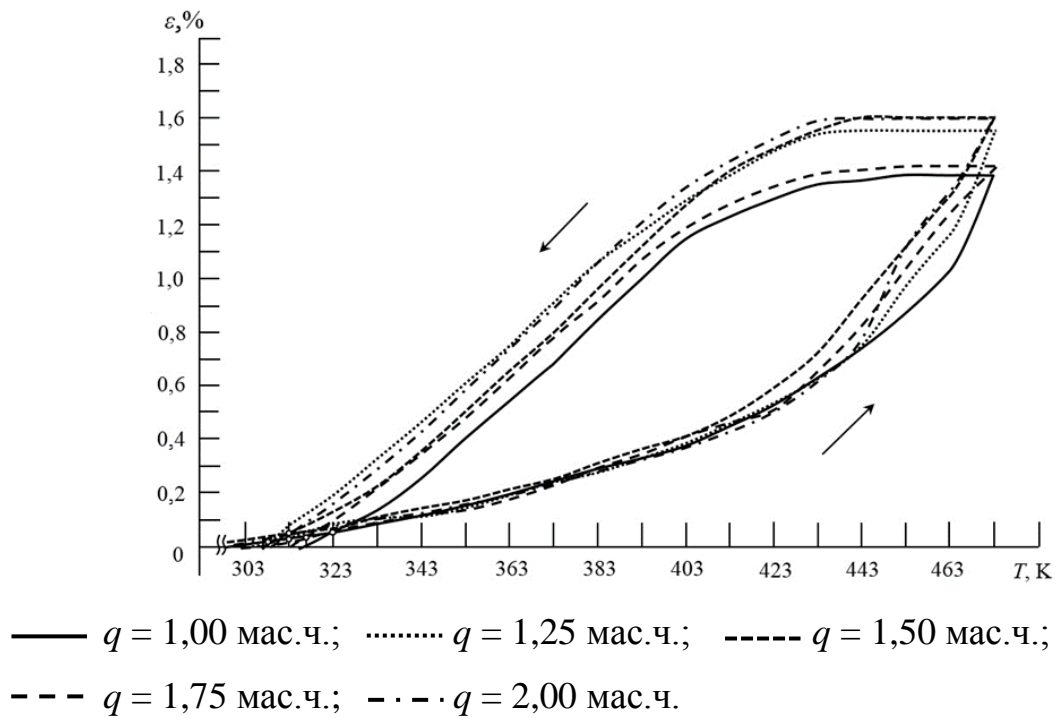


Рис. 3.11. Дилатометричні криві КМ з різним вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$

Отже, можна стверджувати, що при формуванні КМ з поліпшеними теплофізичними властивостями доцільно вводити модифікатор СФЕК ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ) з концентрацією  $q = 0,10...0,25$  мас.ч.

Вважали, що в таких матеріалах при оптимальній кількості добавки відбувається активація фізико-хімічних процесів взаємодії модифікатора зі зв'язувачем. На нашу думку така активність пов'язана з високим вмістом вуглецю в модифікаторі (див. табл.2.3), який рівномірно розподілений за обсягом просторової сітки і приводить, завдяки здатності утворювати зв'язки різного типу з багатьма хімічними елементами, до збільшення міжфазової взаємодії при зшиванні модифікованої матриці. Таким чином формується стійка зшита структура полімеру з підвищеною здатністю до опору деформації (лінійної або об'ємної) при впливі температурного чинника (при максимальному значенні температури –  $T = 303...473$  К). Разом з тим, в модифікаторі також присутня сірка, кількість якої становить 31,26 % (табл. 2.3). Такий вміст атомів сірки, навпаки, негативно впливає на процеси полімеризації, особливо в умовах зростаючих температур, формуючи

підвищений вміст золь-фракції у КМ, що відповідно призводить до погіршення теплофізичних властивостей модифікованих матриць. Підтвердженням цьому є вищеописані отримані дані експерименту, які вказують на зниження показників теплофізичних властивостей матеріалів зі збільшенням кількості модифікатора (а, отже, і кількості сірки).

Процес горіння полімерних матеріалів є складним фізико-хімічним процесом, який охоплює, в тому числі, і хімічні реакції деструкції. У процесі нагрівання матеріалів до критичної температури і подальшої його деструкції структура КМ зазнає змін. Тому, у міру підвищення температури змінюються його фізичні, зокрема, теплофізичні властивості, що позначається на умовах перебігу дифузії, теплопередачі, а це призводить до переходу полімеру у в'язко-текучий, високоеластичний стан. Змінюється структура епоксикомпозитного покриття. Зокрема, спостерігаються утворення і розвиток мікропор і мікротріщин. Це призводить до погіршення функціональних (фізико-механічних, електропровідних та інших) характеристик, що позначається на експлуатаційних і технологічних властивостях матеріалів. У зв'язку з цим актуальним є використання комплексного підходу до оптимізації складу епоксикомпозитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі.

Виходячи з цього в роботі досліджували і аналізували поведінку епоксидних композитів при підвищених температурах (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) і диференційно-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3.12) в діапазоні температур  $T = 298...873$  К. Аналіз проводили в середовищі повітря. При дослідженні процесу руйнування фізико-хімічних зв'язків у вихідній і модифікованій матрицях обрана швидкість піднімання температури зразків –  $v = 10$  К/хв. У процесі експериментальних досліджень встановлено відсутність втрати маси (рис 3.12, табл. 3.6) для досліджуваних КМ в температурній області від  $T = 303,0$  до  $T_0 = 591,1...601,8$  К. Це вказує на відсутність суттєвих структурних перетворень при нагріванні в КМ і також свідчить про незначний вміст вологи в досліджуваних зразках.

Таблиця 3.6

Термостійкість КМ, наповненого модифікатором  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ 

Вміст модифікатора СФЕК ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ), $q$ , мас.ч.	$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_k$ , К	$\varepsilon_m$ , %
матриця	600,1	619,3	626,4	645,8	734,0	73,3
0,10	594,1	621,2	630,8	641,7	737,5	75,3
0,25	596,2	619,5	630,0	641,9	778,1	78,6
0,50	600,8	624,0	633,8	646,5	760,3	77,3
0,75	601,8	626,0	635,6	648,8	731,3	74,3
1,00	601,8	622,6	632,4	643,4	747,9	76,3
1,25	598,6	620,2	630,7	642,1	749,7	77,0
1,50	598,5	622,8	630,2	640,4	750,1	78,3
1,75	591,1	616,8	627,6	639,1	741,0	75,0
2,00	591,5	617,4	628,9	640,3	752,9	75,0

Примітка:  $T_0$  – початкова температура втрат маси (початок деструкції);  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  – температури втрат маси (5 %, 10 %, 20 %);  $T_k$  – кінцева температура втрат маси (завершення деструкції);  $\varepsilon_m$  – відносні втрати маси.

У той же час, на підставі кривої ТГА внаслідок втрат маси зразків щодо еталона встановлена температура, при якій відбувається початок деструкції вихідної і модифікованих матриць ( $T_0 = 600,1...601,8$  К) і закінчення процесу – при  $T_k = 734,0...778,1$  К. Відносна втрата маси для всіх модифікованих зразків, а також для вихідної матриці становить  $\varepsilon_m = 73,3...78,6$  % (табл. 3.6), де різниця між мінімальним і максимальним значенням становить всього  $\Delta\varepsilon_m = 5,3$  %. Можна стверджувати про рівномірний механізм перебігу деструктивних процесів, що, на нашу думку, пов'язано в першу чергу з руйнуванням хімічних зв'язків компонентів системи «епоксидна матриця – модифікатор». Варто підкреслити, що відносна втрата маси, як і кінцева температура деструкції не є вирішальними факторами при виборі оптимальних експлуатаційних характеристик розроблених матеріалів, позаяк при ( $T_k$ ) відбувається максимальне їх руйнування. Оскільки початкова температура деструкції ( $T_0$ ) характеризується стартовим етапом руйнування хімічних зв'язків матеріалів, вважали цей процес визначальним параметром,



що обмежує експлуатацію розроблених КМ. Найбільшим значенням температури початку деструкції порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600,1$  К) характеризується КМ з модифікатором у кількості  $q = 0,75$  мас.ч., яке становить  $T_0 = 601,8$  К. Як видно з результатів різниця між мінімальним і максимальним значенням становить всього  $\Delta T_0 = 1,7$  К, що (в межах похибки експерименту) дозволяє стверджувати про несуттєвий позитивний вплив модифікатора на збільшення початкової температури деструкції. У той же час КМ, наповнений мінімальною кількістю модифікатора ( $q = 0,10$  мас.ч.), характеризується найбільшим значенням теплостійкості ( $T = 362$  К). Для такого матеріалу спостерігали одне з найменших значень температури початку деструкції ( $T_0 = 594,1$  К), де різниця з показниками вихідної матриці становить  $\Delta T_0 = 6$  К. З урахуванням межі похибки це вказує на мінімальний вплив модифікатора СФЕК на значення температури початку деструкції композиції, що можна не враховувати в процесі експлуатації покриття.

Паралельний аналіз кривої ДТА (рис. 3.12, крива 2) для наведеного вище діапазону температур ( $T = 298...873$  К) додатково дозволив встановити екзотермічні ефекти. Варто зазначити, що одним з найважливіших параметрів є величина екзотермічних ефектів ( $T_n$ ), яка характеризує початок деформації і структурні перетворення в епоксикомпозитних матеріалах.

За допомогою кривих ДТА встановлено екзотермічні ефекти при впливі теплового поля на КМ в діапазоні температур  $T = 591,3...683,7$  К (табл. 3.7). Слід підкреслити, що зміщення піку екзотермічного ефекту в область високих температур передбачає збільшення термостабільності матеріалів в умовах впливу теплового поля. Це, в свою чергу, обумовлено стійкістю фізико-хімічних зв'язків в КМ, що призводять до поліпшення теплофізичних властивостей матеріалів в умовах впливу теплового поля.

Таблиця 3.7

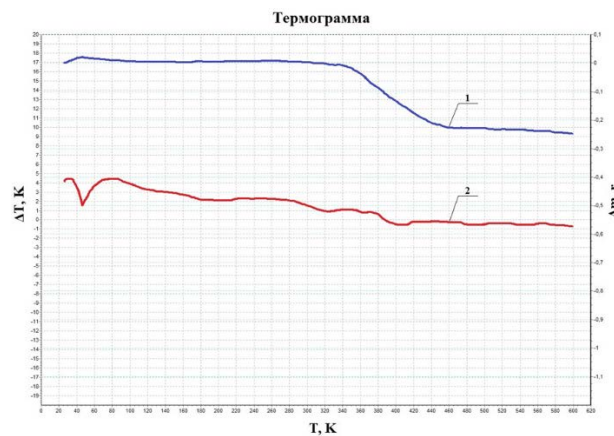
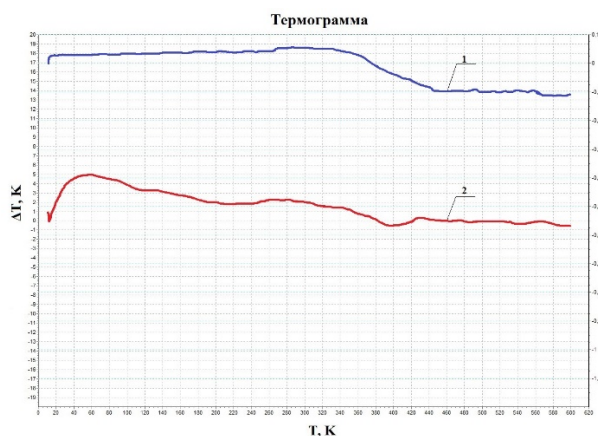
Температурні інтервали екзоефектів композитів відповідно ДТА

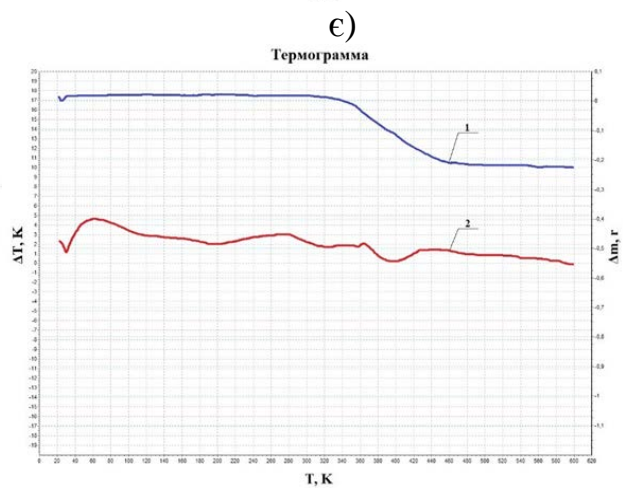
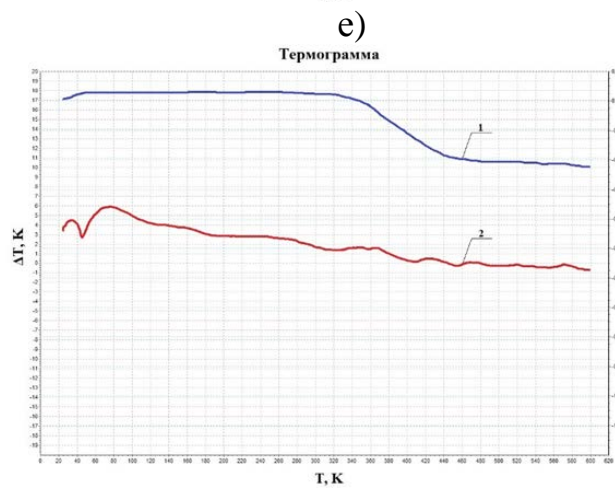
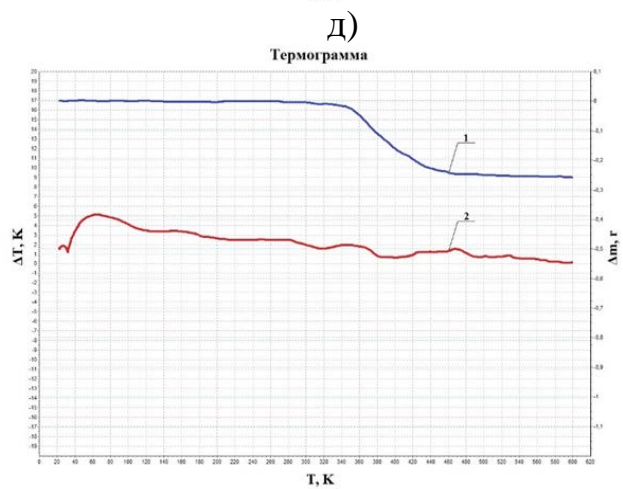
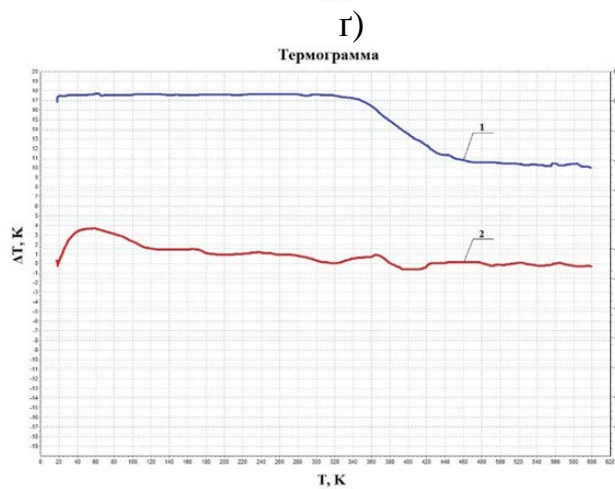
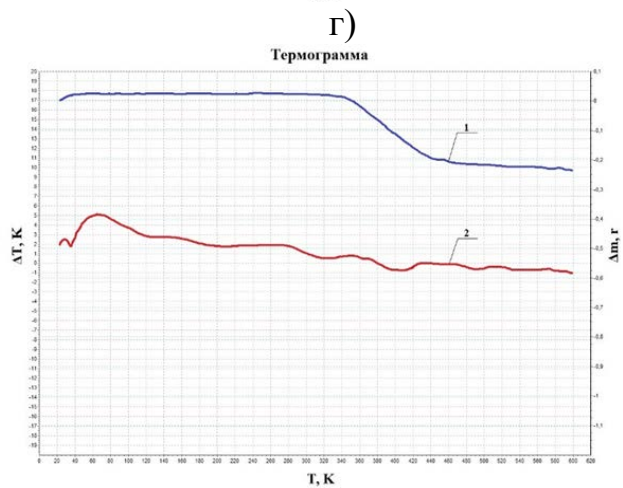
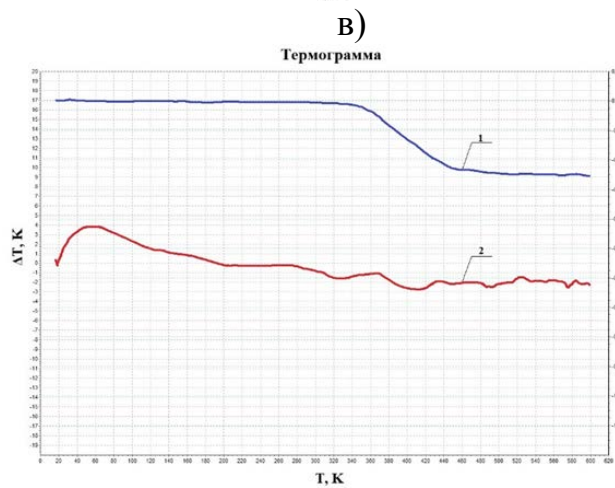
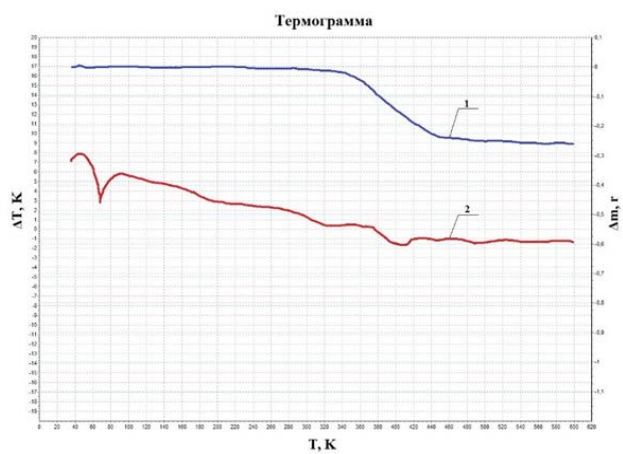
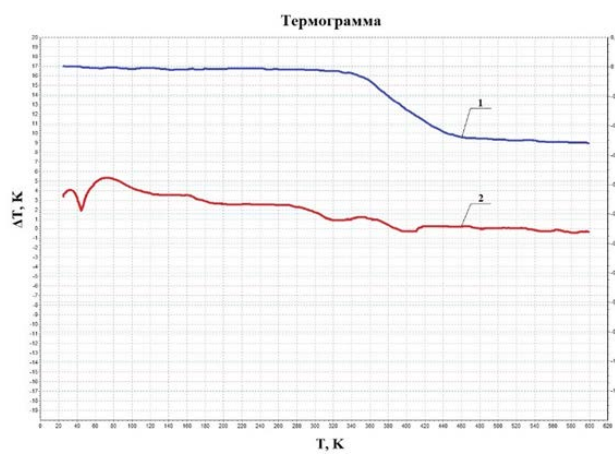
Вміст	Температурні інтервали екзоефектів	Максимальне
-------	------------------------------------	-------------

модифікатора СФЕК ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ), $q$ , мас.ч.	$T_n$ , К	$T_k$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	значення екзоефектів, $T_{max}$ , К
матриця	598,1	683,7	85,6	1,75	618,3
0,10	597,0	677,3	80,3	1,61	616,4
0,25	599,2	678,1	78,9	1,56	626,3
0,50	600,1	678,0	77,9	2,24	626,6
0,75	600,1	682,1	82,0	1,58	641,0
1,00	595,2	672,7	77,5	1,54	623,4
1,25	591,9	673,1	81,2	1,52	639,6
1,50	594,8	673,1	78,3	1,42	618,0
1,75	593,0	684,0	91,0	1,60	619,2
2,00	591,3	665,6	74,3	1,80	636,3

Примітка:  $T_n$  – початкова температура екзоефекту;  $T_k$  – кінцева температура екзоефекту;  $\Delta T_1$  – температурний інтервал екзоефекту;  $\Delta T_2$  – різниця температур між зразком, в якому відбуваються, і еталоном, в якому перетворення відсутні.

Встановлено, що максимальні значення екзоефектів, порівняно з матрицею ( $T_{max} = 618,3$  К), які складають  $T_{max} = 626,6...641,0$  К, характерні для КМ, наповнених модифікатором СФЕК в кількості  $q = 0,50...0,75$  мас.ч. Як видно з результатів, різниця між мінімальним (показники матриці) і максимальним значенням становить  $\Delta T_{max} = 22,7$  К, що (в межах похибки експерименту) дозволяє стверджувати про значний позитивний вплив модифікатора на максимальне значення екзоефекту.





ж)

з)

Рис. 3.12. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу епоксидної матриці і КМ із вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ,  $q$ , мас.ч.: а) вихідна матриця; б) 0,10; в) 0,25; г) 0,50; ґ) 0,75; д) 1,00; е) 1,25; є) 1,50; ж) 1,75; з) 2,00.

Слід підкреслити, що отримані дані узгоджуються з попередніми результатами аналізу дилатометричної кривої (точка склування  $T_c = 343$  К), а також термостійкості КМ, де аналогічний діапазон введеного модифікатора ( $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч.) приводить до формування зразків з максимальними показниками теплофізичних властивостей. Однак, отримані дані не зовсім корелюють з результатами випробувань фізико-механічних властивостей КМ. Припускали, що пов'язано це з наступним. Оскільки руйнування фізичних міжмолекулярних зв'язків залежить від навантаження і температури, тоді й ефект механодеструкції також сильно залежить від впливу та інтенсивності теплового поля на матеріали. При нормальних температурах під впливом зовнішніх механічних сил у зразку інтенсивно руйнуються фізичні і хімічні зв'язки між макромолекулами, при цьому взаємне тертя молекул в полі механічних напружень майже не відбувається (за винятком критичних навантажень). При підвищенні температури цей ефект зростає. Іншими словами, механодеструкція більшою мірою відбувається у полімерах в склоподібному стані, в меншій – у високоеластичному, і ще в меншій – у в'язкотекучому. Термодеструкція навпаки, відбувається у високоеластичному, в більшій мірі – у в'язкотекучому стані. Така чітка різниця між цими процесами цілком може пояснювати розбіжність отриманих результатів дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ.

Відомо [119, 230, 244], що властивості полімерного КМ визначаються властивостями полімерної матриці і наповнювача (в нашому випадку

модифікатора), характером розподілу останнього, природою взаємодії на межі поділу фаз «полімер – наповнювач». Істотна зміна властивостей наповнених полімерів, особливо реологічних і фізико-механічних, обумовлено не тільки впливом добавки на структуру і властивості граничного шару полімеру, але і взаємодією між макромолекулами модифікатора. Введення модифікатора СФЕК в епоксидний олігомер і подальше гідродинамічне поєднання компонентів призвело до утворення безперервної сітки, створеної в результаті взаємодії макромолекул модифікатора з сегментами і бічними групами ланцюга епоксидного діанового олігомеру. На нашу думку, така активність пов'язана з широким спектром хімічних елементів модифікатора і переважаючих в них у відсотковому співвідношенні вуглецю (С) – 51,53 % і сірки (S) – 31,26 % (табл. 2.3). У результаті цього з підвищенням кількості модифікатора та високою активністю його хімічних елементів (вуглецю і сірки) до взаємодії за рахунок стійких ковалентних зв'язків як між собою, так і зі зв'язувачем зростає щільність і зменшується міжмолекулярний розподіл просторової сітки матриці.

Таким чином істотно поліпшуються фізико-механічні властивості КМ. Припускали, що атоми S при кімнатній температурі (293...303 К) знаходяться у вигляді найбільш стабільних циклічних молекул S<sub>8</sub>, що утворюють ромбічну ( $\alpha$  - сірка) стійку модифікацію. Остання утворює кільцеві молекули з ковалентними зв'язками, які є хімічно активними і здатними поєднуватися при нагріванні майже з усіма елементами. Це, в свою чергу, приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей КМ. Однак, при збільшенні температури ромбовидна модифікація ( $\alpha$  - сірка) переходить в моноклінну  $\beta$  - сірку, яка стійка при температурах, вищих від  $T = 368$  К, і плавиться при  $T = 392,3$  К. При  $T = 433$  К молекули S<sub>8</sub> починають розриватися, формуючи відкриті ланцюги, які в подальшому перетворюються в пластичну сірку з нестійкою ланцюговою структурою. Подальше нагрівання матеріалів до температур, вищих від  $T = 463$  К, сприяє зменшенню середньої довжини

ланцюгів, відповідно кількість ковалентних зв'язків також зменшується. У процесі цього формується матеріал з підвищеним вмістом золь-фракції, що погіршує теплофізичні властивості матеріалів. При подальшому підвищенні температури прискорюється взаємне переміщення не ланок ланцюга, а окремих молекул. Це в свою чергу призводить до незворотних деформацій в матеріалі і в подальшому до його повної деструкції під впливом теплового поля.

Отже, з вищеописаного випливає, що поділ добавок, в тому числі і модифікаторів, на активні (зміцнюючі, підсилюючі, теплостійкі) і неактивні (інертні) є певною мірою умовним, оскільки, покращуючи окрему характеристику КМ, добавка може погіршувати інші його властивості.

На основі аналізу температур початку та закінчення екзоефекту  $T_n$  і  $T_k$  (табл. 3.7) встановлено наступне: найкращі результати початкової температури екзоефекту ( $T_n = 600,1$  К) серед модифікованих матриць характерні для зразків з модифікатором в кількості  $q = 0,50$  мас.ч. і  $q = 0,75$  мас.ч. Кінцева температура екзоефекту для даних КМ становить  $T_k = 678,0$  і  $T_k = 682,1$  К відповідно. При порівнянні вищенаведених результатів з аналогічними показниками дослідження вихідної матриці ( $T_k = 683,7$  К), можна зробити висновок, що модифікатор СФЕК практично не впливає на кінцеву температуру екзоефекту. Отже, за допомогою комплексної оцінки  $T_n$ ,  $T_{max}$  і  $T_k$  можна стверджувати, що КМ, який містить модифікатор СФЕК в кількості  $q = 0,50...0,75$  мас.ч., характеризується найкращою термостійкістю серед всього діапазону досліджених матеріалів.

### **3.5. Вплив модифікатора на енергію активації термічної деструкції епоксикомпозитів**

Енергія активації – надлишок енергії необхідний для руйнування хімічних зв'язків, що утворюють основний ланцюг полімеру під впливом тепла і кисню повітряного середовища. Даний параметр дозволяє оцінити ефективність стабілізуючої дії, ступінь зшивання епоксидних композитів, а

також є універсальним і досить точним критерієм стійкості КМ до термоокиснювальної деструкції.

Як правило, ТГА є найкращим методом для таких визначень, оскільки відповідні зміни маси легше виміряти, ніж пов'язані з ними теплові ефекти [245]. Тому, для повної характеристики стійкості модифікованих КМ до термоокиснювальної деструкції використовували метод ТГА.

За допомогою методу термогравіметричного аналізу фіксували зміну маси зразків залежно від температури. Експериментально отримана крива залежності зміни маси від температури (термогравіметрична крива або термограма) дозволяє стверджувати про термостабільність і ступінь деструкції зразків під впливом заданого температурного режиму [245].

Значення енергії активації термоокиснювальної деструкції  $E_a$  (кДж/моль) визначали за допомогою ТГ-кривих. Отримані значення обробляли розрахунковим шляхом за методом Бройдо в температурному інтервалі від 573 до 713 К (рис. 3.13)

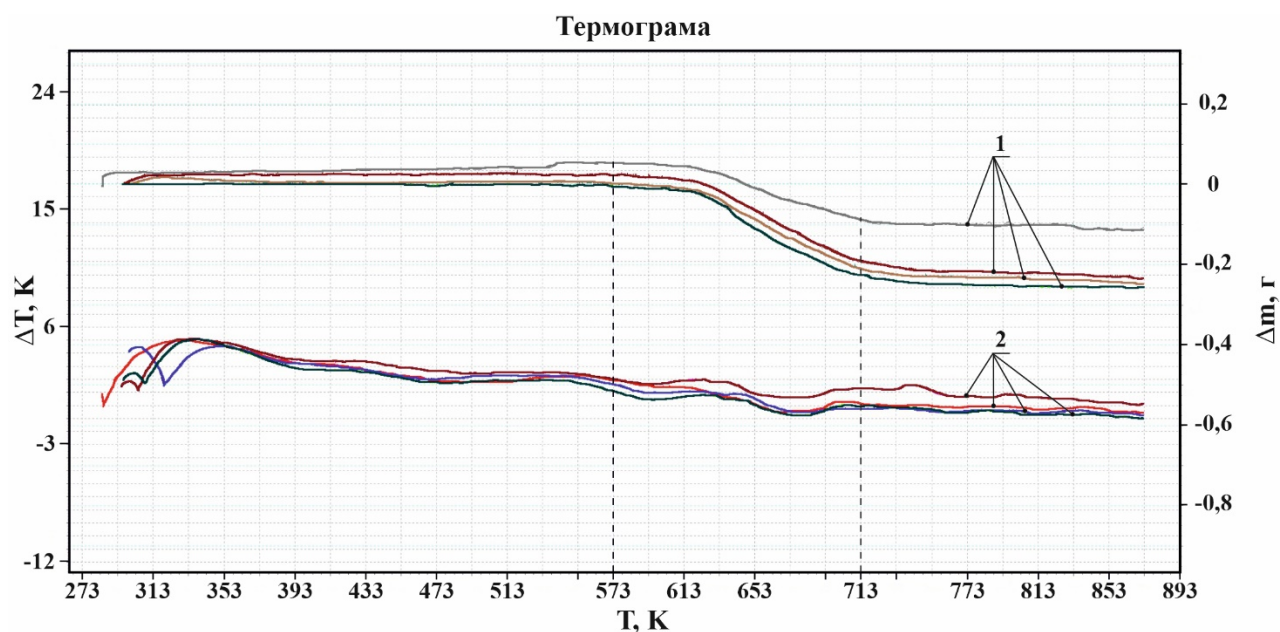


Рис. 3.13. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу епоксидної матриці і КМ з різним вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$  (типові криві)

Як видно з рис. 3.13 в процесі нагрівання зразків від 273 до 573 К з підвищенням температури спочатку виділяється волога і легколеткі компоненти, далі відбувається поступове розм'якшення матеріалів, що фіксували у вигляді характерних екзотермічних піків і вигинів на кривих 1. У цьому інтервалі температур зразки полімерів зазвичай зберігають стійкість і не піддаються термічному руйнуванню. Процеси термоокиснювальної деструкції відбуваються з помітною швидкістю в області більш високих температур. Найбільш характерні реакції термоокиснювальної деструкції в нашому випадку відбуваються в інтервалі температур  $T = 573...713$  К, що супроводжується втратою маси зразків в кількості 10...50 %. Виходячи з цього, а також відповідно з температурним інтервалом розташування екзотермічних піків на кривих 2 був обраний діапазон аналізу ТГ-кривих для розрахунку енергії активації термоокиснювальної деструкції КМ [245–249].

Визначену ділянку діаграми з ТГ-кривими, що мають характерний вигин, використовували для проведення розрахунків втрати маси зразків залежно від температури. Для цього на обраній температурній ділянці ТГ-кривих аналізували втрати маси зразків з інтервалом  $T = 10$  К (рис. 3.14 і рис. 3.15 (позначено точками)).

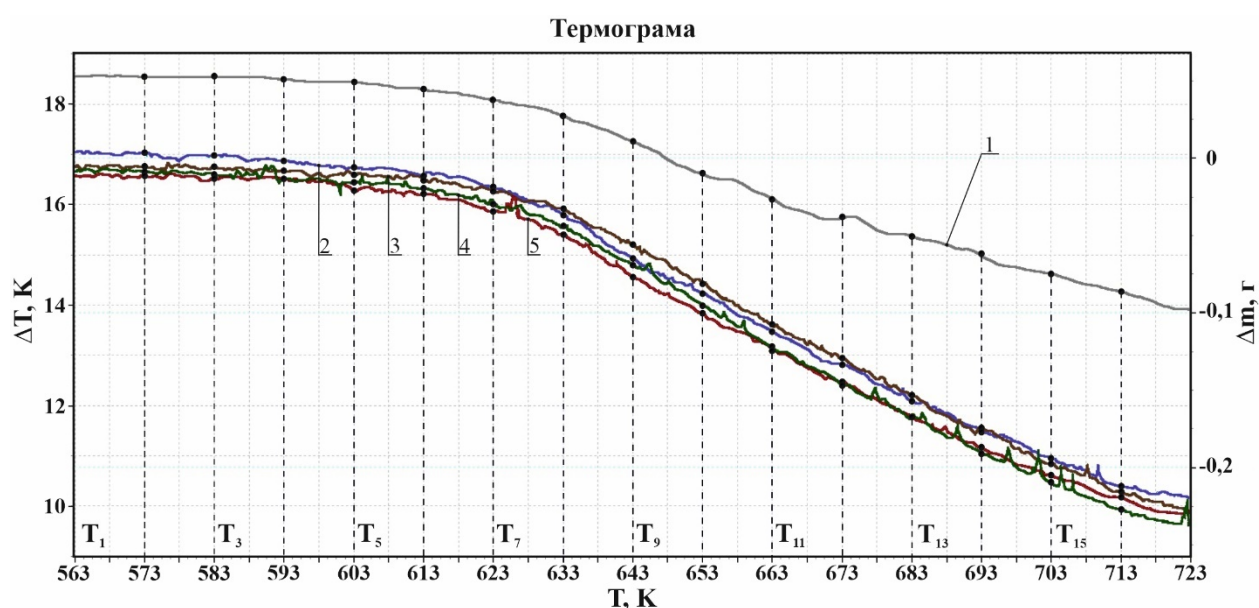




Рис. 3.14. Результати термогравіметричного (ТГА) аналізу епоксидної матриці і КМ з вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ,  $q$ , мас.ч.: 1) вихідна матриця; 2) 0,10; 3) 0,25; 4) 0,50; 5) 0,75.

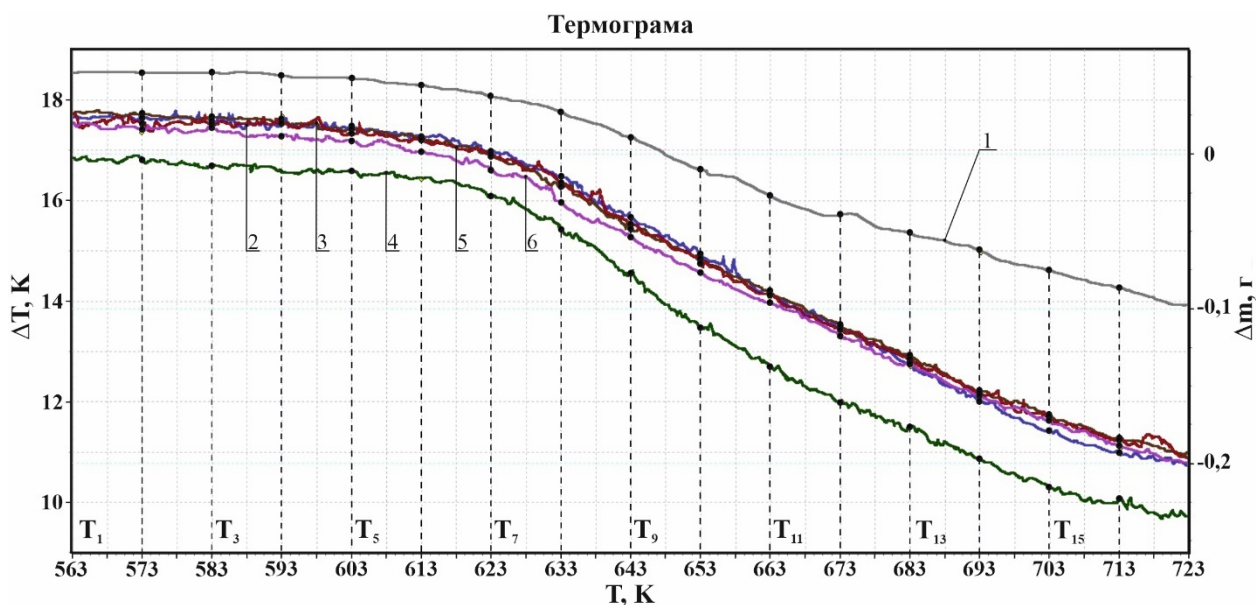


Рис. 3.15. Результати термогравіметричного (ТГА) аналізу епоксидної матриці і КМ з вмістом модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ,  $q$ , мас.ч.: 1) вихідна матриця; 2) 1,00; 3) 1,25; 4) 1,50 5) 1,75; 6) 2,00.

При цьому на ТГ-кривих знаходили спочатку значення маси зразка в кожному температурному діапазоні і переводили в відсотки, використовуючи формулу (3.3) [250]:

$$(100 - \Delta m)\% = \left( 100 - \left( \frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (3.3)$$

де:  $m_n$  – початкова маса зразка при початковій температурі дослідження

$T_1 = 573 \text{ K}$  ( $m_n = \text{const}$ ), г;

$\Delta m$  – втрата маси зразка, г.

Масу зразка при початковій температурі, відповідно до рекомендацій методики, брали за 100 %.

Отримання дані наведені в табл. 3.8 і табл. 3.9

Таблиця 3.8

Результати обробки дериватограм (рис. 3.13, рис. 3.14) вихідної матриці і  
КМ, наповнених модифікатором СФЕК

T, К	Маса зразків, г									
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.									
	Матриця	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
573	0,352	0,30	0,29	0,29	0,29	0,32	0,32	0,30	0,33	0,32
583	0,353	0,30	0,29	0,29	0,29	0,32	0,32	0,29	0,32	0,32
593	0,351	0,30	0,29	0,29	0,29	0,32	0,32	0,29	0,32	0,31
603	0,349	0,29	0,28	0,28	0,29	0,32	0,31	0,29	0,32	0,31
613	0,344	0,29	0,28	0,28	0,29	0,31	0,31	0,28	0,31	0,30
623	0,337	0,28	0,27	0,27	0,28	0,30	0,30	0,27	0,30	0,29
633	0,327	0,26	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,25	0,28	0,27
643	0,310	0,23	0,22	0,23	0,24	0,26	0,26	0,22	0,25	0,25
653	0,290	0,21	0,20	0,21	0,22	0,24	0,23	0,19	0,23	0,22
663	0,273	0,19	0,18	0,18	0,19	0,21	0,21	0,16	0,21	0,20
673	0,261	0,17	0,16	0,16	0,17	0,19	0,19	0,14	0,19	0,18
683	0,249	0,14	0,13	0,13	0,15	0,16	0,17	0,12	0,17	0,16
693	0,237	0,12	0,11	0,11	0,12	0,14	0,15	0,10	0,15	0,14
703	0,225	0,11	0,10	0,09	0,10	0,12	0,13	0,09	0,13	0,13
713	0,213	0,09	0,08	0,07	0,08	0,11	0,12	0,07	0,12	0,11

Розрахунок  $E_a$  заснований на математичній обробці кривої термічного аналізу з використанням досить точного для полімерів методу подвійного логарифмування Бройдо і виконується за формулою (3.4) [250]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (3.4)$$

де  $\Delta m$  – втрата маси зразка, % при кожній з температур всередині інтервалу розкладання речовини;  $R = 8,31 \cdot 10^3$  кДж/(моль·К) – універсальна газова стала.

Таблиця 3.9

Результати досліджень вихідної матриці і КМ, наповнених  
модифікатором СФЕК

T, К	Зміна маси зразків (100- $\Delta m$ ), %									
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.									

	Матриця	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
573	-14,77	-1,00	3,79	3,10	2,07	-7,50	-6,25	1,00	-7,88	-5,31
583	-15,06	-0,33	4,83	3,45	2,41	-6,88	-6,56	2,67	-6,97	-5,00
593	-14,49	0,67	4,83	4,14	2,76	-5,94	-6,25	3,33	-6,36	-3,75
603	-13,92	2,33	6,55	5,52	3,45	-5,00	-4,38	4,00	-4,85	-2,50
613	-12,50	3,67	8,28	6,90	4,48	-3,75	-2,81	5,33	-3,03	-0,31
623	-10,51	6,33	11,72	10,00	7,24	-0,63	0,00	8,67	0,30	3,13
633	-7,67	12,33	17,24	15,17	11,72	5,00	5,63	16,00	6,36	10,00
643	-2,84	22,00	26,21	23,45	19,31	13,13	14,06	26,33	14,24	16,88
653	2,84	29,33	34,83	32,76	27,93	20,31	21,25	37,00	20,61	24,06
663	7,67	37,33	42,76	42,07	36,90	28,44	28,75	45,67	27,27	30,31
673	11,08	44,67	50,00	50,00	44,83	35,00	35,31	53,33	33,64	36,56
683	14,49	52,00	57,59	57,24	53,10	42,50	41,56	59,33	39,70	42,81
693	17,90	59,00	64,83	65,17	60,69	49,69	48,13	65,67	46,36	48,75
703	21,31	64,67	70,69	71,72	68,28	55,94	53,44	71,67	51,21	54,06
713	24,72	70,67	75,86	78,28	74,48	60,31	57,81	75,33	55,76	59,06

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків наведені в табл. 3.10.

Умовою застосування методу Бройдо є перший порядок реакції розкладання, що справедливо для багатьох полімерів [250, 251]. Втрати маси речовини є процесом 1-го порядку ( $n = 1$ ), якщо дотримується лінійність залежності  $\ln(100 / (100 - \Delta m))$  від зворотної температури  $1000/T$ ,  $K^{-1}$ .

Таблиця 3.10

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків

T, K	10 <sup>3</sup> / T, K	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$									
		Концентрація модифікатора, q, мас.ч.									
		0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
573	1,75	-	-	-3,25	-3,46	-3,87	-	-	-4,60	-	-
583	1,72	-	-	-3,01	-3,35	-3,71	-	-	-3,61	-	-
593	1,69	-	-5,01	-3,01	-3,16	-3,58	-	-	-3,38	-	-
603	1,66	-	-3,75	-2,69	-2,87	-3,35	-	-	-3,20	-	-
613	1,63	-	-3,29	-2,45	-2,64	-3,08	-	-	-2,90	-	-
623	1,61	-	-2,73	-2,08	-2,25	-2,59	-	-	-2,40	-5,80	-3,45
633	1,58	-	-2,03	-1,66	-1,80	-2,08	-2,97	-2,85	-1,75	-2,72	-2,25
643	1,56	-	-1,39	-1,19	-1,32	-1,54	-1,96	-1,89	-1,19	-1,87	-1,69

653	1,53	-3,55	-1,06	-0,85	-0,92	-1,12	-1,48	-1,43	-0,77	-1,47	-1,29
663	1,51	-2,53	-0,76	-0,58	-0,61	-0,78	-1,09	-1,08	-0,49	-1,14	-1,02
673	1,49	-2,14	-0,52	-0,37	-0,37	-0,52	-0,84	-0,83	-0,27	-0,89	-0,79
683	1,46	-1,85	-0,31	-0,15	-0,16	-0,28	-0,59	-0,62	-0,11	-0,68	-0,58
693	1,44	-1,62	-0,11	0,04	0,05	-0,07	-0,38	-0,42	0,07	-0,47	-0,40
703	1,42	-1,43	0,04	0,20	0,23	0,14	-0,20	-0,27	0,23	-0,33	-0,25
713	1,40	-1,26	0,20	0,35	0,42	0,31	-0,08	-0,15	0,34	-0,20	-0,11

Знаючи втрати маси ( $\Delta m$ ) зразка при температурі  $T$ , графічно будували пряму, в якій  $E$  виражали тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності  $\Delta m$  від зворотної температури  $T$  [250–252]. Тоді значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою (3.5):

$$E = -R \cdot \operatorname{tg}(\varphi), \quad (3.5)$$

$$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i / x_i, \quad (3.6)$$

$$E = R \times y_i / x_i, \quad (3.7)$$

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

Для визначення енергії активації графік повинен представляти пряму, за тангенсу кута нахилу  $\varphi$  якої розраховували енергію активації  $E$  (рис. 3.16).

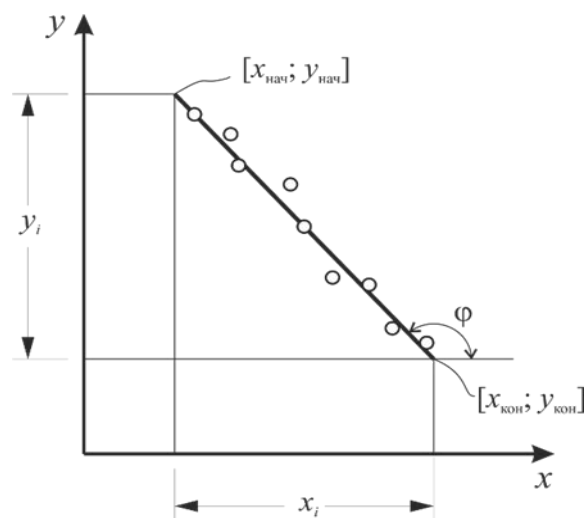


Рис. 3.16. Графічне визначення енергії активації

У табл. 3.10 наведені результати обробки дериватограм (ТГ-криві) і параметрів, необхідних для розрахунку енергії активації КМ, наповнених модифікатором СФЕК. Їх обробку, яка полягає у виконанні математичного перетворення, виконували в Excel. Нижче наведені графіки логарифмічною залежності  $\Delta m$  від зворотної температури  $1000/T$  (рис. 3.17, рис. 3.18).

На підставі отриманих рівнянь, за допомогою графіків, були розраховані значення енергії активації досліджуваних композитів. Аналітичні результати графічного визначення енергії активації наведені в табл. 3.11.

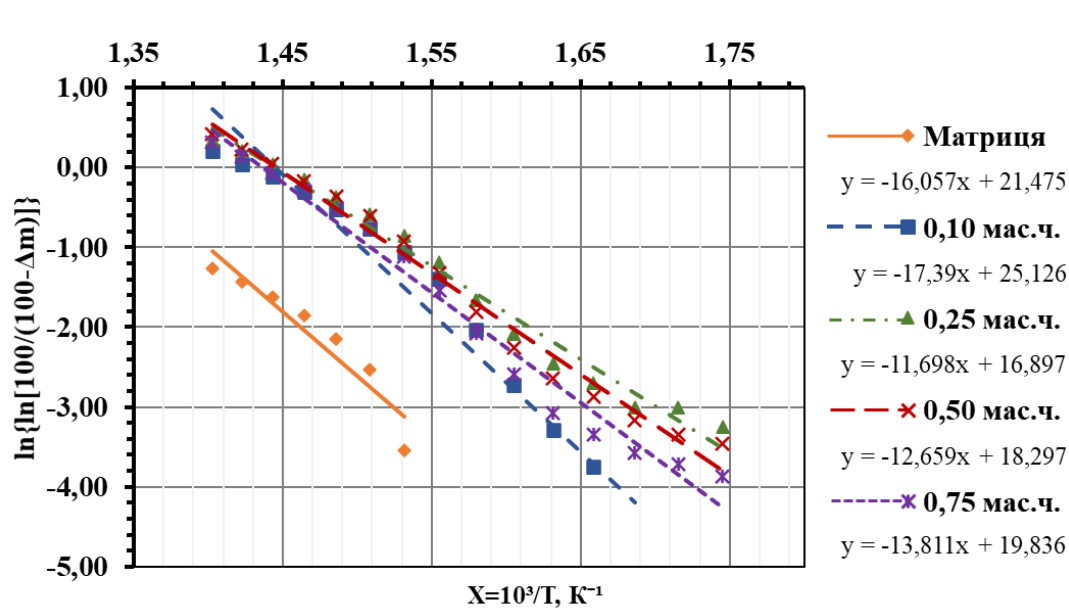


Рис. 3.17. Логарифмічна залежність  $\Delta m$  від зворотної температури  $10^3/T$ ,  $K^{-1}$  при термічній деструкції КМ с модифікатором СФЕК

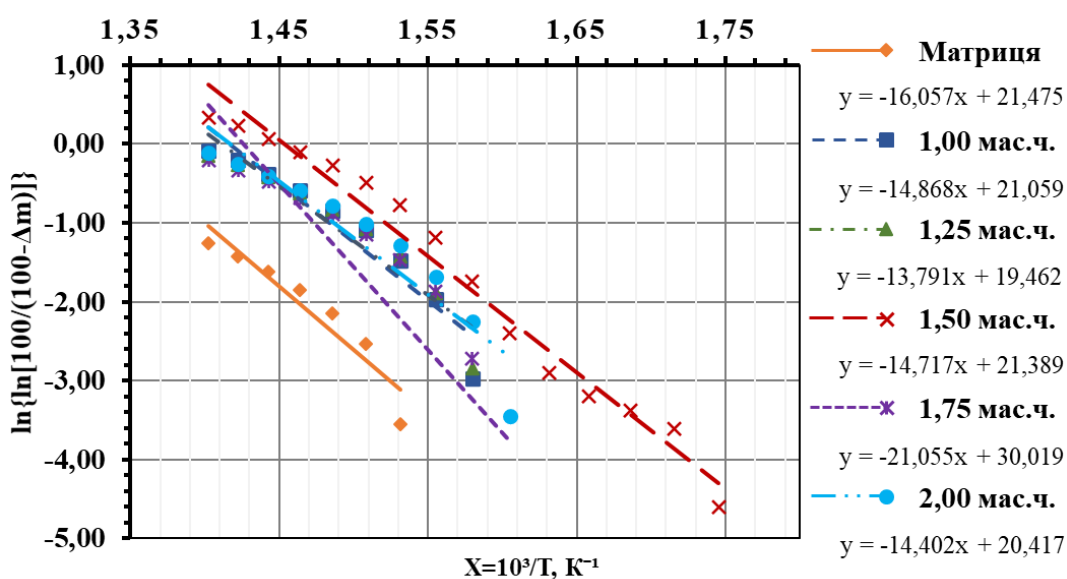


Рис. 3.18. Логарифмічна залежність  $\Delta t$  зворотної температури  $10^3/T, K^{-1}$  при термічній деструкції КМ з модифікатором СФЕК

Табл. 3.11

Результати графічного визначення енергії активації  $E_a$  при термоокиснювальній деструкції КМ з модифікатором СФЕК

$q$ , мас.ч.	$x_H$	$x_K$	$x_i$	$y_H$	$y_K$	$y_i$	$tq(\varphi)$	$E_a$ , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,5
0,10	1,686	1,403	0,283	0,728	-4,194	4,921	17,390	144,6
0,25	1,745	1,403	0,342	0,728	-3,516	4,001	11,698	97,3
0,50	1,745	1,403	0,342	0,536	-3,793	4,329	12,659	105,3
0,75	1,745	1,403	0,342	0,459	-4,264	4,723	13,811	114,8
1,00	1,580	1,403	0,177	0,197	-2,434	2,632	14,868	123,6
1,25	1,580	1,403	0,177	0,113	-2,327	2,441	13,791	114,7
1,50	1,745	1,403	0,342	0,741	-4,292	5,033	14,717	122,4
1,75	1,605	1,403	0,202	0,478	-3,774	4,253	21,055	175,1
2,00	1,605	1,403	0,202	0,211	-2,698	2,909	14,402	119,7

Нижче для наочності наведено гістограму залежності енергії активації  $E$  від концентрації модифікатора в КМ (рис. 3.19).

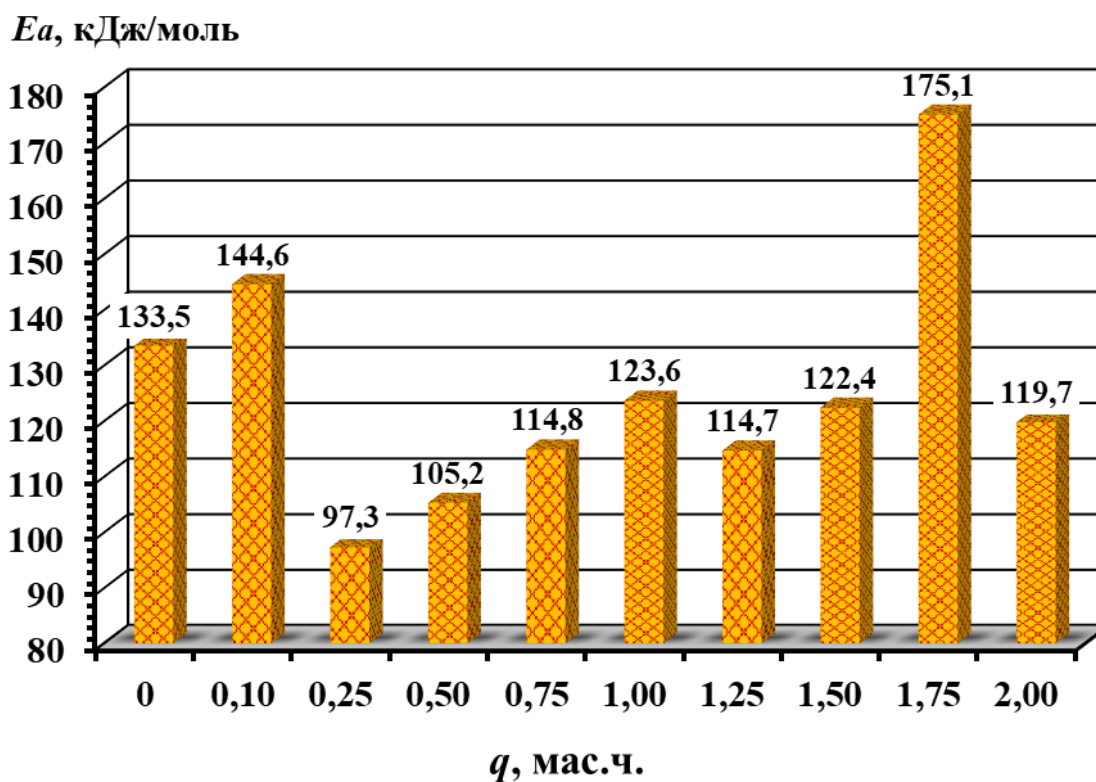


Рис. 3.19. Залежність енергії активації  $E_a$  від вмісту модифікатора в КМ

Експериментально встановлено, що енергія активації деструктивних процесів епоксидної матриці становить  $E_a = 133,5 \pm 0,2$  кДж/моль (табл. 3.11, рис. 3.19). Введення модифікатора СФЕК в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. збільшує значення енергії активації до  $E_a = 144,6 \pm 0,2$  кДж/моль. Такий результат при незначному введенні модифікатора можна пояснити початковою взаємодією здатних до реакції макромолекул модифікатора та їх частковому зшиванню з активними групами олігомеру ЕД-20 в присутності твердника ПЕПА. Подальше введення модифікатора в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. призводить до істотного зниження значення енергії активації до  $E_a = 97,3 \pm 0,2$  кДж/моль, яке, відзначимо, значно є меншим, ніж у вихідної матриці. Подальше введення модифікатора СФЕК при концентраціях  $q = 0,50 \dots 1,50$  мас.ч. приводить до монотонного збільшення показників енергії активації до  $E_a = (105,2 \dots 123,6) \pm 0,2$  кДж/моль, що також нижче значення, характерного для вихідної матриці. Максимальне значення енергії активації ( $E_a = 175,1 \pm 0,2$  кДж/моль) виявлено при введенні у зв'язувач модифікатора в кількості  $q = 1,75$  мас.ч., що вказує на активну участь модифікатора в фізико-хімічних процесах структуроутворення епоксидної матриці. На нашу думку, введення модифікатора СФЕК в даній кількості призвело до формування стійких ковалентних зв'язків вуглецю як з елементами добавки, так і з активованими, в процесі обробки УЗО, макромолекулами епоксидного олігомеру. Слід додати, що взаємодія сірки з іншими елементами як модифікатора, так і епоксидного зв'язувача приводить до утворення полярних зв'язків в макромолекулі полімеру, що значно зміцнює об'ємну сітку ПКМ в цілому. При цьому активація епоксидних і карбоксильних груп, також приводить до поліпшеної взаємодії як олігомеру ЕД-20, так і модифікатора з твердником при полімеризації. Це в свою чергу приводить до зниження сегментної рухливості макромолекул полімеру. Отже, можна констатувати про збільшення термостійкості матеріалу, а також

про інгібуючі властивості модифікатора на процеси термоокиснювальної деструкції КМ. Це, в свою чергу, призводить до зниження сегментної рухливості макромолекул полімеру. Отже, можна констатувати про збільшення термостійкості матеріалу, а також про інгібуючий вплив модифікатора на процеси термоокиснювальної деструкції КМ.

Слід зазначити, що подальше введення модифікатора в кількості  $q = 2,00$  мас.ч. призводить до значного зниження показника енергії активації ( $E_a = 119,7 \pm 0,2$  кДж/ моль). Вважали, що такі результати отримали внаслідок перенасичення КМ активними групами модифікатора, що призвело до погіршення ступеня зшивання макромолекул епоксидного композиту.

### **3.6. Розробка автоматизованого модульного дилатометра з вертикальним розташуванням камер**

При розробці, випробуваннях та впровадженні нових матеріалів важливе значення має можливість достовірного, оперативного і відносно недорогого дослідження їх властивостей. При цьому найбільшою цінністю відзначаються методи і обладнання, що дозволяють, з одного боку, з високою точністю вимірювати найбільш важливі показники властивостей полімерних композитних матеріалів, з іншого боку, слугують інструментом для дослідження структурних перетворень і фізико-хімічних процесів, які можуть розвиватися в умовах експлуатації матеріалів. Використовуючи такі методи і обладнання, можна вирішувати широкий спектр завдань щодо оптимізації складу, технології виготовлення і прогнозування властивостей розроблених матеріалів.

У лабораторії «Полімеркомпозитні матеріали в суднобудуванні» Херсонської державної морської академії розроблений прилад, який відповідає сучасним вимогам дослідження ПКМ в умовах впливу теплового поля, схема якого зображена на рис. 3.20.

Дилатометр складається з механічної частини, вимірювального і блоку приладів. Механічна частина включає: монтажну плиту 1, на яку кріпляться



уніфіковані нагрівальні модулі. Кожен модуль має керамічну підставку 2 з направляючими 3 для центрування зразків і циліндричну електричну піч опору 4. Остання складається з алюмінієвої трубки з зовнішніми гвинтовими канавками, покритими тонким шаром електроізоляції 5, що слугують для укладання фехралевої обмотки 6. Зовні нагрівального елемента нанесений більш товстий шар теплоізоляції 7. Зверху електрична піч опору забезпечена кільцевою прокладкою 8 для більш щільного прилягання керамічних подвійних половинчастих кришок 12 з метою зменшення теплових втрат. Останні кріпляться до тонкого сталевого корпусу кожного модуля і мають з боків в центральній частині півкола 13, що утворюють при закритті кришок отвори, призначені для проходу кварцового штовхача.

Над приладовим розташована консоль 16, яка прикріплена до механізму вертикального руху. Цей механізм за допомогою електроприводу приводять в дію електромотором 15, що забезпечує задані переміщення димозбірних камер 20 з вбудованими в них датчиками 17. Функцію охолоджувача виконують вентилятори (кулери) поміщені в дифузори 19, пригвинчені на задній внутрішній стінці приладу, які відбирають частину теплового потоку від печей електричного опору.

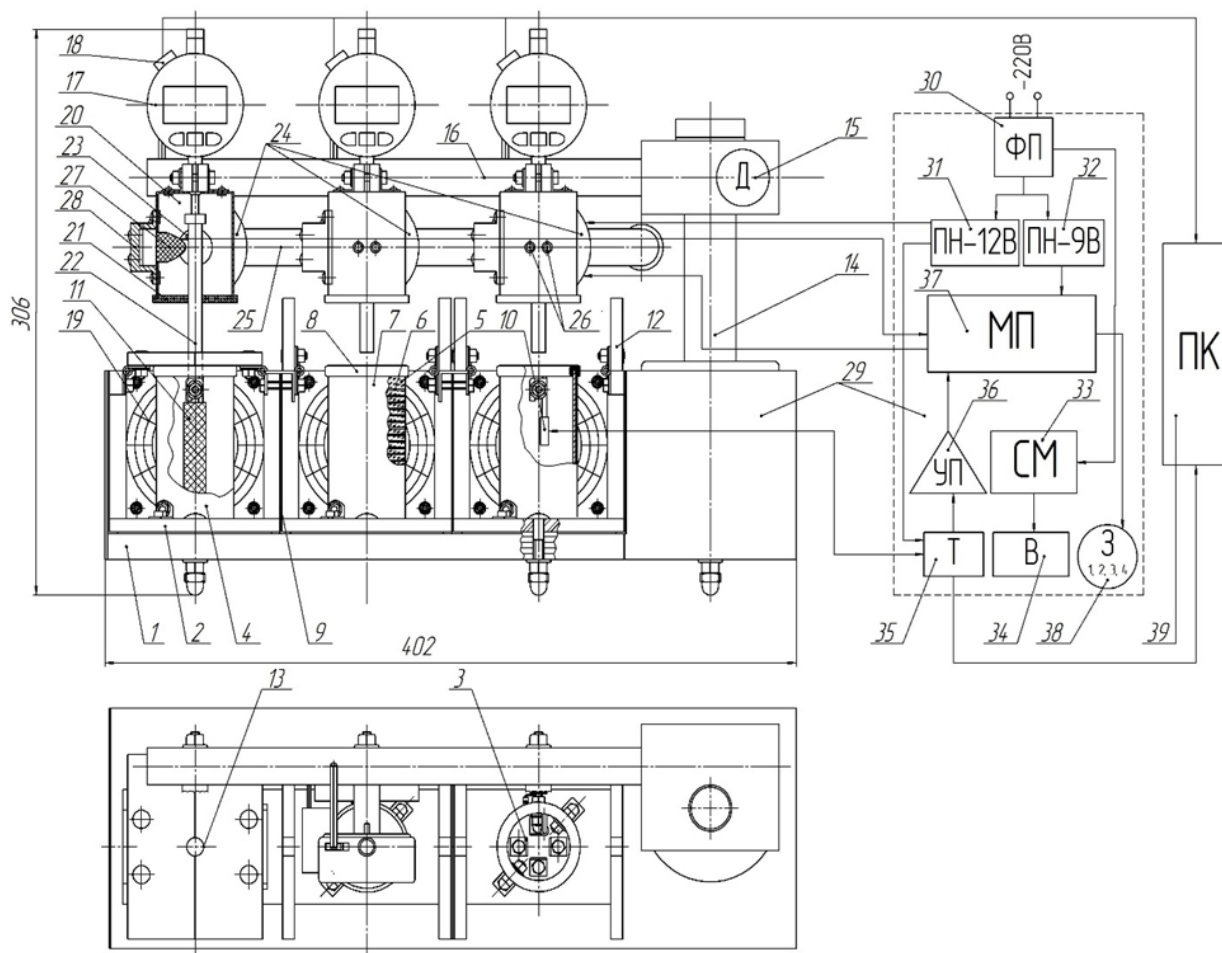


Рис. 3.20. Схема автоматизованого модульного дилатометра з вертикальним розміщенням камер:

1 – монтажна плита; 2 – керамічна основа; 3 – направляючі; 4 – електрична піч опору; 5 – внутрішня електроізоляція; 6 – фехралева спіраль; 7 – зовнішня термоелектроізоляція; 8 – кільцева прокладка; 9 – стінка; 10 – датчик температури ДТ-3Д; 11 – зразок; 12 – подвійні половинчасті кришки; 13 – на-півкруглий наскрізний отвір; 14 – стійка; 15 – електромотор; 16 – рухома консоль; 17 – електронний цифровий індикатор переміщення; 18 – USB роз'єм для виходу даних; 19 – вентилятор охолодження (кулер); 20 – камера-димозбірник (димовідвідна камера); 21 – ущільнювач з теплоелектроізолюючого матеріалу; 22 – кварцова трубка; 23 – отвір для виходу диму; 24 – відвідний колектор; 25 – патрубок для відводу диму; 26 – світлодіодні індикатори (зелений, червоний); 27 – датчик газу, диму, MQ-2 для Arduino PIC ARM; 28 – захисний кожух датчика; 29 – приборний блок; 30 – фільтр перешкод; 31 – конвертер напруги 12В; 32 – конвертер напруги 9В; 33 – силовий модуль (регулятор напруги); 34 – цифровий вольтметр змінного струму; 35 – температурний цифровий індикатор; 36 – підсилювач-конвертер сигналів; 37 – мікропроцесор; 38 – зумер; 39 – персональний комп'ютер.

Таким чином оберігають пластмасові вентилятори від надмірного перегріву і відповідно ймовірного виходу їх з ладу, а також забезпечують направлення охолоджуючого потоку повітря на стінки печей. Для відводу і усунення диму та інших продуктів згорання, які можуть утворюватися в процесі фізико-хімічних перетворень випробуваного матеріалу під впливом температури, на пересувній консолі за допомогою фіксаторів встановлені димозбірник (димовідвідна камера) 20. Димозбірник складається з:

- циліндричної камери з вбудованою в неї кварцовою системою для передачі, у вигляді жорстко закріпленої кварцової трубки 22 з діаметром 8 мм, розташованої на голівці індикатора переміщень;
- отворів для відводу диму 23, до яких герметично приєднаний відвідний колектор з витяжним вентилятором 24;
- патрубка для відводу диму 25.

На лицьовій частині димозбірника встановлені два світлодіодних індикатора 26: зелений – сповіщає про роботу системи в режимі очікування, червоний – сигналізує про початок процесу димовідведення. У бічній частині димозбірника вбудовані знімні датчики газу і диму (MQ-2 27), призначені для відстеження заданих критичних обсягів диму, що виділяються зразком в процесі нагрівання. Для захисту від зовнішнього середовища виступаючої частини мікросхеми датчика диму були встановлені знімні захисні кожухи 28.

Основними частинами вимірювального блоку є: електронний цифровий індикатор переміщень 17 з USB роз'ємом для виведення даних 18. Температурний цифровий індикатор 35, з'єднаний з датчиком температури ДТ-3Д, корпус якого виготовлений з латуні, має діаметр  $d = 5$  мм і довжину  $l = 20$  мм. Термопара розташована поблизу досліджуваного зразка з метою постійної фіксації температури всередині електричної печі і передачі даних через підсилювач-конвертер сигналів 36 в мікропроцесор 37, який автоматизує процес роботи приладу. Цифровий вольтметр змінного струму  $U = 220$  В слугує для виведення даних про напругу, яке регулює силовий

модуль 33, що надсилає сигнал на цифровий індикатор для можливості установки необхідного навантаження на електричні печі опору. Це дає можливість виставляти необхідний час нагрівання зразка.

Блок приладів складається з наступних компонентів. Фільтр перешкод 30 призначений для згладжування мережевих перешкод. Для аварійного відключення при подачі напруги в приладі вбудований запобіжник, який вимикає живлення в разі виникнення більш великих і сильних мережевих перешкод. Оскільки перешкоди створюються розподіленою схемою в металевому корпусі, тому було вирішено розмістити фільтр якомога ближче до кабелю живлення з метою замикання перешкод струму всередині корпусу і з'єднання корпусу зі схемою. Таке розташування фільтра є важливим, оскільки в разі невеликих спотворень електроживлення результати дослідження будуть не достовірними, а прилад буде швидше зношуватися і при серйозних перешкодах може вийти з ладу. Перетворювач напруги  $U = 12$  В слугує для живлення температурного цифрового індикатора 31 і його датчика температури ДТ-3Д 10, а також вентиляторів охолодження (кулерів) 19. Перетворювач напруги  $U = 9$  В (32) є джерелом живлення для мікропроцесора 37 і датчиків диму, газу MQ-2 27, які живляться від нього. Для фазового регулювання потужності, що подається на електричні печі опору, з метою управління нагрівом, використовували силовий модуль (регулятор напруги,  $P = 2$  кВт), перепаєний до максимальної межі на виході ( $U = 120$  В) з метою усунення критичної силового навантаження, яка може вивести прилад із ладу. На мікропроцесор 37 припадають сервісні і високорівневі функції управління приладом, що автоматизують робочий процес і роблять прилад автономним, не вимагає для цього управління ззовні. На частку персонального комп'ютера (ПК) 39 покладені інтерфейсні функції. До нього приєднані датчики переміщення через USB роз'єм, а також мікропроцесор, через який надходить сигнал від термопар, що реєструють температуру в печах. Це дозволяє визначати ТКЛР матеріалів, ґрунтуючись на спільному вимірюванні зміни довжини і температури досліджуваних зразків. Виходячи з цього, нами був розроблений алгоритм автоматизації

роботи приладу (рис. 3.21), який дозволяє спростити і прискорити роботу над експериментом [253–258].

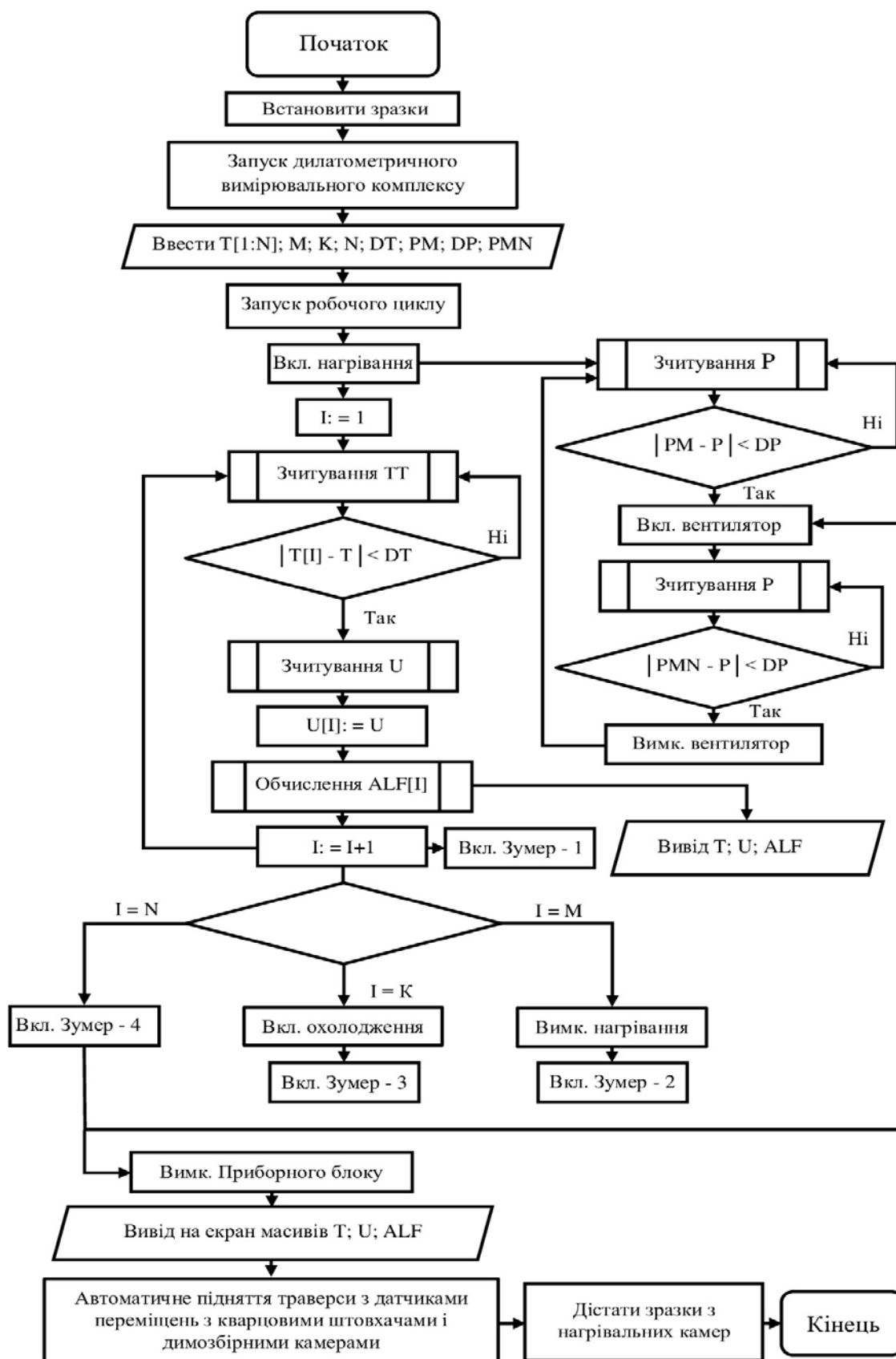


Рис. 3.21. Блок-схема роботи автоматизованого модульного дилатометра з вертикальним розміщенням камер

Режими для контролю в процесі випробування зразків, такі: **T [1: N]** – масив для введення значень температури; **T [M]** – найбільша задана температура; **T [K]** – температура увімкнення охолодження; **T [N]** – найменша (кінцева) задана температура; **DT** – передбачена точність вимірювання температури; **PM** – максимальна концентрація диму; **DP** – похибка концентрації диму; **PMN** – найменша концентрація диму;  $I = I + 1$  – температурний крок.

**Вимірювальний дилатометричний комплекс працює наступним чином.** В напрямні фіксатори електричних печей опору встановлюють зразки, які зверху закривають кришками. Потім вмикають установку. Траверса з електронними цифровими індикаторами переміщень і димозбірник, в яких вбудовані, у вигляді жорстко закріплених на голівці індикаторів кварцові штовхачі, за допомогою механізму подачі, опускаються на закриті половинчасті керамічні кришки, через отвори яких підводяться кварцовими штовхачами до зразків. Після установки індикаторів, головки яких за допомогою кварцових штовхачів контактують із зразками зафіксували відповідне переміщення – обнуляємо їх показники. За допомогою регульованого силового модуля встановлюється необхідна швидкість нагріву, через електричну напругу, дані про що висвічуються на цифровому вольтметрі змінного струму. Таким чином запускаємо нагрів.

**Нагрівання зразка.** Пуск робочого процесу дилатометричного вимірювального комплексу в повній мірі відбувається тільки тоді, коли починається нагрівання печей електричного опору.

Разом з нагріванням запускають процес зчитування даних за допомогою датчиків температури ДТ-3Д при температурному режимі внутрішнього середовища печей, де розташовані зразки. Одночасно, в процесі вимірювання температури відбувається її періодичне порівняння зі встановленими температурними параметрами робочого режиму (**T [1: N]; K;**

**DT**). Останні запрограмовані на процесорі, який подає сигнал через USB роз'єм для виведення даних на персональний комп'ютер (ПК). За умови періодичного порівнювання температури з заданим алгоритмом температурного режиму (при цьому нагрів відбувається до температури  $I: = 1$ , що дорівнює  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і виконується умова -  $|T [I] - T| < DT$  (ДА) – дані, що надійшли на мікропроцесор через USB роз'єм (для виведення даних) надходять на персональний комп'ютер (ПК). На ПК зчитуються показники з електронного цифрового індикатора, які співвідносяться із заданою температурою в масиві температурних значень. При цьому оцифровування одержаних аналогових сигналів відбувається шляхом їх комп'ютерної математичної обробки – **ALF [I]**. Одночасно мікропроцесор подає сигнал типу «зумер 1», який за допомогою нетривалого звукового сигналу сповіщає про досягнення заданої температури і початку процесу зняття необхідних даних.

Якщо умова  $|T [I] - T| < DT$  не виконується – (НІ), тоді процес зчитування температури переходить в замкнутий контур і порівнюють температуру із заданими параметрами до тих пір, поки не отримають значення, яке допускає початок наступних заданих операцій. Отримані температурні дані, які пройшли вищеповисаний процес, відразу ж проходять наступний етап порівняння з ще однією заданою умовою  $I: = I + 1$  – температурним кроком. Якщо умова  $I: = I + 1$  не виконується (НІ), то процес переходить в замкнуту систему, де зчитування і постійне порівняння температури відбувається до тих пір, поки не задовольняються всі умови нижчеописаних заданих параметрів і не виконуються всі операції, пов'язані з ними. Таким чином задана операція у вигляді температурного кроку  $I: = I + 1$  має циклічний характер і буде повторюватися до тих пір, поки не буде виконана остання прописана умова, а саме – не буде досягнута  $T_{max} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$ , що є останньою сходинкою циклу нагрівання.

**Охолодження.** За умови, виконання процесу  $I: = I + 1$  (ДА) температурні дані надходять в логічний блок, де порівнюються з умовою

$I = M$ . Якщо умова виконується в процесі нагрівання до максимального заданого значення, тоді нагрів автоматично вимикається з супроводом нетривалого звукового сигналу « зумера 2 ». Останній сповіщає про початок процесу охолодження. Алгоритм роботи та характер процесу зчитування даних залишається тим же, що і при нагріванні, продовжуючи зчитувати температуру охолодження з швидко періодичним її порівнянням з температурними значеннями в масиві даних для введення –  $T [1: N]$ . Слід зауважити, що на початку процесу охолодження електричні печі опору відносно рівномірно охолоджуються самі по собі, віддаючи тепло у зовнішнє середовище, таким чином досягаючи термодинамічної рівноваги. Однак, зі зниженням температури в процесі охолодження цей процес все більше сповільнюється через теплову інерційність складальних одиниць приладу. З метою прискорення охолодження і надання йому більш рівномірного характеру нами була задіяна вищеописана система охолодження, яка автоматично вмикається після виконання умови  $I = K$ . Дана умова запрограмована на діапазон температур до  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , який супроводжується нетривалим звуковим сигналом «зумера 3».

**Димовідвід.** Система димовідводу є допоміжною. Без неї прилад може працювати і виконувати свої основні функції. Його основне завдання – відведення диму, виділеного випробуванням зразком при нагріванні. Працює димовідвідна система наступним чином. При нагріванні зразка в процесі фізико-хімічних реакцій може виділятися дим, який на відміну від пилу, більш грубодисперсної системи, практично не осідає під дією сили тяжіння. Гази піднімаються в гору, просочуючись крізь отвір між кварцовим штовхачем і отвором закритим половинчастою керамічною кришкою, вступаючи в димовідвідну камеру з вбудованим датчиком MQ-2. У димовідвідній камері починається процес накопичення диму і газів, а датчик диму і газів MQ-2 зчитує їх концентрацію -  $P$ , порівнюючи з заданою умовою  $|PM - P| < DP$ . Якщо задана умова не виконується (НІ), то процес зчитування концентрації диму і газів переходить в замкнутий контур і



порівнюється температура із заданими параметрами до тих пір, поки не отримають значення, яке допускає початок наступних заданих операцій. Коли концентрація диму і газів досягає максимальної заданої концентрації і виконується умова (ТАК) – датчик подає сигнал на мікропроцесор, що вмикає червоний індикатор – сповіщає про початок процесу димовідведення та запускає вентилятор відвідного колектора. Останній працює, втягуючи дим в патрубок для відводу, до тих пір, поки концентрація не зменшиться до мінімальних значень і не виконається задана умова:  $|PMN - P| < DP - TAK$ .

**Автоматичне вимкнення блоку приладів.** При охолодженні камери до мінімальної температури, передбаченої програмою вимірювань ( $T_I = T_N$ ), відбувається короткочасне вмикання вентиляторів для фінального очищення димовідвідної камери від залишків диму і газів, а потім виконується повне відключення блоку приладів.

### 3.7. Висновки до третього розділу

3.7.1 На початковому етапі в результаті експериментальних досліджень визначено оптимальний спосіб введення модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) в епоксидний олігомер ЕД-20. Результати досліджень показали, що за однакового вмісту в епоксидному зв'язувачі модифікатора (в кількості  $q = 0,10$  мас.ч.) кращими адгезійними властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівняно з матрицею, сформованою механічним поєднанням інгредієнтів. Встановлено, що введення за допомогою гідродинамічного суміщення в епоксидний олігомер модифікатора ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до формування матеріалу з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 43,1$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 45,1$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 34,9$  МПа, адгезійна

міцність при зсуві (основа – сталь марки Ст 3) –  $\tau = 7,9$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 1,5$  МПа. У той же час, введення за допомогою механічного поєднання в епоксидний олігомер модифікатора ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. призводить до формування матриці з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 35,1$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 43,9$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 26,5$  МПа, адгезійна міцність при зсуві (основа – сталь марки Ст 3) –  $\tau = 7,5$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 1,8$  МПа.

3.7.2. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) також доцільно вводити модифікатор ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в кількості  $q = 1,50...1,75$  мас.ч. В такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 51,3...55,5$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 52,7...54,1$  МПа. Для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до сталевій основі марки Ст 3 необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. При цьому формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 41,9$  МПа, адгезійна міцність при зсуві (основа – сталь марки Ст 3) –  $\tau = 8,6$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 2,2$  МПа.

3.7.3. Встановлено, що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор СФЕК в кількості  $q = 1,5$  мас.ч. В такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні

напруження при згині  $\sigma_{3z} = 65$  МПа, модуль пружності при згині –  $E = 3,4$  ГПа.

Додатково встановлено, що отримані показники ударної в'язкості композитів при введенні в зв'язувач СФЕК збільшуються порівняно з епоксидної матрицею. При цьому максимальною здатністю протидіяти ударним навантаженням і його тріщиностійкість відрізняється композит з вмістом наповнювача  $q = 1,5$  мас.ч. Ударна в'язкість такого композиту становить –  $W = 11,4$  кДж/м<sup>2</sup>.

За допомогою методу оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу модифікованих матриць. Помічено тенденцію утворення ліній відколу глобулярного хаотичного характеру, а також утворення сітки тріщин з нерівномірним їх розподілом в об'ємі матриці, що дозволяє стверджувати про крихкий характер руйнування матеріалів. Такі тріщини, як правило, утворюються при руйнуванні матеріалів з високими показниками залишкових напружень, що призводить до підвищення крихкості композитів і, як наслідок, до погіршення їх когезійних властивостей.

3.7.4. Для формування композитних матеріалів або захисних покриттів на їх основі з підвищеними показниками теплофізичних властивостей в епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. Такий композит серед усього спектру досліджуваних матеріалів відзначається максимальним значенням теплостійкості –  $T = 362$  К. У свою чергу, для формування композитного матеріалу, що відрізняється як підвищеними показниками теплофізичних, так і фізико-механічних властивостей в епоксидний зв'язувач слід вводити модифікатор в кількості  $q = 1,5$  мас.ч. Теплостійкість за Мартенсом такого матеріалу становить  $T = 359$  К.

Встановлено, що найбільшою температурою склування характеризуються композити з кількістю модифікатора  $q = 0,10$  мас.ч. –  $T_c = 338$  К і  $q = 0,75$  мас.ч. –  $T_c = 343$  К. Додатково доведено, що усадка модифікованих матриць не перевищувала 1 %. При цьому слід зауважити, що

усадка матеріалів з кількістю модифікатора  $q = 0,10$  мас.ч. і  $q = 0,75$  мас.ч. значно є меншою усадки вихідної матриці ( $\delta = 0,32$  %). Це дає можливість наносити розроблені матеріали у вигляді покриттів рівномірним шаром на довгомірні поверхні складного профілю.

Експериментально встановлено, що при максимальному діапазоні температур  $T = 303...473$  К доцільно використовувати композити з вмістом модифікатора 4,4 - сульфонілбіс (4,1-фенілен) біс (n, n - діетилдитіокарбамату) ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ ) в кількості  $q = 0,10...0,25$  мас.ч. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнта лінійного розширення, який становить  $\alpha = (7,25...7,41) \times 10^{-5} K^{-1}$ .

Показано, що показники відносної втрати маси, як і кінцевої температури деструкції, не є вирішальними факторами при виборі оптимальних експлуатаційних характеристик розроблених матеріалів. Навпаки, початкову температуру деструкції ( $T_0$ ) вважали визначальним параметром, що обмежує експлуатацію розроблених матеріалів. Найбільшим значенням температури початку деструкції ( $T_0 = 601,8$  К) порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600,1$  К) характеризується матеріал з кількістю модифікатора  $q = 0,75$  мас.ч. Це свідчить про несуттєвий вплив модифікатора на початкову температуру деструкції.

За допомогою кривих ДТА досліджені екзотермічні ефекти при впливі теплового поля на модифіковані матеріали в діапазоні температур  $T = 591 ... 684$  К. Встановлено, що максимальні значення екзо ефектів, порівняно з матрицею ( $T_{max} = 618,3$  К), які складають  $T_{max} = 626,6...641,0$  К, характерні для матеріалів з модифікатором в кількості  $q = 0,50...0,75$  мас.ч. Це свідчить про значний вплив модифікатора на максимальну температуру екзо ефекту і про збільшення термостабільності матеріалів в умовах впливу теплового поля. Такі результати обумовлені стійкістю фізико-хімічних зв'язків в матеріалі в умовах впливу зростаючих температур.

На основі аналізу температури початку і закінчення екзо ефекту ( $T_n$  і  $T_k$ ) встановлено наступне: найкращі результати показників початкової

температури екзоефекту ( $T_n = 600,1$  К) характерні для зразків з модифікатором в кількості  $q = 0,50$  мас.ч. і  $q = 0,75$  мас.ч. Кінцева температура екзоефекту для таких матеріалів становить  $T_k = 678,0$  і  $T_k = 682,1$  К відповідно. Порівнюючи вищенаведені результати з результатами дослідження вихідної матриці ( $T_k = 683,7$  К) можна зробити висновок, що модифікатор практично не впливає на кінцеву температуру екзоефекту.

Додатково показано, що відносна втрата маси для всіх модифікованих матеріалів, а також для вихідної матриці становить  $\varepsilon_m = 73,3...78,6$  %. Тобто, різниця між мінімальним і максимальним значенням складає всього  $\Delta\varepsilon_m = 5,3$  %, що свідчить про рівномірність механізму перебігу деструктивних процесів.

3.7.5. На основі експериментально отриманих кривих залежності зміни маси від температури методом термогравіметричного аналізу, а також використовуючи досить точний для полімерів метод подвійного логарифмування Бройдо, були розраховані значення енергії активації термоокиснювальної деструкції вихідної епоксидної матриці та модифікованих композитних матеріалів.

Встановлено, що найбільшими значеннями енергії активації характеризуються композити з модифікатором 4,4 – сульфонілбіс (4,1 - фенілен) біс (N, N - діетилдитіокарбаматом) в кількості  $q = 0,10$  мас.ч. ( $E = 144,5 \pm 0,2$  кДж/моль) і  $q = 1,75$  мас. ч. ( $E = 175,1 \pm 0,2$  кДж/моль). Це свідчить про значний вплив модифікатора на ступінь зшивання і енергію активації композитів. Також це вказує на формування відносно термостійких міжмолекулярних зв'язків, що призводить до збільшення термостійкості і разом з тим довговічності розроблених матеріалів.

Обґрунтовано, що введення модифікатора СФЕК в даній кількості призводить до формування стійких ковалентних зв'язків вуглецю як з елементами добавки, так і з активованими, в процесі обробки УЗО, макромолекулами епоксидного олігомеру. У свою чергу, взаємодія сірки, яка

також є складовим хімічним елементом модифікатора, і епоксидного зв'язувача призводить до утворення полярних зв'язків в макромолекулі полімеру, що значно зміцнює об'ємну сітку модифікованої матриці в цілому. При цьому активація епоксидних і карбоксильних груп призводить до поліпшеної взаємодії як олігомеру ЕД-20, так і модифікатора з твердником при полімеризації.

3.7.6. Розроблено та виготовлено автоматизований модульний дилатометр з трьома вертикально розташованими камерами для дослідження температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) полімерних композитних матеріалів згідно ГОСТ – 15173-70 у вигляді стрижнів або квадратного поперечного перерізу довжиною  $l = 50...70$  мм з наступними характеристиками: робочий діапазон температур  $T = 293...673$  К; максимально можливий перегрів в камері після виключення приладу (теплова інерційність)  $\Delta T = 3$  К; роздільна здатність  $l = 1,0$  мкм; діапазон реєстрованих переміщень  $\Delta l = 25,4$  мм; сумарна помилка  $\Delta h = \pm 6$  мкм.

Розроблено алгоритм, що автоматизує роботу модульного дилатометра з вертикальним розташуванням камер.

Запропоновано універсальні і оперативні алгоритми збору і обробки даних у вигляді автоматизованого вимірювання параметрів для обчислення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) зразків. Останній ґрунтується на вимірюванні температури внутрішнього середовища печей, в яких знаходяться випробовувані зразки і одночасної фіксації їх переміщень за допомогою електронного цифрового індикатора, оцифрування одержуваних аналогових сигналів і їх комп'ютерної математичної обробці.

Розроблена та автоматизована допоміжна система димовидалення.

Для проведення вимірювань на автоматизованому модульному дилатометрі з вертикальним розташуванням камер не потрібно трудомістка підготовка зразків. Так само особливістю розробленого приладу є наявність трьох вертикально розташованих камер нагріву у вигляді електричних печей опору. Це означає, що продуктивність даного приладу є у два рази вищою

порівняно зі звичайними дилатометром з двома штовхачами, в яких можливе дослідження лише одного зразка.

## **РОЗДІЛ 4**

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПОВНЕНИХ ТЕХНІЧНИМ НАНОВУГЛЕЦЕМ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Одним з найбільш важливих активних наповнювачів для полімерних композитів є вуглецевмісні матеріали, у першу чергу сажа (технічний вуглець). Такий наповнювач характеризується високою дисперсністю, здатністю добре диспергуватися в матриці, а також має високу адсорбційну активність стосовно полімерів. Поєднання даного наповнювача з полімерною матрицею різними способами приводить до отримання міцних і зносостійких виробів. Також відомо [183, 211, 212, 259], що різні марки технічного вуглецю у вигляді добавок мають високу фарбувальну здатність, надають виробам з полімерних матеріалів довготривалу світлостійкість, підвищують антистатичні і електропровідні властивості [164, 183, 191, 192, 260]. Виходячи з перерахованих вище переваг використання даного наповнювача і зважаючи на різноманітність його типів, які класифікуються за способом виробництва, дисперсністю і величиною питомої поверхні, дослідження сажонаповнених епоксидних композицій залишається досить актуальним. Тому в даному розділі наводяться результати впливу часток нанодисперсної сажі на реологічні, фізико-механічні, тепло- та електрофізичні властивості полімерних композитних матеріалів (ПКМ).

#### **4.1. Дослідження реологічних властивостей сажонаповнених епоксидних нанокompозитів**

На першому етапі дослідження вивчено вплив ультразвукової обробки (УЗО) і температури на реологічні властивості вихідної модифікованої УЗО епоксидної смоли й композицій на її основі з різним вмістом нанодисперсної сажі. Як видно з рис. 4.1, з підвищенням температури нагрівання епоксидних олігомерів і композицій на їх основі з різним вмістом наповнювача до  $T = 310$  К на всіх кривих спостерігали суттєве зниження показників середньої динамічної в'язкості ( $\eta$ ). Показані характерні перегини на графіках, які свідчать про зміну фазового стану композицій. У разі подальшого нагрівання випробовуваних композицій спостерігали монотонні залежності, що вказує на відсутність фазових переходів в дослідженому температурному діапазоні ( $T = 320 \dots 360$  К).

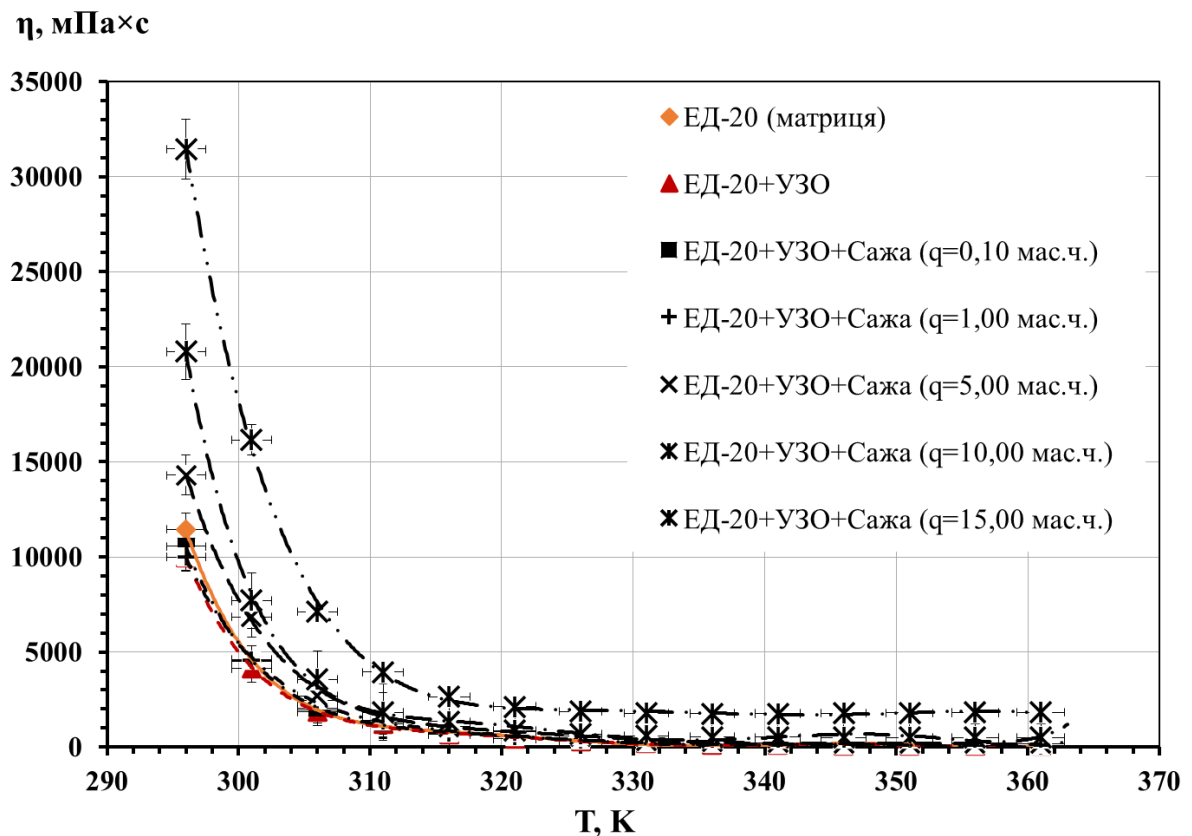


Рис. 4.1. Значення в'язкості за різних температур епоксидної смоли ЕД-20 до обробки УЗ, після УЗО і композицій з нанодисперсною сажею

Більш детально простежити зміну динамічної в'язкості ( $\eta$ ) під впливом теплового поля можна за допомогою табл. 4.1. Виходячи з отриманих даних,



порівнюючи в'язкість необробленої УЗ епоксидної смоли ЕД-20 і обробленої згідно вищеописаної методики (розділ 2), слід зробити висновок, що УЗО змінює реологічні властивості олігомеру. Як можна помітити (табл. 4.1), в діапазоні підвищених температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К динамічна в'язкість обробленої УЗО смоли зменшується несуттєво ( $\Delta\eta = 1,25 \dots 6,25$  мПа  $\times$  с). У той же час, при охолодженні епоксидного олігомеру (в температурному діапазоні від  $T = 296$  до  $316$  К) різниця між в'язкістю обробленої і необробленої УЗО смоли істотно зростає, складаючи  $\Delta\eta = 57,5 \dots 1462,5$  мПа  $\times$  с. Припускали, що отримані результати пов'язані з імпульсними гідродинамічними збуреннями великої інтенсивності, викликаними кавітаційним руйнуванням швидкозростаючих парогазових бульбашок в об'ємі епоксидного олігомеру. Швидше за все, саме утворені ударні хвилі на стадії розвиненої кавітації [261–263] є основним рушійним фактором, який призводить до руйнування водневих зв'язків макромолекул полімеру [264, 265]. Разом з тим паралельно руйнуються зв'язки С - С, С = С, С = О, а також інші їх типи між окремими сегментами і групами основних ланцюгів макромолекул, фрагментуючи останні. Це призводить до зміни фізико-хімічних властивостей епоксидної смоли, зокрема до зниження її в'язкості.

Таблиця 4.1

Значення в'язкості епоксидної композиції на основі смоли ЕД-20 при різних температурах і концентраціях наповнювача

T, К	Середня динамічна в'язкість ( $\eta$ ), мПа $\times$ с						
	ЕД-20	ЕД+УЗО	ЕД+УЗО + сажа ( $q=0,1$ мас.ч.)	ЕД+УЗО + сажа ( $q=1,0$ мас.ч.)	ЕД+УЗО +сажа ( $q=5,0$ мас.ч.)	ЕД+УЗО +сажа ( $q=10,0$ мас.ч.)	ЕД+УЗО +сажа ( $q=15,0$ мас.ч.)
361	56,25	56,25	61,25	68,75	173,75	503,00	1825,0
356	63,75	62,50	70,00	78,75	178,75	508,00	1820,0
351	75,00	72,50	82,50	93,75	188,75	510,00	1800,0
346	90,00	87,50	100,00	113,75	206,25	511,25	1780,0
341	113,75	110,00	126,25	143,75	232,50	515,00	1760,0

336	145,00	146,25	166,25	188,75	271,25	533,75	1760,0
331	202,50	196,25	228,75	257,50	337,50	583,75	1780,0
326	295,00	291,25	335,00	373,75	557,50	673,75	1880,0
321	451,25	446,25	513,75	566,25	826,25	855,0	2125,0
316	722,50	665,00	710,00	745,00	1070,0	1340,0	2645,0
311	1292,50	1197,5	1292,5	1392,5	1825,0	1820,0	3945,0
306	1945,00	1860,0	2050,0	2465,0	2700,0	3555,0	7125,0
301	4515,00	4145,0	4565,0	4590,0	6850,0	7700,0	16150,0
296	11462,5	10000	10000,0	10550,0	14300,0	20800,0	31450,0

Подальші експерименти показали, що при введенні в оброблену УЗ епоксидну смолу нанодисперсної сажі від  $q = 0,1$  до  $15,0$  мас.ч. в'язкість композицій поступово збільшується. При цьому необхідно зазначити, що тенденція з фазовим переходом в області  $T = 310$  К так само зберігається. Як видно з даних, відображених в табл. 4.1, вже при мінімальному вмісті введеного наповнювача ( $0,1$  мас. ч.) у діапазоні підвищених температур від  $T = 321$  до  $361$  К динамічна в'язкість композицій порівняно з олігомером істотно збільшується (на  $9...15$  %). У той же час в температурному діапазоні до фазового переходу (від  $T = 296$  до  $316$  К) збільшення в'язкості спостерігали в межах  $7...10$  %. Експериментально отримані результати для наповнених нанодисперсною сажею в кількості  $q = 10,00$  мас.ч. композицій демонструють, що в діапазоні температур від  $321$  до  $361$  К в'язкість збільшується в межах  $92...794$  %, а в діапазоні температур від  $296$  до  $316$  К збільшення становить  $52...108$  %. Виходячи з отриманих даних можна зробити висновок, що вплив наповнювача на реологічні властивості епоксидних композицій відбувається в більшій мірі після фазового переходу при високих температурах. При цьому відзначимо, що більш високо наповнена композиція характеризується помітнішим ефектом. Як видно з результатів досліджень, наведених на рис. 4.1 і у табл. 4.1, зі збільшенням вмісту добавки відбувається збільшення в'язкості епоксидних композицій, що, на наш погляд, пов'язано зі зростанням гідродинамічних і термодинамічних взаємодій між молекулами олігомеру і нанонаповнювача. Відзначимо так само можливість агломерації наночастинок в об'ємі

епоксидного олігомеру завдяки їх високорозвиненій поверхні, що також призводить до обмеження рухливості макроланцюгів епоксидної смоли.

Отже, проведення комплексу реологічних досліджень в широкому діапазоні температур дозволяє ширше і глибше поглянути на ті процеси, які мають місце при формуванні наноконпозицій і більш чітко визначитися з напрямками застосування розроблених матеріалів. Для реалізації технологічного процесу отримання якісних виробів методом «мокрого намотування», а також для значного просочення ниток, джгутів і різних тканин в'язкість зв'язувача не повинна перевищувати значення – 300...500 мПа × с [266]. У лакофарбовій промисловості існує емпіричне правило, згідно з яким в'язкість за показників 100...500 мПа × с забезпечує прийнятне розпилення, нанесення пензлем або валиком композицій на робочі поверхні. Такі значення в'язкості для епоксидної смоли (ЕД + УЗО) і композиції (ЕД + УЗО + сажа ( $q = 0,1$  мас.ч.)) досягаються в температурному діапазоні 321...361 К, для композиції (ЕД + УЗО + сажа ( $q = 1,0$  мас.ч.)) при температурі 326...361 К і для композиції (ЕД + УЗО + сажа ( $q = 5,0$  мас.ч.)) при наступних значеннях температури – 331...361 К. При цьому, сажонаповнені композиції з кількістю нанодобавки в кількості  $q = 10,0$  мас.ч. в умовах «просочувальних робіт» можуть застосовуватися при їх нагріванні до 361 К. У той час, композиції котрі перевищують вищеописані показники введеного наповнювача ( $q = 15,0$  мас.ч. і більше) малопридатні до вищезазначених робіт.

З метою всебічного аналізу реологічних особливостей наноконпозицій на рис. 4.2 наведена залежність в'язкості від зворотної температури в арреніусівських координатах ( $\lg \eta - 1/T$ ). Як видно з графіка (рис. 4.2), ці залежності виражаються у вигляді кривих. У таких випадках енергія активації в'язкої течії визначається для кожного діапазону значень температури окремо, тобто мова може йти про «уявну» або «миттєву» енергію активації в'язкої течії [267].

Відомо [267], що на величину енергії активації впливає мікроструктура ланцюга і його бічні відгалуження, що визначає гнучкість і взаємодію молекул полімерних композицій в так званому перехідному стані, при якому врівноважені руйнування і створення зв'язків. Зменшення енергії активації приводить до перетворення вихідних зв'язків в епоксидних композиціях і формування нових, чому також активно сприяє введення нанодобавок. Уявну енергію активації в'язкої течії визначали за формулою:

$$\Delta E_p = \frac{R \times 2,303 \times \ln(\eta_1 \div \eta_2) \times (T_1 \times T_2)}{T_2 - T_1}, \quad (4.1)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна ( $R = 8,314$  кДж / (моль  $\times$  К);  $\eta_1, \eta_2$  - експериментальні значення динамічної в'язкості, Па  $\times$  с;  $T_1, T_2$  - значення температури, при яких визначена в'язкість при постійній швидкості зсуву, К.

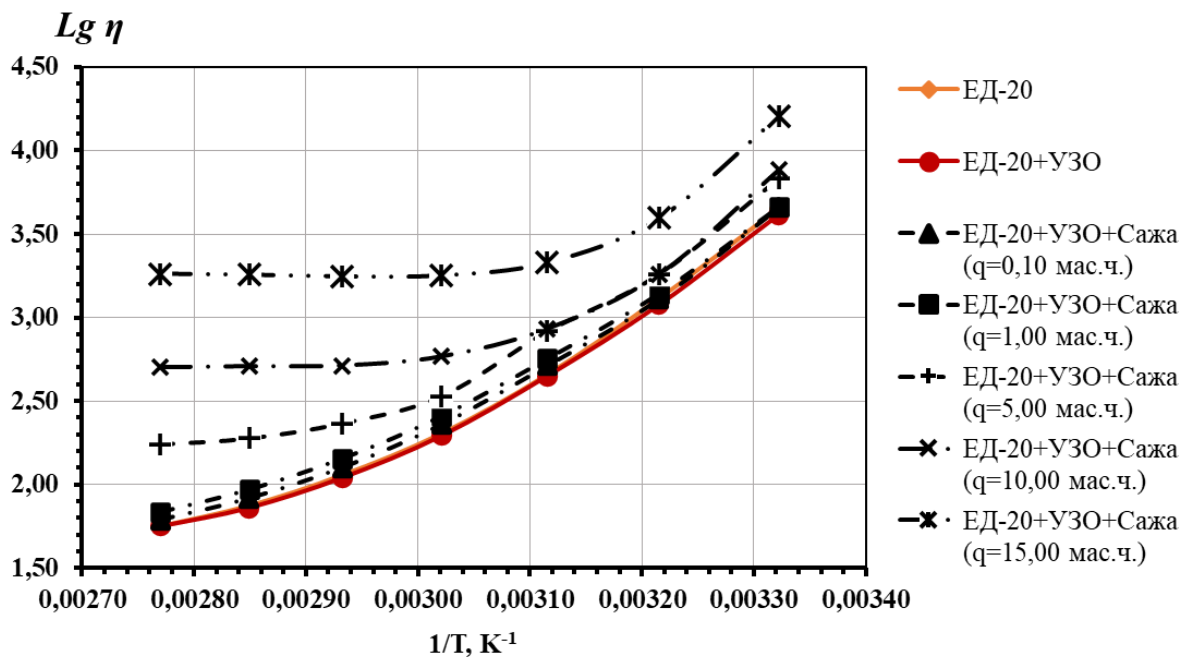


Рис. 4.2 Температурна залежність значення уявної енергії активації в'язкої течії композицій на основі смоли ЕД-20 наповнювача за різного вмісту та режимів обробки

З даних, наведених в табл. 4.2, як і слід було очікувати, підтверджується характер зміни в'язкості. Стає очевидним, що реологічна поведінка визначається не тільки методом модифікації олігомеру, але і температурою, а також кількістю введеного наповнювача.

Як видно з табл. 4.2, найменша енергія активації в'язкої течії знаходиться в верхніх діапазонах температури, що свідчить про активний процес формування нової структури композицій (взаємодія макромолекул, сегментів і бічних груп олігомеру й змочуваних в процесі введення до складу наночасток добавки). Подальший аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати, що зниження температури призводить до закономірного збільшення  $\Delta E_p$ , особливо у саженаповнених композиціях.

Таблиця 4.2

Значення уявної енергії активації в'язкої течії композицій на основі смоли ЕД-20 за різного вмісту наповнювача

T, К	Уявна енергія активації в'язкої течії ( $\Delta E_p$ ), кДж/моль						
	ЕД-20	ЕД+ УЗО	ЕД+ УЗО +сажа (q=0,1 мас.ч.)	ЕД+ УЗО +сажа (q=1,0 мас.ч.)	ЕД+ УЗО +сажа (q=5,0 мас.ч.)	ЕД+ УЗО +сажа (q=10,0 мас.ч.)	ЕД+ УЗО +сажа (q=15,0 мас.ч.)
361-351	30,30	26,73	31,37	32,66	8,72	1,46	1,45
351-341	41,44	41,47	42,33	42,52	20,74	0,97	2,24
341-331	54,11	54,31	55,76	54,69	34,96	11,76	1,06
331-321	70,76	72,55	71,45	69,59	79,07	33,70	15,64
321-311	87,32	81,91	76,55	74,66	65,75	62,69	51,33
311-301	97,32	96,61	98,18	92,80	102,91	112,22	109,66

Це свідчить про те, що агломерати наночасток сажі і сегментів, які утворюються в гетерогенних епоксидних композиціях мають більш стійку до термофлуктуаційного розпаду структуру. На руйнування і відновлення таких структур необхідно більше теплової енергії.

Не менш важливе місце в технологічному процесі виготовлення ПКМ на основі термореактивних олігомерів займає стадія їх затвердіння. Процес, який як відомо [268], після змішування з твердником проходить три етапи у

вигляді формування рідкої, гелеподібної і твердої фази (рис. 4.3). Найбільш цікаві в цьому аспекті – перший і другий етапи полімеризації ПКМ. Вони визначають часові параметри переходу з рідини в гель – желатинізації (робочий час). Саме в цей проміжок часу матеріал зберігає оптимальні реологічні властивості для ефективного завершення всіх технологічних операцій його формування. У кінці другого і особливо третього етапу зшивання ПКМ в'язкість композицій критично збільшується. Вони стають менш текучими, що робить їх в більшості випадків непридатними для подальшого використання (рис. 4.4).



Рис. 4.3 Стадії затвердіння епоксидного олігомеру



ЕД-20 (без добавок)

ЕД-20 + наносажа в кількості

15,0 мас.ч.

а)

б)

Рис. 4.4 Епоксидний олігомер ЕД-20 з твердником ПЕПА (а) і епоксидний олігомер ЕД-20 з твердником ПЕПА та наносажею (б), в'язкість сумішей  $\geq 47650$  мПа $\times$ с (47,65 Па $\times$ с) і 190200 мПа $\times$ с (190,2 Па $\times$ с) відповідно

У процесі експерименту були встановлені залежності часу гелеутворення композицій від вмісту нанодисперсної сажі. Оскільки тривалість зшивання полімерних композицій істотно прискорюється при підвищенні температури (при цьому зростає рівень залишкових напружень і усадочні процеси, що негативно позначається на фізико-механічних властивостях кінцевого продукту) нами було вирішено провести цей експеримент при однаковій (кімнатній) температурі –  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  і вологості довкілля, яка складала –  $64 \pm 2\%$ .

Як видно з рис. 4.5 тривалість використання епоксидних композицій істотно залежить від способу обробки і кількості нанодисперсної сажі.

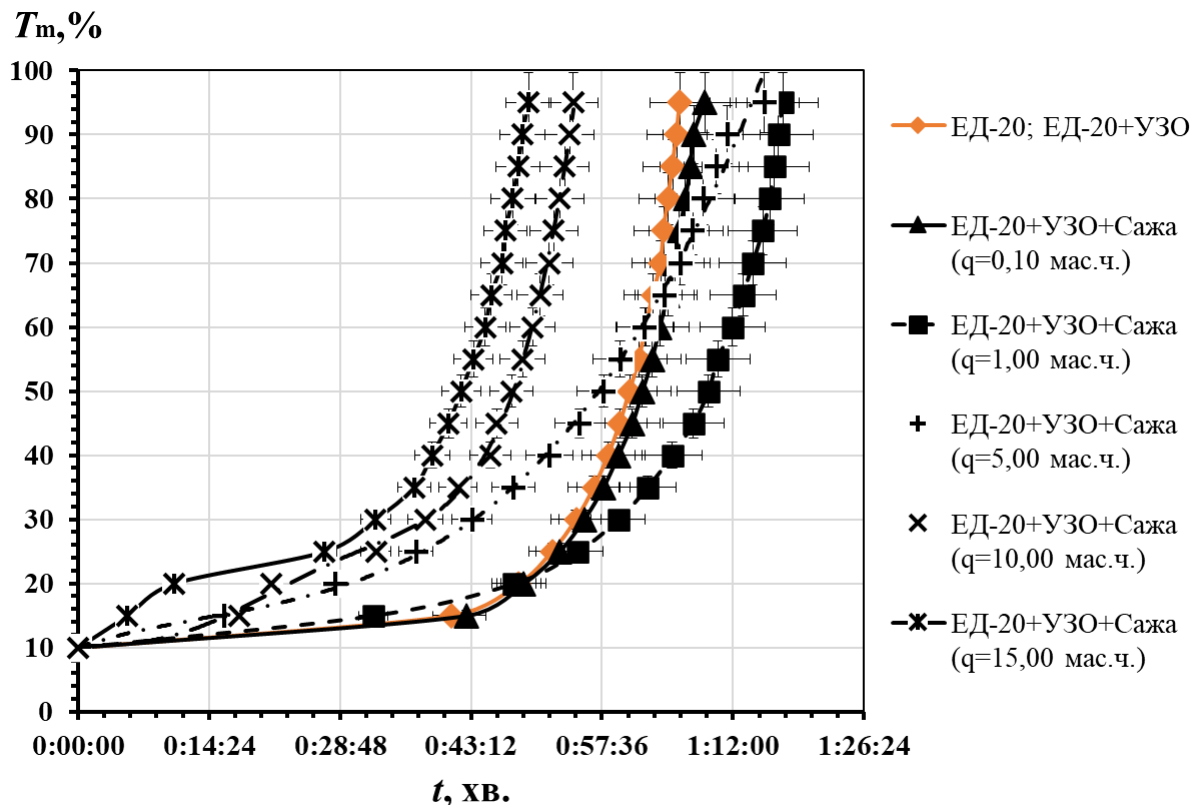


Рис. 4.5 Зміна крутного моменту в процесі зшивання епоксидної смоли з різним вмістом нанодисперсної сажі

При введенні в епоксидний олігомер твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) в кількості  $q = 10,0$  мас.ч. крутний момент ( $T_m, \%$ ) монотонно збільшується впродовж 49 хв, після чого різко зростає, формуючи характерний перегин на кривій. Це свідчить про початок активного формування хімічних зв'язків між макромолекулярними ланцюгами і їх відгалуженнями, що сприяє формуванню тривимірної сітки полімеру зі збільшеною щільністю. Аналогічний ефект спостерігали в процесі зшивання епоксидних композицій, наповнених наночастками сажі від 0,1 до 1,0 мас.ч. Слід зазначити, що вже незначне введення добавки ( $q = 0,1$  мас.ч) до складу композиції помітно впливає на кінцеву стадію желатинізації ПКМ. У той же час, збільшення вмісту наповнювача до  $q = 1,0$  мас.ч. призводить до уповільнення процесу затвердіння порівняно з вихідною ЕД - 20. Подальше введення наповнювача в кількості  $q = 5,0 \dots 15,0$  мас.ч. навпаки призводить до істотного скорочення часу желатинізації і прискоренню зшивання ПКМ. Така відмінність у кінетиці реакції полімеризації високонаповнених наноконструктивів, на нашу думку, перш за все вказує на значну взаємодію між наночастками і епоксидною смолою. Збільшення вмісту нанодобавки приводить, в першу чергу, до підвищення щільності сітки полімеру. Це викликає виникнення додаткових сил тертя при перемішуванні консистенції, в процесі чого вивільняється енергія, яка трансформується в теплову, прискорюючи затвердіння ПКМ. Тому паралельно було вивчено зміну температури саморозігріву епоксидних композицій залежно від інтенсивності перебігу хімічної реакції в присутності нанодисперсної сажі та твердника. З рис. 4.6 видно, що максимальна температура екзотермічної реакції досягається в композиції з найбільшою кількістю добавки ( $q = 15,0$  мас.ч.). Однак, подальший аналіз графіків показує, що для ПКМ з нанодисперсною сажею в кількості  $q = 1,0 \dots 10,0$  мас.ч. спостерігали менший екзотермічний



ефект порівняно з матеріалами на основі вихідної (ЕД-20) і КМ з наночастками за мінімального вмісту ( $q = 0,1$  мас.ч.). Це означає, що в сажонаповнених композиціях відбувається додаткове розсіювання теплової енергії. Виходячи з вищевикладеного, найбільш цікавими отриманими результатами відрізняються композити на основі епоксидного олігомеру з газовою сажею в кількості  $q = 1,0...5,0$  мас.ч. Як видно з рис. 4.5, криві, що характеризують даний матеріал, мають більш рівномірний характер залежності часу живучості від початку желатинізації ПКМ.

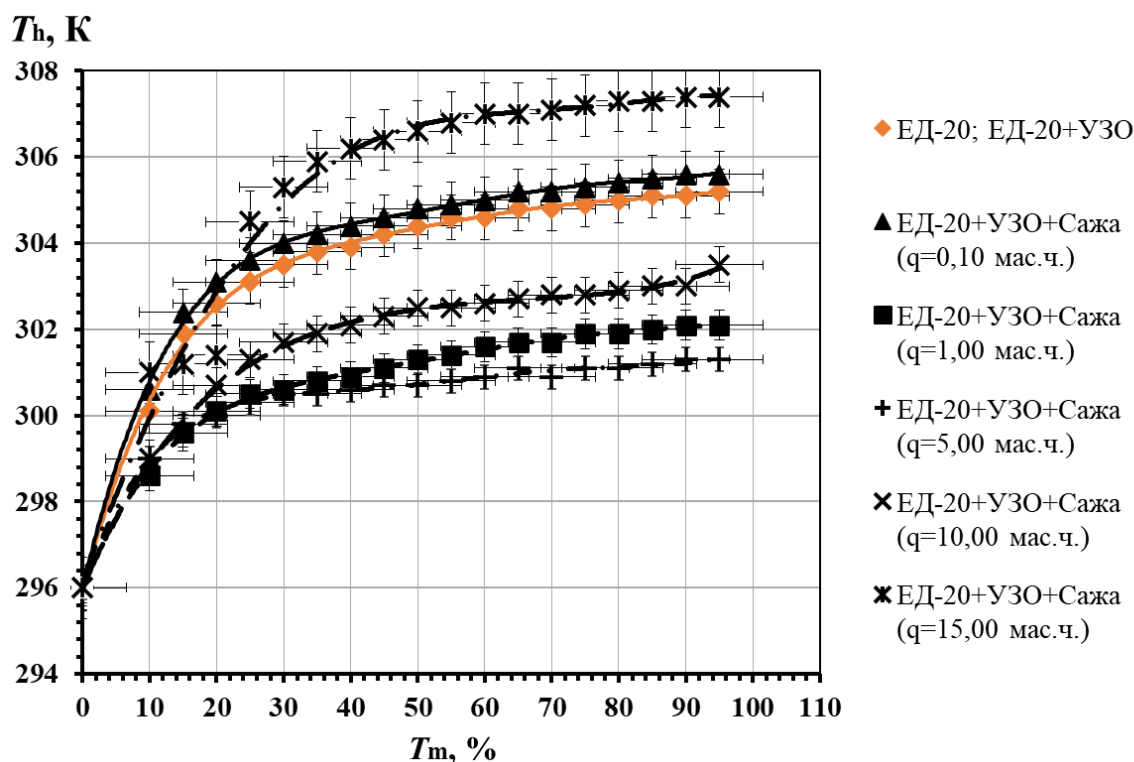


Рис. 4.6. Зміна крутного моменту від температури екзоэффекту в процесі затвердіння епоксидних композитів з різним вмістом нанодисперсної сажі

При цьому слід відмітити екзотермічний ефект в процесі затвердіння композицій, який був найменшим серед випробовуваних ПКМ (рис. 4.6, криві ЕД-20 + УЗО + сажа  $q = 1,0...5,00$  мас.ч.). Це вказує на те, що більш рівномірний характер і зменшений екзотермічний ефект перебігу реакції затвердіння композицій повинен привести до утворення менш дефектної і напруженої структури отриманих ПКМ. У цьому випадку максимально забезпечується перебіг процесів релаксації при полімеризації композицій.

#### **4.2. Фізико-механічні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів, сформованих способом механічного суміщення**

Найбільш чутливою характеристикою до розміру дисперсних часток в дисперсно-наповнених полімерних композитних матеріалах є ударна в'язкість [269], що показано в роботах зі створення ударостійких пластиків [269–271]. Така поведінка дисперсних систем пов'язана з взаємодією вершини зростаючої мікро- і макротріщини з гетерогенними включеннями різних розмірів в структурі полімерного композиту [269, 272].

На першому етапі експерименту після формування зразків способом механічного поєднання олігомеру ЕД-20 з наповнювачем у вигляді нанодисперсної сажі проводили комплекс фізико-механічних випробувань. Попередніми дослідженнями [273–275] встановлено показники фізико-механічних властивостей вихідної (немодифікованої) епоксидної матриці при наведених вище режимах зшивання: руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{зг} = 48$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 2,8$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 7,4$  кДж/м<sup>2</sup>.

У результаті проведених експериментів стосовно визначення ударної в'язкості КМ, які для підвищення достовірності отриманих даних виконували двома різними методами, описаними в другому розділі, були отримані наступні показники.

На рис. 4.7 показано, що при введенні мінімального вмісту нанодисперсної сажі (в кількості  $q = 0,10$  мас.ч.) простежується суттєве зменшення параметрів ударної в'язкості отриманих як першим, так і другим методом випробувань (крива 1 та крива 2), демонструючи значне погіршення результатів порівняно з матрицею (зниження від  $W' = 0,72$  Дж/м<sup>2</sup> і  $W'' = 0,60$  Дж/м<sup>2</sup> до  $W' = 0,53$  Дж/м<sup>2</sup> та  $W'' = 0,30$  Дж/м<sup>2</sup> відповідно). Слід відмітити, що енергія (рис. 4.7, крива 3), яка витрачається на руйнування зразків з даним вмістом добавки також істотно знижується щодо матриці

( $E = 0,69$  Дж) і становить  $E = 0,38$  Дж, корелюючи з кривими « $W'$ ,  $W'' - q$ ». Це дозволяє зробити висновок про те, що отримані результати експериментальних досліджень є надійними і достовірними.

Такий характер зниження ударної в'язкості композиту на нашу думку вказує на превалювання в процесі формування зразків неефективної методики суміщення олігомеру з наповнювачем, введеним у незначній кількості. Оскільки нанорозмірні частки сажі мають високу енергію поверхні, що, крім дій електростатичних і ван дер Ваальсових сил, також додатково сприяє їх агломерації в рідкому середовищі епоксидної матриці.

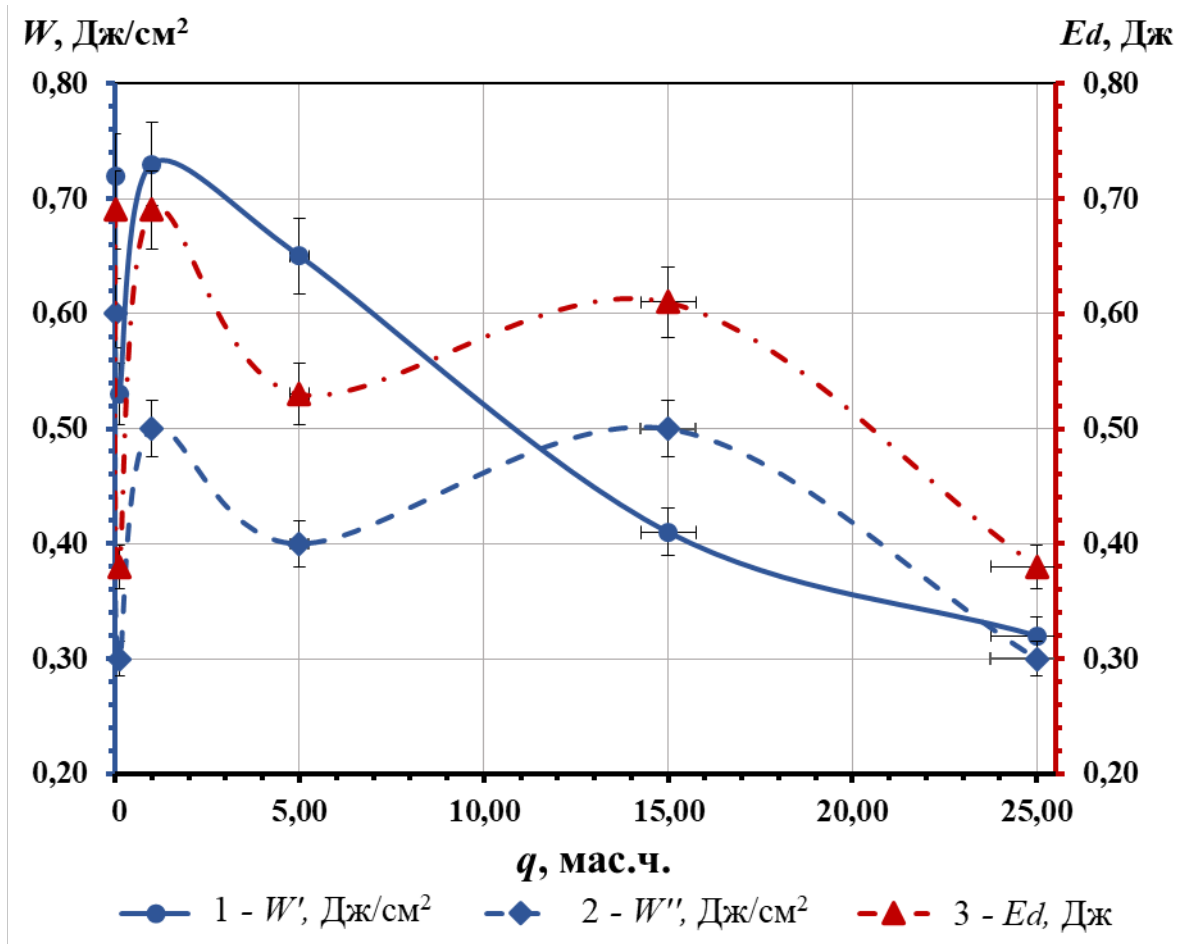


Рис. 4.7. Залежність ударної в'язкості ( $W'$  і  $W''$ ) та енергії ( $E_d$ ), витраченої на руйнування матеріалів, від змісту нанодисперсної сажі

Припускали, що мимовільне формування агломератів, котрі мають більші розміри, ніж окремі наночастки, призводить до зниження їх

концентрації в одиниці об'єму матриці і нерівномірного розподілу в просторовій сітці полімеру. З одного боку, це призводить до формування додаткових концентраторів напружень в композиті, з іншого, зменшує ймовірність зіткнення тріщини з утвореними частками та їх агломератами, що в сукупності істотно погіршує ударну в'язкість ПКМ.

Подальше введення наповнювача в кількості  $q = 1,0$  мас.ч. навпаки приводить до незначного збільшення результатів, отриманих за допомогою першої ( $W' = 0,73$  Дж/м<sup>2</sup>) і другої методики ( $W'' = 0,50$  Дж/м<sup>2</sup>) випробувань. Проте варто підкреслити, що дані результати з урахуванням похибки експерименту лише повторюють показники немодифікованої матриці. Відзначимо, що енергія (рис. 4.7, крива 3), яка витрачається на руйнування зразків з даним вмістом часток також відповідає показникам матриці і становить  $E_d = 0,69$  Дж. Подальше введення наночасток в кількості  $q = 5,0 \dots 25,0$  мас.ч. згідно з першою методикою випробування призводить до істотного монотонного зниження результатів ( $W' = 0,32 \dots 0,65$  Дж/м<sup>2</sup>). Оброблені дані отримані за допомогою другої методики з аналогічним вмістом наповнювача дещо відрізняються від першої. Введення нанодисперсної сажі в кількості  $q = 5,0$  мас.ч. також призводить до зниження результатів ( $W'' = 0,40$  Дж/м<sup>2</sup>,  $E_d = 0,53$  Дж), проте підвищення вмісту часток до  $q = 15,0$  мас.ч. збільшує ударну в'язкість до  $W'' = 0,50$  Дж/м<sup>2</sup>. Це підтверджують значення енергії ,витраченої на руйнування зразків –  $E_d = 0,61$  Дж. Вважали, що така розбіжність результатів для даного КМ і не суттєва різниця показників в цілому, між першою і другою експериментальною методикою (рис. 4.7, крива 1, 2) продиктована неідентичним впливом енергії удару на систему «наповнювач – матриця» через різні швидкості навантаження зразків. Підвищення вмісту наповнювача до  $q = 25,0$  мас.ч. аналогічно вищеописаним результатам призводить до значного зниження показників ударної в'язкості ( $W'' = 0,30$  Дж/м<sup>2</sup>) та енергії руйнування ( $E_d = 0,38$  Дж).

Для розуміння складних процесів, що відбуваються при деформації і руйнуванні епоксидних полімерів з різним вмістом нанодисперсного наповнювача, які дозволяють оцінити особливості зародження та поширення тріщин, а також опосередковано стверджувати про ступінь структурної неоднорідності, закладеної на етапі формування ПКМ вважали за доцільне проаналізувати процеси динамічного руйнування при ударному навантаженні зразків. За допомогою експериментального устаткування, використовуваного в другій методиці випробування, реєстрували зміну напруженого стану впродовж декількох мікросекунд, а саме: залежність навантаження ( $P$ ) від тривалості поширення тріщин (рис. 4.8) та деформації (рис. 4.9) КМ у процесі високошвидкісного (5,2 м/с) руйнування зразків.

На основі аналізу отриманих експериментальних даних при ударному руйнуванні зразків чітко простежується складна картина відбитих і розповсюджуваних хвильових полів, які характеризуються сильними осциляціями, що показують багатоетапність руйнування досліджуваних матеріалів. Показано (рис. 4.8), що криві на графіку руйнування композитів мають два яскраво виражених піка, за винятком однієї кривої (при  $q = 0,10$  мас.ч.). Це свідчить про аналогічну тенденції зародження тріщини і відповідає теорії міцності Гріффіта, згідно з якою, руйнування твердих тіл відбувається поступово через три стадії: зародження тріщин (I), їх стабільне зростання (II) і катастрофічне зростання (III), що призводить до повного руйнування матеріалу [270, 271, 276, 277]. Відзначимо аналогічні етапи росту тріщин, зазначені в роботах [219, 220, 278], що дозволяє стверджувати про достовірність отриманих нами результатів.

У процесі аналізу графіка для зразків з різним ступенем наповнення (рис. 4.8, табл. 4.3) встановлено, що характер і кількість введеного наповнювача суттєво впливає на механіку динамічного руйнування зразків. Для матриці форма кривої більш тривала і протяжна, що пов'язано з тривалим зародженням макротріщини внаслідок в'язкопружного характеру руйнування матеріалу. Час початку зародження і зростання макротріщин (I-II

область на кривій) до першого пікового значення становить  $\tau = 0,070$  мс. При цьому максимальне значення навантаження в даній області отримали на рівні  $P' = 0,64$  кН (табл. 4.3). Одночасно, отримали значення первинної деформації (рис. 4.8, табл. 4.3), яке становило  $l = 0,42$  мм. Надалі спостерігали значне зниження навантаження, що показує ділянку на кривій, розташованій між першим і піковим значенням. Вважали, що характер вищеописаної області кривої вказує на дисипацію (розсіювання) енергії удару в матеріалі. Внаслідок цього у просторовій сітці полімеру утворюється велика кількість мікротріщин, що стримує на деякий час зростання макродефектів в об'ємі зразків. Подальше підвищення навантаження (рис. 4.7, III-я область на кривій, що позначає матрицю), очевидно пов'язане зі зростанням розмірів утворених мікродефектів, й остаточним формуванням і активацією зростання магістральної тріщини. Критичне навантаження (другий пік на кривій, що позначає матрицю, рис. 4.7, табл. 4.3) призводить до остаточного руйнування зразків і складає  $P'' = 1,48$  кН. Час зростання макротріщини для контрольних зразків становить  $\tau = 0,19$  мс (рис. 4.7, табл. 4.3). Критична деформація зразків при заданому навантаженні –  $l = 1,10$  мм (рис. 4.9, табл. 4.3), що зауважимо є найбільшим значенням серед усіх учасників експерименту матеріалів.

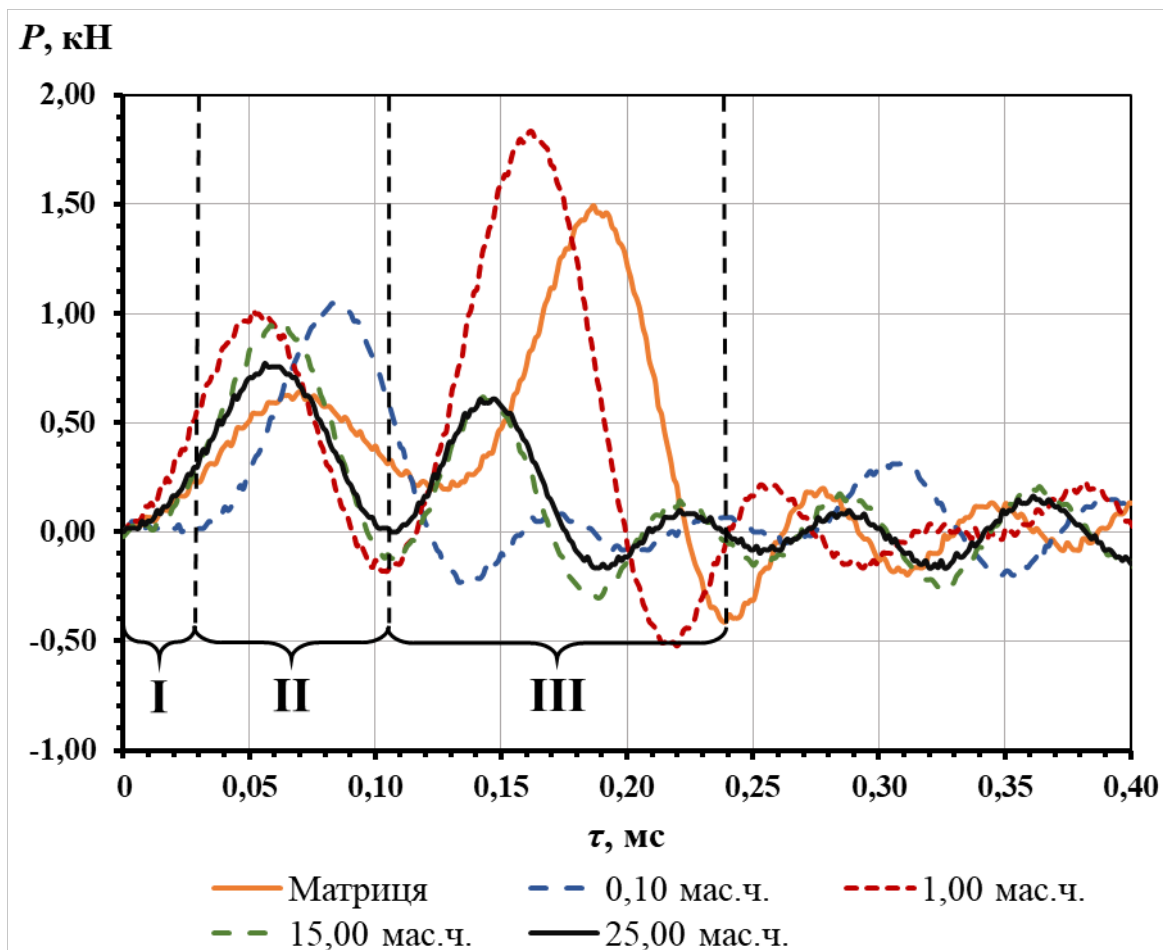


Рис. 4.8. Залежність часу поширення тріщини від навантаження КМ з різним вмістом часток нанодисперсної сажі

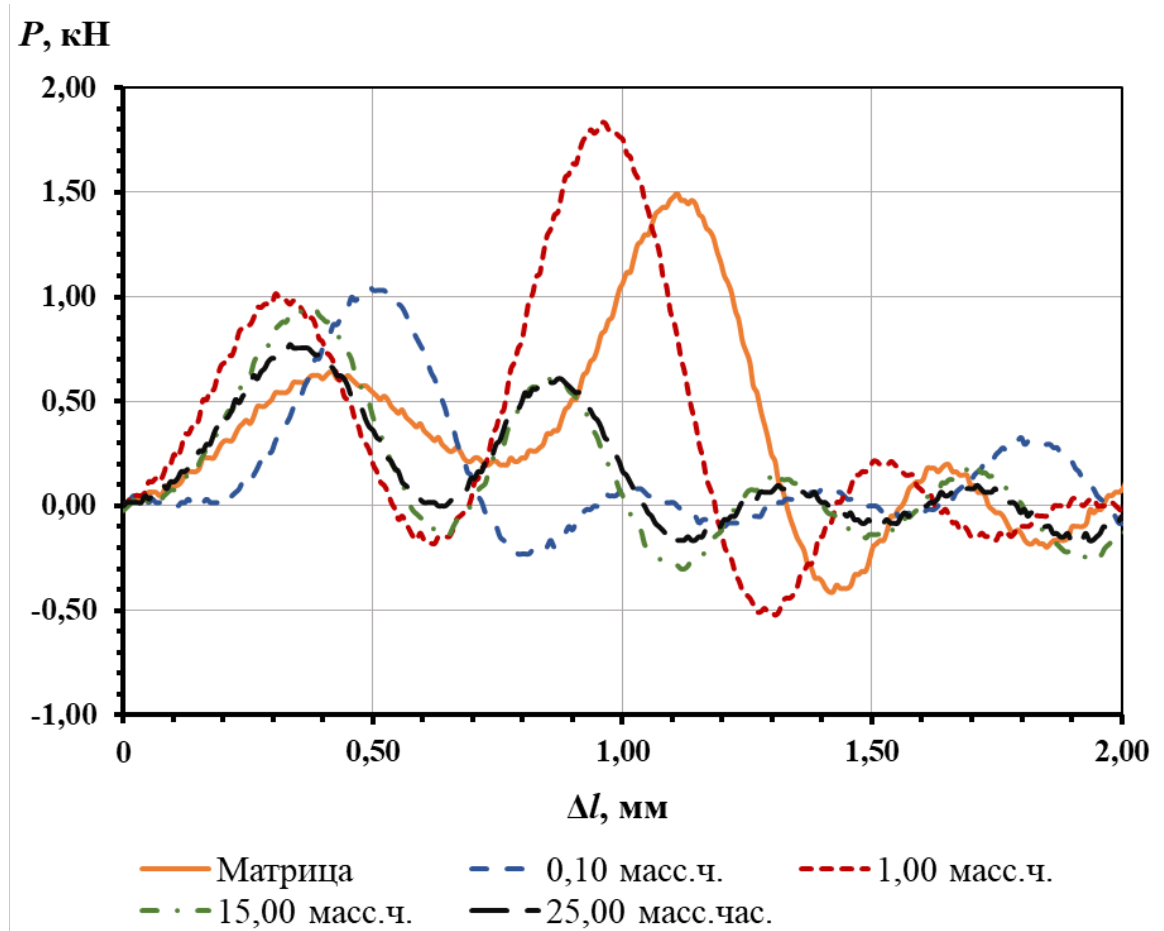


Рис. 4.9 Залежність прогину зразків від навантаження КМ з різним вмістом часток нанодисперсної сажі

Навпаки, введення нанодисперсної сажі в незначних кількостях ( $q = 0,10$  мас.ч.) демонструє істотно відмінну динаміку руйнування зразків, як від контрольних, так і інших показників випробуваних композитів. На рис. 4.8 (крива для КМ із частками у кількості  $0,10$  мас.ч.) чітко видно один максимум, де зародження макродефектів, судячи зі зміщеної праворуч по осі абсцис кривої, відбувається на  $\Delta\tau = 0,021$  мс пізніше аналогічного часу появи дефектів в матриці, наслідком чого є збільшення ударного навантаження на  $\Delta P = 0,033$  кН. Це свідчить про збільшення опору руйнування на першому етапі ударного навантаження зразків під впливом нанодисперсної складової. Як можна помітити, аналізуючи дану криву, тимчасовий опір матеріалу не чинить опір поширенню тріщин і хвиль напруг, що проходять крізь зразок (відсутня ділянка на кривій з чітко вираженим зниженням навантаження).



Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок про зародження і поширення магістральних тріщин до максимального значення ударного навантаження, яке становить  $P' = 1,03$  кН (рис. 4.8, табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Характеристика параметрів  $P'$ ,  $P''$ ,  $\tau$ ,  $l$  при динамічному руйнуванні  
нанокомпозитів

Вміст нано­наповню­вача (нано­дисперсна сажа), $q$ , мас.ч.	Навантаження, при якому ініціюється поширення тріщин, $P$ , кН		Час поширення тріщин $\tau$ , мс		Значення критичної деформації $l$ , мм	
	Максимальне навантаження $P'$ , при якому починається розповсюдження тріщини (пік 1)	Максимальне навантаження $P''$ , при якому розповсюдження тріщин стає критичним (пік 2)	$\tau'$ , мс (пік 1)	$\tau''$ , мс (пік 2)	$l'$ , мм (пік 1)	$l''$ , мм (пік 2)
Матриця	0,64	1,48	0,070	0,19	0,42	1,10
0,10	1,03	-	0,080	-	0,049	
1,00	1,01	1,83	0,051	0,16	0,32	0,96
15,00	0,95	0,86	0,14	0,62	0,38	0,59
25,00	0,76	0,60	0,06	0,15	0,36	0,88

Як впливає з рис. 4.9 і табл. 4.3, критична деформація для таких матеріалів становить  $l = 0,049$  мм, що є найменшим значенням серед усіх досліджених ПКМ. Виходячи з отриманих даних припускали, що причиною таких результатів є неоднорідність структури і наявність напружено-деформованого стану матеріалу, викликаного нерівномірним розподілом часток наповнювача в об'ємі композиту. При цьому великі включення (мимовільно сформовані агломерати з наночасток) можуть виступати у вигляді ініціаторів утворення мікропор і мікротріщин, що пояснює зниження когезійної міцності і пружності при незначному наповненні добавкою полімерної матриці. Збільшення вмісту часток НС ( $q = 1,0$  мас.ч.) в епоксидному зв'язувачі призводить до значного підвищення опору руйнуванню, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження

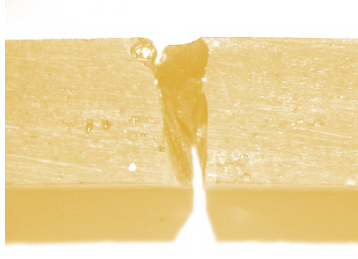
зразків. Як видно з рис. 4.8, крива, що позначає такий КМ, має два яскраво виражених піки, зміщених ліворуч по осі абсцис, що свідчить про зародження макродефектів на ранній стадії після удару (серед усіх досліджуваних зразків). Максимальне значення навантаження на першій стадії руйнування становить  $P' = 1,01$  кН, що на  $\Delta P' = 0,37$  кН (рис. 4.8, табл. 4.3) є більшим порівняно з епоксидною матрицею. Аналогічну тенденцію спостерігали і на другій стадії руйнування матеріалу, де пікове значення ( $P'' = 1,83$  кН) також виявилось вищим від матричного на  $\Delta P'' = 0,35$  кН (рис. 4.8, табл. 4.3). При цьому час поширення тріщин, як зазначали раніше, зменшується на  $\Delta \tau' = 0,019$  і  $\Delta \tau'' = 0,030$  мс (рис. 4.8, табл. 4.3) відповідно. У той же час, для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації -  $l' = 0,32$  і  $l'' = 0,96$  мм, що в сукупності свідчить про збільшення крихкості даних ПКМ. На підставі отриманих даних, можна стверджувати про оптимальну кількість наповнювача ( $q = 1,0$  мас.ч.) у КМ. Введення наповнювача за такого вмісту забезпечує рівномірний розподіл часток НС в одиниці об'єму епоксидного зв'язувача. У свою чергу, ймовірно, між наночастками в агломератах формуються орієнтовані міжфазові шари, які зміцнюють їх структуру. Отже, збільшення енергії руйнування можна пов'язати зі складною гетерогенною структурою мимовільно утворених агломератів з високою питомою поверхнею, які виступають у вигляді енергетичних бар'єрів, перешкоджаючи поширенню і збільшенню довжини тріщин. Через це не суттєво зростає крихкість, а також механічна міцність отриманого матеріалу.

При подальшому введенні НС в кількості  $q = 15,0...25,0$  мас.ч. отримали криві «навантаження - час» (рис. 4.8) і «навантаження - вигин» (рис. 4.9) з чітко вираженою m - подібною формою, приблизно однаковою протяжністю і піковими значеннями. Це підтверджує, що в високонаповнених дисперсно - зміцнених матеріалах механізм ініціювання та поширення тріщин практично однаковий. Варто підкреслити тенденцію до збільшення крихкості матеріалів із зростанням вмісту часток, що доводять експериментально отримані дані

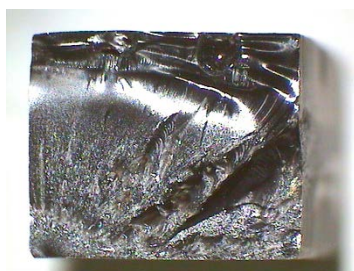
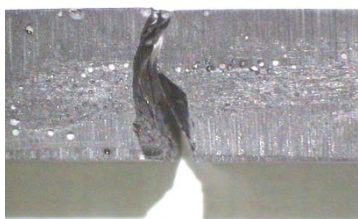
(табл. 4.3). Встановлено, що введення НС в вищеописаних кількостях ( $q = 15,0 \dots 25,0$  мас.ч.) призводить до різкого зниження показників максимального навантаження як на першому  $P' = 0,76 \dots 0,95$  кН, так і на другому етапі до  $P'' = 0,60 \dots 0,86$  кН, а також істотно скорочує час зародження і поширення мікротріщин на відповідних областях випробовування матеріалів до  $\tau' = 0,06 \dots 0,14$  мс та  $\tau'' = 0,15 \dots 0,62$  мс відповідно. Отже, можна зробити висновок, що наповнення матриці нанодисперсними частками за такого вмісту призводить до пересичення композицій добавкою. Внаслідок цього нівелюється можливість ефективної релаксації напружень від прикладеного ударного навантаження для випробовуваних матеріалів.

Для підтвердження вищеописаних результатів проведено аналіз поверхонь зламу випробовуваних зразків (рис. 4.10) з різною кількістю наповнювача НС. Встановлено, що поверхня зламу матриці (рис. 4.10, а) має однорідний характер з ознаками в'язко-пружної деформації, де на першому етапі чітко видно зародження мікротріщин і їх збільшення в напрямку прикладеного ударного навантаження з подальшою активацією і зростанням магістральних тріщин. Це передбачає швидке руйнування матеріалу. Варто відзначити подібний характер руйнування (рис. 4.10, б) при введенні нанодисперсної сажі в незначній кількості ( $q = 0,10$  мас.ч.). Однак, відмінною рисою на поверхні зламу даного матеріалу є істотне збільшення, порівняно з поверхнею руйнування матриці, шорсткості, яка переходить з парою виражених магістральних тріщин у вузький прошарок із дзеркальною поверхнею та фасетками невеликого розміру по краях. Це свідчить про збільшення часу опору руйнуванню на першому етапі ударного навантаження і про досить швидке крихке руйнуванні на завершальному етапі. Паралельно, порівнювали колір зразків на основі ненаповненні матриці і вищеописаних епоксидних композитів з НС при невеликому відсотку наповнення. Видно, що наповнювач має високу фарбувальну здатність, яка посилюється зі збільшенням його вмісту в об'ємі зв'язувача. При цьому слід

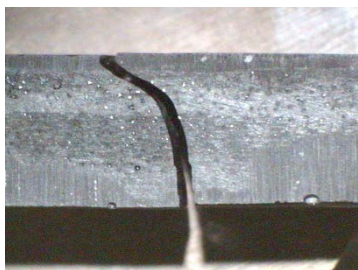
підкреслити, що подібний опис отриманих результатів методом макроаналізу надає лише якісну характеристику поверхні досліджуваних зразків.



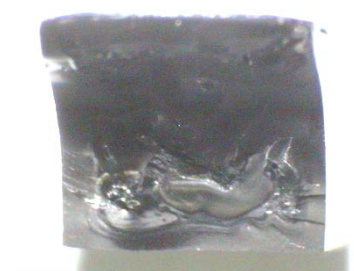
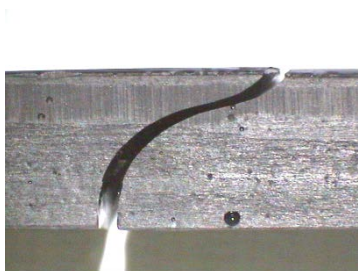
а)



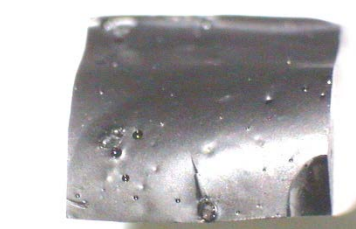
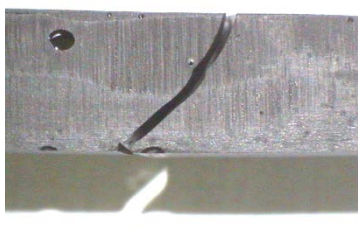
б)



в)



г)



д)

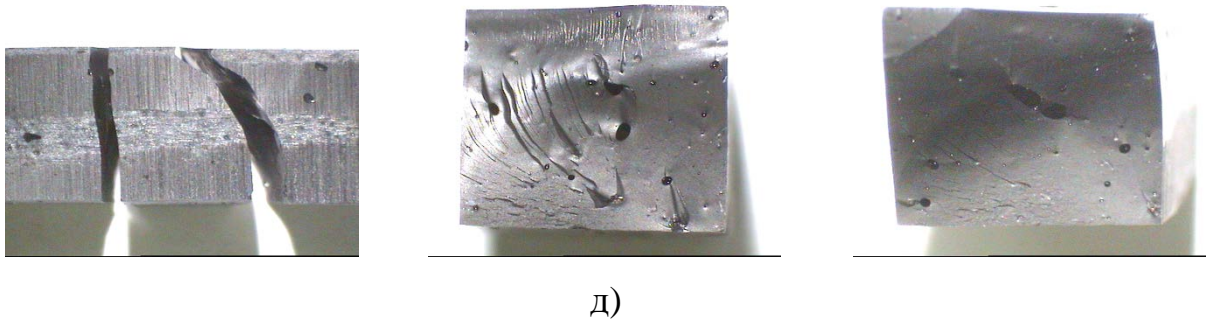


Рис. 4.10. Світлини макроруйнування зразків, наповнених частками нанодисперсної сажі (мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного зв'язувача):

- а) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок);  
 б)  $q = 0,10$  мас.ч., в)  $q = 1,00$  мас.ч., г)  $q = 5,00$  мас.ч., г)  $q = 15,00$  мас.ч.,  
 д)  $q = 25,00$  мас.ч.

Надалі аналіз зламу поверхні зразків (рис. 4.10, в - д) дозволяє констатувати про виражений криволінійний характер траєкторії поширення тріщин. Особливий інтерес викликають поверхні зламу зразків, які відзначаються максимальними значеннями ударної в'язкості. На рис. 4.10 в, і, меншою мірою, на рис. 4.10, г, крім вираженої блискучої і гладкої поверхні, що вказує на руйнування в області пружної деформації, присутні утворення рихлого агломерату з безлічі елементарних наночасток зі складною гетерогенною структурою. Це призводить до швидкого руйнування (в'язко-пружного характеру) у області найбільших напружень по межі поділу фаз «рихлий агломерат – модифікована частками НС полімерна матриця». Слід зазначити, що дані структурно-дефектні ділянки імовірно є локальними релаксаторами залишкових напружень, створюючи оптимальну топологічну структурну мікронеоднорідності у об'ємі матеріалу, несуттєво посилюючи міцність полімерних композитів.

Введення наповнювача в кількості  $q = 15,00...25,00$  мас.ч. (рис. 4.10 г, д) призводить до крихкого руйнування, на що вказує гладка, дзеркальна поверхня зламу випробовуваних матеріалів. Такий ефект можна пояснити утворенням навколо часток додаткових вузлів зшивання, що збільшують густину просторової полімерної сітки, і обмежують рухливість макромолекул

зв'язувача. Також слід зазначити присутність вкраплень повітряних сфер в матеріалі, які збільшуються в кількісному співвідношенні з підвищенням вмісту наповнювача в епоксидному зв'язувачі, виступаючи як додаткові концентратори напруг в ПКМ.

Здатність протистояти дії до підвищених температур, зберігаючи при цьому задані механічні властивості, є однією з найважливіших характеристик конструкційних полімерних матеріалів. Зважаючи на це, на наступному етапі нами досліджено теплостійкість за Мартенсом ( $T$ , К), що дозволяє оцінити верхню межу області температур, у якій ПКМ може витримувати механічні навантаження без зміни форми і властивостей матеріалу. Встановлено [230, 274], що теплостійкість модифікованої УЗО епоксидної матриці становить  $T = 341$  К (рис. 4.11). Введення у зв'язувач наповнювача в кількості  $q = 0,10 \dots 1,00$  мас.ч. приводить до значного збільшення теплостійкості щодо матриці, в результаті чого отримали максимум на діаграмі, який становить  $T = 350$  К. Слід зазначити, що даний максимум корелює з динамікою ударної в'язкості (рис. 4.7, крива 1, 2), де при такому ж вмісті добавки отримали КМ з максимальною міцністю при ударі. Надалі введення НС в кількості  $q = 5,00 \dots 25,00$  мас.ч. навпаки забезпечує несуттєве зниження теплостійкості матеріалів до  $T = 343 \dots 348$  К, що також цілком узгоджується з динамікою показників ударної в'язкості ПКМ. Це підтверджує результати експериментальних досліджень, наведених вище (рис. 4.7, крива 1, 2), і свідчить про достовірність отриманих експериментальних результатів.

На наступному етапі досліджували вплив вмісту НС в епоксидному зв'язувачі на когезійні властивості матриці. Попередньо встановлено значення фізико - механічних властивостей немодифікованої матриці, які є наступними: руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{32} = 48$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 2,8$  ГПа.

Результати досліджень (рис. 4.12) свідчать про те, що введення наповнювача за наведеного вище вмісту забезпечує подібну динаміку зниження показників фізико-механічних властивостей ПКМ.

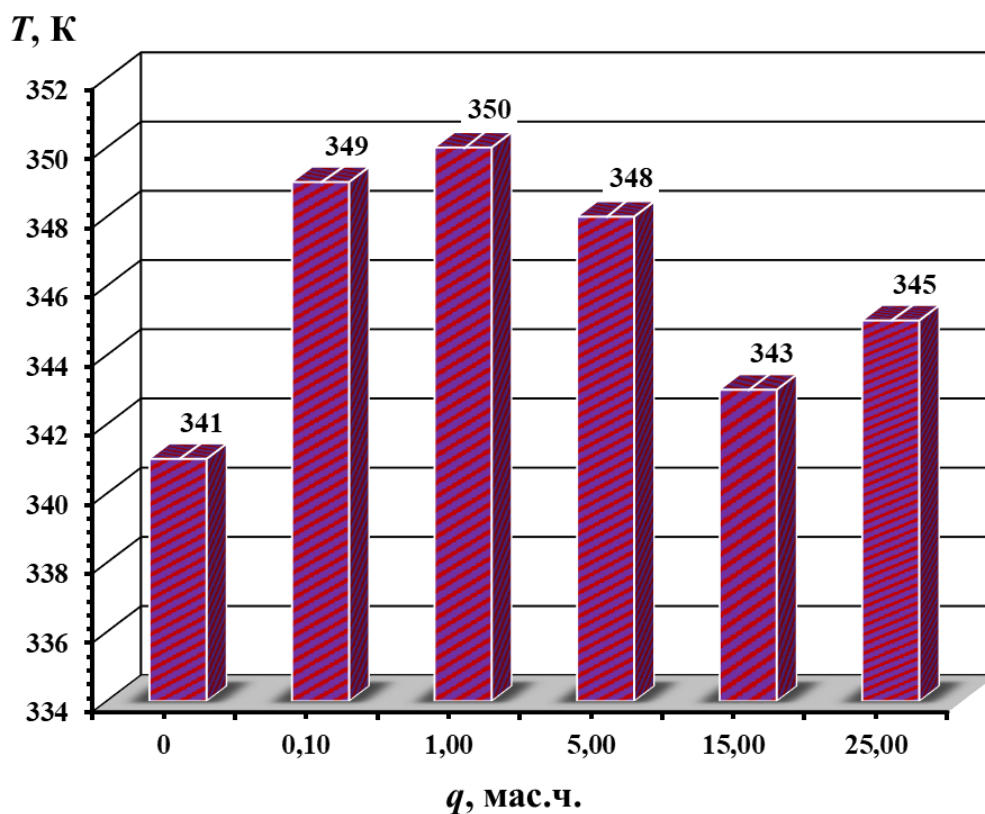


Рис. 4.11. Залежність теплостійкості КМ від вмісту наповнювача НС

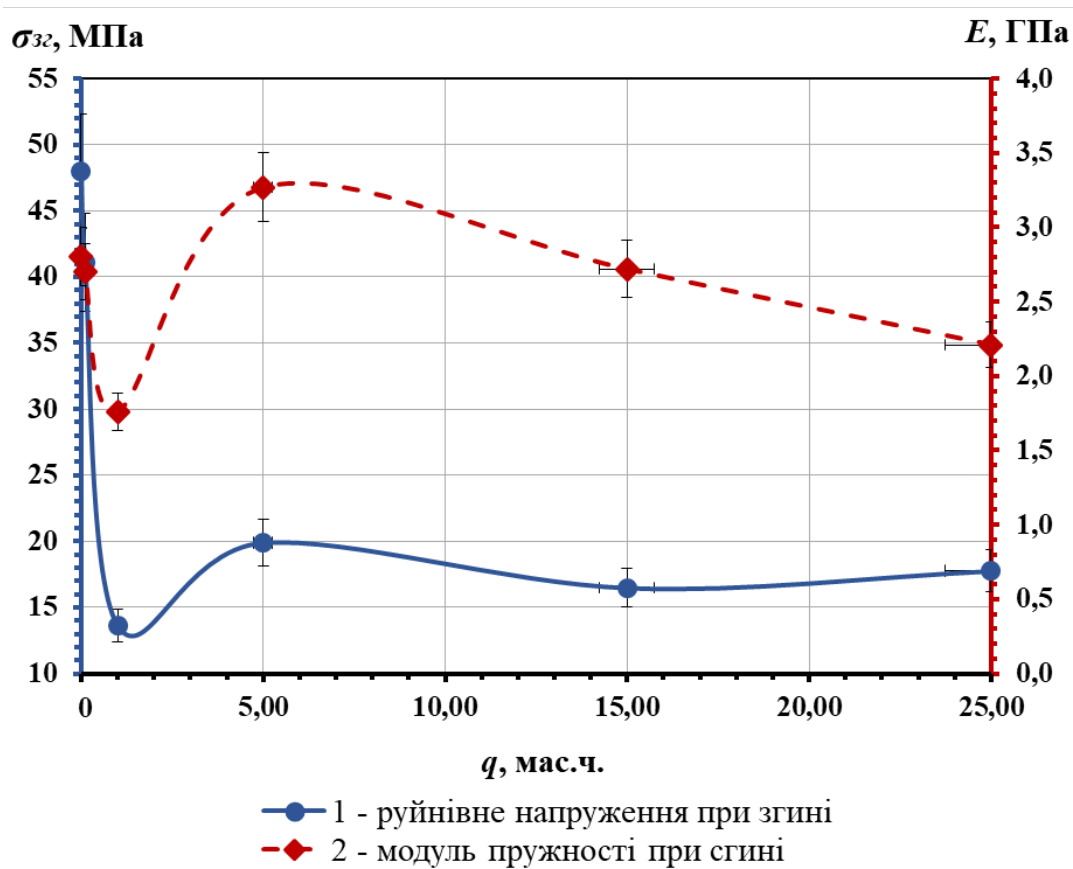


Рис. 4.12. Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту нанодисперсної сажі

У процесі досліджень експериментально встановлено (рис. 4.12, крива 1), що введення в епоксидний олігомер НС в незначній кількості ( $q = 0,10$  мас.ч.) і подальше збільшення його вмісту до  $q = 1,00$  мас.ч. призводить до різкого погіршення показників руйнівних напружень при згинанні до  $\sigma_{32} = 13,6$  МПа, що відзначимо, в 3,5 разів менше від аналогічних показників для немодифікованої матриці. Введення наповнювача у кількості  $q = 5,00$  мас.ч. приводить до незначного монотонного підвищення результатів до  $\sigma_{32} = 19,9$  МПа. При подальшому введенні НС ( $q = 15,00...25,00$  мас.ч.) спостерігали додаткове зниження руйнівних напруження при згинанні, які становлять  $\sigma_{32} = 17,6$  МПа, що значно менше показників немодифікованої епоксидної матриці ( $\sigma_{32} = 48$  МПа).

Паралельно досліджували модуль пружності КМ від вмісту наповнювача НС. Експериментально встановлено (рис. 4.12, крива 2), що введення наповнювача у кількості  $q = 0,10$  мас.ч. не призводить до збільшення модуля пружності КМ. Однак, слід зауважити, що при введенні добавки у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. спостерігали істотне зниження модуля пружності до від  $E = 2,8$  ГПа (для вихідної матриці) до  $E = 1,8$  ГПа (рис. 4.12, крива 2). Максимальне збільшення модуля пружності при згинанні КМ ( $E = 3,3$  ГПа) встановлено при введенні у зв'язувач НС в кількості  $q = 5,00$  мас.ч. При цьому слід зазначити, що подальше збільшення вмісту наповнювача ( $q = 15,00...25,00$  мас.ч.) також призводить до монотонного зменшення модуля пружності до  $E = 2,2$  ГПа. З наведених даних видно (рис. 4.12, крива 1, 2), що криві залежності  $\sigma_{32} - q$  та  $E - q$  корелюють між собою і додатково узгоджуються з результатами досліджень ударної в'язкості (рис. 4.7, крива 1, 2). Це свідчить про надійність і достовірність отриманих експериментальних даних.



### **4.3. Фізико-механічні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів, сформованих способом ультразвукового гідродинамічного суміщення**

Оскільки аналіз попередньо отриманих експериментальних даних дозволяє зробити висновок про те, що модифікація нанодисперсною сажею епоксидного зв'язувача за допомогою їх механічного суміщення є не зовсім продуктивним технологічним прийомом. Нами для визначення ефективного технологічного регламенту суміщення епоксидної матриці з нанодисперсною сажею, а також з метою встановлення оптимального вмісту нанонаповнювача на другому етапі проведено дослідження ударної в'язкості модифікованих УЗО епоксикомпозитів.

Експериментально встановлено (рис. 4.13), що при введенні НДС в кількості  $q = 0,10 \dots 1,00$  мас. ч. ударна в'язкість КМ, сформованих за допомогою гідродинамічного суміщення, істотно зростає ( $W = 1,05 \dots 1,03$  Дж/см<sup>2</sup>) порівняно з композитами (з аналогічним вмістом наночастинок сажі), виготовленими за допомогою механічного поєднання ( $W = 0,53 \dots 0,73$  Дж/см<sup>2</sup>) (рис. 4.7, крива 1). Слід зазначити підвищення показників ударної в'язкості випробовуваних композитів у бік КМ, отриманих гідродинамічним суміщенням (УЗО) на  $\Delta W = 0,30 \dots 0,52$  Дж/см<sup>2</sup>, що показує очевидну перевагу даного методу перед методом механічного поєднання. Як видно з рис. 4.13, при подальшому введенні наповнювача в епоксидний зв'язувач разом з гідродинамічною обробкою консистенції динаміка монотонного зниження ударної в'язкості зберігається. Однак, зауважимо, що показники ударної в'язкості КМ сформовані за допомогою гідродинамічного суміщення (рис.4.13) також перевершують значення експериментальних даних, отриманих при випробуванні зразків, сформованих за допомогою механічного поєднання.

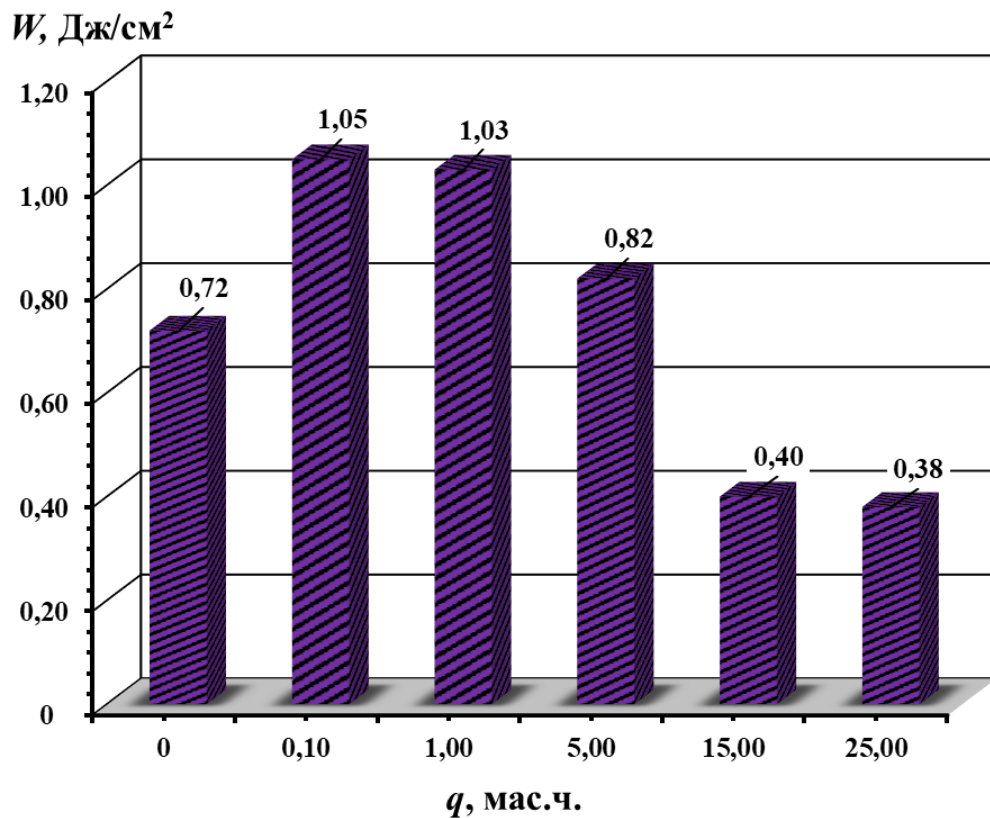


Рис. 4.13. Залежність ударної в'язкості від вмісту нанодисперсної сажі (КМ після УЗО)

Аналогічну тенденцію спостерігали при випробуванні тепло- і фізико-механічних властивостей ПКМ, виготовлених за допомогою методу гідродинамічного суміщення консистенції «зв'язувач - наповнювач».

Дослідження теплостійкості за Мартенсом ( $T$ , К) зразків, отриманих за допомогою УЗО, також продемонструвало істотне зростання показників КМ порівняно з вищеописаним механічним методом суміщення наповнювача з епоксидним зв'язувачем. Як видно з рис. 4.14, введення НДС у зв'язувач в незначній кількості і подальшим диспергуванням консистенції за допомогою УЗО підвищує теплостійкість ( $T = 354$  К) матеріалу не тільки щодо контрольного зразка ( $T = 341$  К), але і КМ з аналогічним вмістом наповнювача, який вводили за допомогою механічного суміщення ( $T = 349$  К). При подальшому збільшенні вмісту часток НДС в епоксидному зв'язувачі і в результаті диспергування за допомогою УЗО також спостерігали тенденцію до значного підвищення теплостійкості.

Максимальне значення ( $T = 358 \text{ K}$ ) спостерігали при введенні наповнювача в кількості  $q = 1,00$  та  $15,00$  мас. ч. Слід зауважити, що в той час, як теплостійкість композитів з вищеписаним вмістом добавки зростає, введення в епоксидний олігомер наповнювача НДС в кількості  $q = 5,00$  мас.ч. (рис. 4.14) призводить до несуттєвого зниження теплостійкості до  $T = 355 \text{ K}$ .

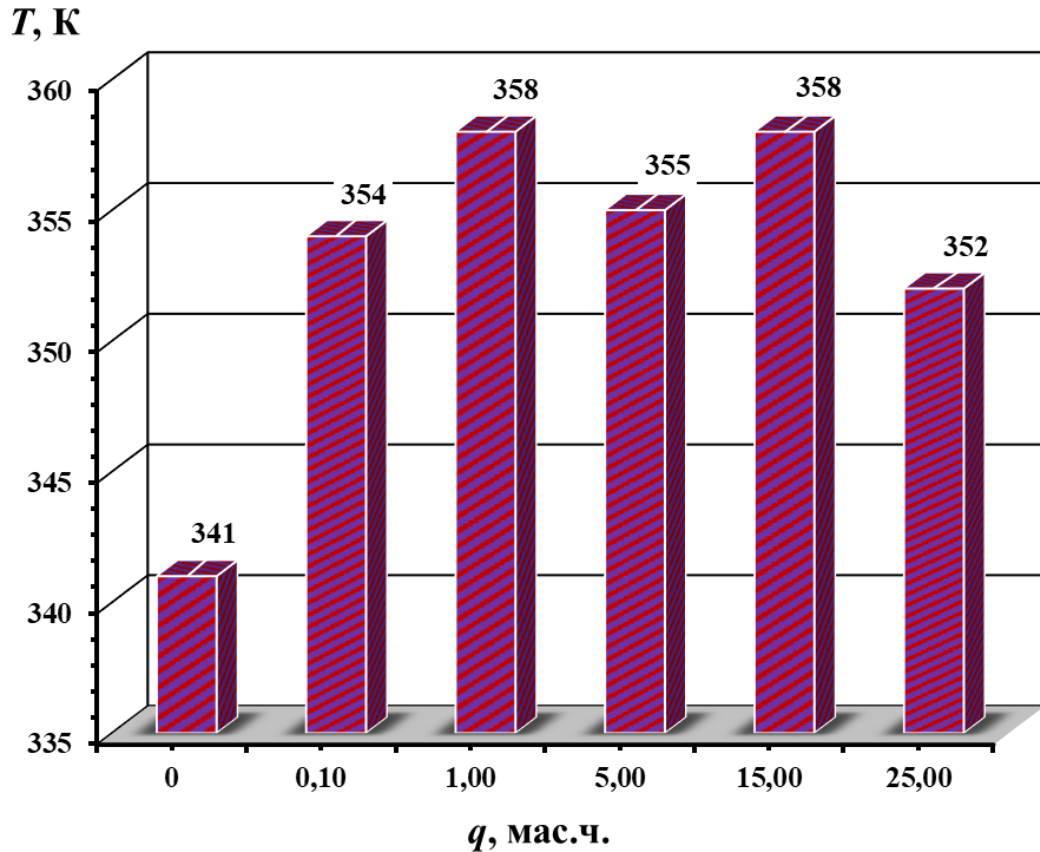


Рис. 4.14. Залежність теплостійкості КМ від вмісту наповнювача НДС (КМ після УЗО)

Надалі введення НДС в кількості  $q = 25,00$  мас.ч. (рис. 4.14) призводить до зниження показників теплостійкості до  $T = 352 \text{ K}$ . Однак, слід зауважити, що різниця між показниками теплостійкості матриці і КМ, оброблених УЗО, становить  $\Delta T = 11 \text{ K}$ . Це свідчить про істотний вплив як самого наповнювача, що вводять в епоксидний зв'язувач, так і технології його диспергування ультразвуком, яка доповнює і забезпечує в комплексі синергетичний ефект у поліпшенні теплостійкості КМ.

На наступному етапі експерименту нами було досліджено вплив ультразвукового диспергування епоксидної композицій, наповнених НДС, з на когезійні властивості матриці.

Як видно з наведених даних (рис. 4.15, криві 1, 2), при введенні НДС, за допомогою гідродинамічного суміщення, в епоксидний зв'язувач спостерігали протилежну, вищеописаним результатам (рис. 4.12, криві 1, 2), динаміку показників руйнівних напружень при згинанні ( $\sigma_{32}$ , МПа) і модуля пружності при згинанні ( $E$ , ГПа) відповідно.

Експериментально встановлено (рис. 4.15, крива 1), що введення наповнювача у зв'язувач в кількості  $q = 0,10 \dots 1,00$  мас.ч. приводить до суттєвого підвищення показників руйнівних напружень від  $\sigma_{32} = 48,0$  МПа до  $\sigma_{32} = 55,9 \dots 75,1$  МПа, що зауважимо, є максимальним значенням серед випробуваних зразків. Введення НДС в епоксидний зв'язувач в кількості  $q = 5,00$  мас.ч. (рис. 4.15, крива 1) призводить до монотонного зниження показників руйнівних напружень до  $\sigma_{32} = 58,6$  МПа. Подальше збільшення вмісту НДС у епоксидному олігомері від  $q = 15,00$  мас.ч. до  $q = 25,00$  мас.ч. приводить до різкого зниження показників руйнівних напружень до  $\sigma_{32} = 22,2 \dots 24,4$  МПа.

Виходячи з вищеописаних результатів, можна зробити висновок, що гідродинамічне суміщення компонентів за допомогою УЗО помітно впливає на показники фізико-механічних властивостей композитів. При низьких ступенях наповнення (рис. 4.15, крива 1) і подальшій обробці композицій за допомогою УЗ спостерігали істотне підвищення показників руйнівних напружень при згинанні з подальшим монотонним погіршенням результатів залежно від вмісту часток.

Паралельний аналіз кривих залежності модуля пружності при згинанні КМ аналогічних за вмістом часток зразків підтверджує результати експериментальних досліджень, наведених вище. Однак, встановлено дещо іншу динаміку властивостей (рис. 4.15, крива 2) щодо зразків, виготовлених (рис. 4.12, крива 2) за допомогою механічного поєднання матриці з

наповнювачем. Це, опосередковано вказує на істотний вплив методики виготовлення зразків за допомогою УЗО на структурні параметри отриманого композиту. Як впливає з отриманих експериментальних даних (рис. 4.15, крива 4) зміна модуля пружності при згинанні за різних умов формування композиції з наповнювачем НДС при його незначному вмісті (до 0,10 мас.ч.) має помітний характер. У даній області вмісту нанонаповнювача для КМ після УЗО спостерігали збільшення модуля пружності при згинанні порівняно з матрицею від  $E = 2,8$  ГПа до  $E = 3,6$  ГПа. Можна припустити, що за даного вмісту наповнювач через незначну кількість в об'ємі консистенції не утворює армуючого каркасу (частки між собою не взаємодіють), хоча і утворюється окрема фаза в матриці полімеру. Однак, за допомогою УЗО композицій нанорозмірні частки сажі рівномірно розподіляються в просторовій сітці полімеру і виконують функцію локальних релаксаторів залишкових напружень у матеріалах, тим самим, знижуючи їх крихкість.

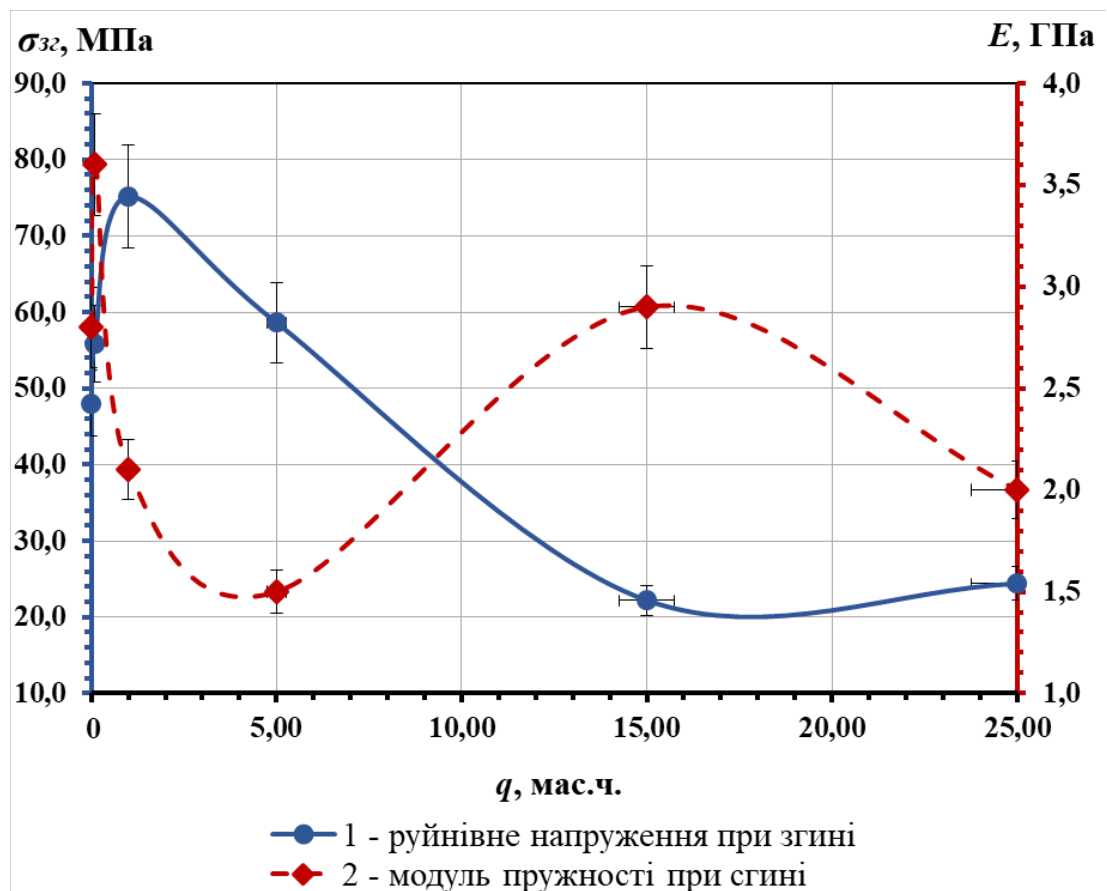


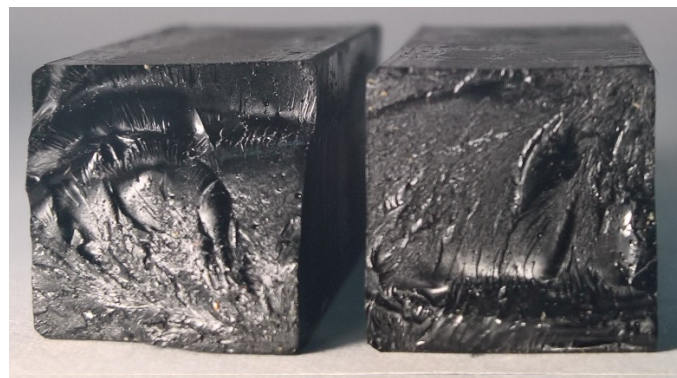
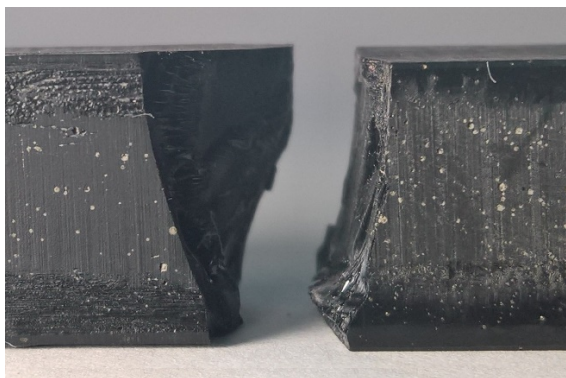
Рис. 4.15. Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту нанодисперсної сажі (КМ після УЗО)

При введенні НДС в кількості  $q = 1,00 \dots 5,00$  мас.ч. спостерігали різке зниження модуля пружності від  $E = 2,1$  ГПа до  $E = 1,5$  ГПа. Як видно з рис. 4.15, крива 2, введення НДС в кількості  $q = 15,00$  мас.ч. приводить до збільшення модуля пружності при згинанні до  $E = 2,9$  ГПа, що в межах похибки експерименту є матричним значенням. Ведення наповнювача в епоксидний зв'язувач у кількості понад  $q = 15,00$  мас.ч. (а, саме, -  $q = 25,00$  мас.ч.) додатково призводить до зменшення модуля пружності матеріалів ( $E = 2,00$  ГПа).

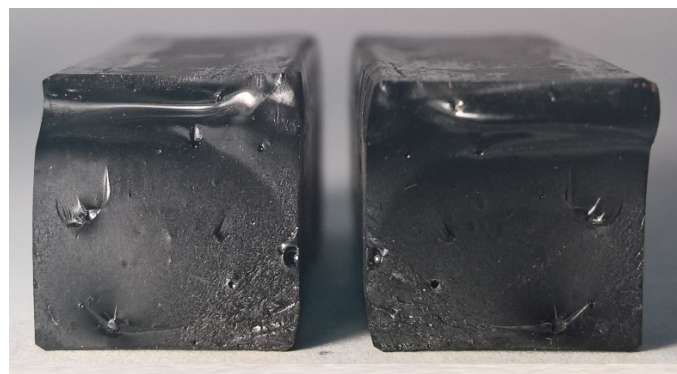
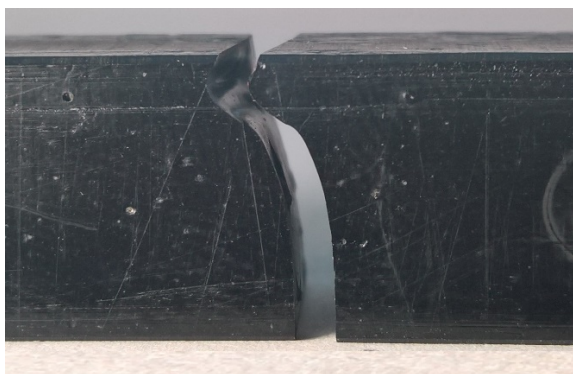
На завершальному етапі експерименту був проведений порівняльний аналіз поверхонь зламу випробовуваних зразків (рис. 4.16) виготовлених за допомогою гідродинамічного суміщення епоксидного олігомеру з наноаповнювачем за різного вмісту (після УЗО). Особливий інтерес для порівняння викликає топологія поверхні зламу випробовуваних матеріалів, показаних на рис. 4.10, в, г, з поверхнею зламу зразків, показаних на рис. 4.16, а, б. В даному випадку, слід зауважити, що відмінною особливістю зламу зразків (рис. 4.16, а) є характер руйнування, що ґрунтується на зміні структури матеріалу завдяки обробці УЗ на стадії формування композиції. Поверхня зламу нанокомпозиту з частками НС в кількості  $q = 1,00$  мас.ч. (рис. 4.16, а) має однорідний характер без структурно-дефектних ділянок. При цьому, поверхня безпосереднього контакту бойка копра з композитом має характерну шорсткість з багатовекторним розповсюдженням в напрямку удару тріщин, які збільшуються і переходять в вузький прошарок із дзеркальною поверхнею невеликого розміру по краях відколювання, що вказує, на в'язкопружний характер деформації. Це опосередковано свідчить про присутність залишкових напружень в композиті, а також свідчить про більш рівномірний характер розподілу наповнювача в його об'ємі.

При паралельному аналізі топології поверхонь зламу випробовуваних матеріалів (рис. 4.10, г) з аналогічними зразками за вмістом наповнювача

(рис. 4.16, б) чітко простежується подібна тенденція. На поверхні зруйнованих зразків (рис. 4.10, г) спостерігали виражену криволінійну траєкторію поширення магістральної тріщини, у той час, як на рис. 4.16, б зображення поверхонь зразків за того ж вмісту часток характерна однорідність структури з несуттєвими вкрапленнями агломерату й менш криволінійною траєкторією поширення тріщин з дзеркальною поверхнею та фасеткою невеликого розміру на краю відколу. Характер руйнування даного композиту дозволяє стверджувати про релаксацію напружень в об'ємі матеріалу, що приводить до більш пружного руйнування ПКМ.



а)



б)

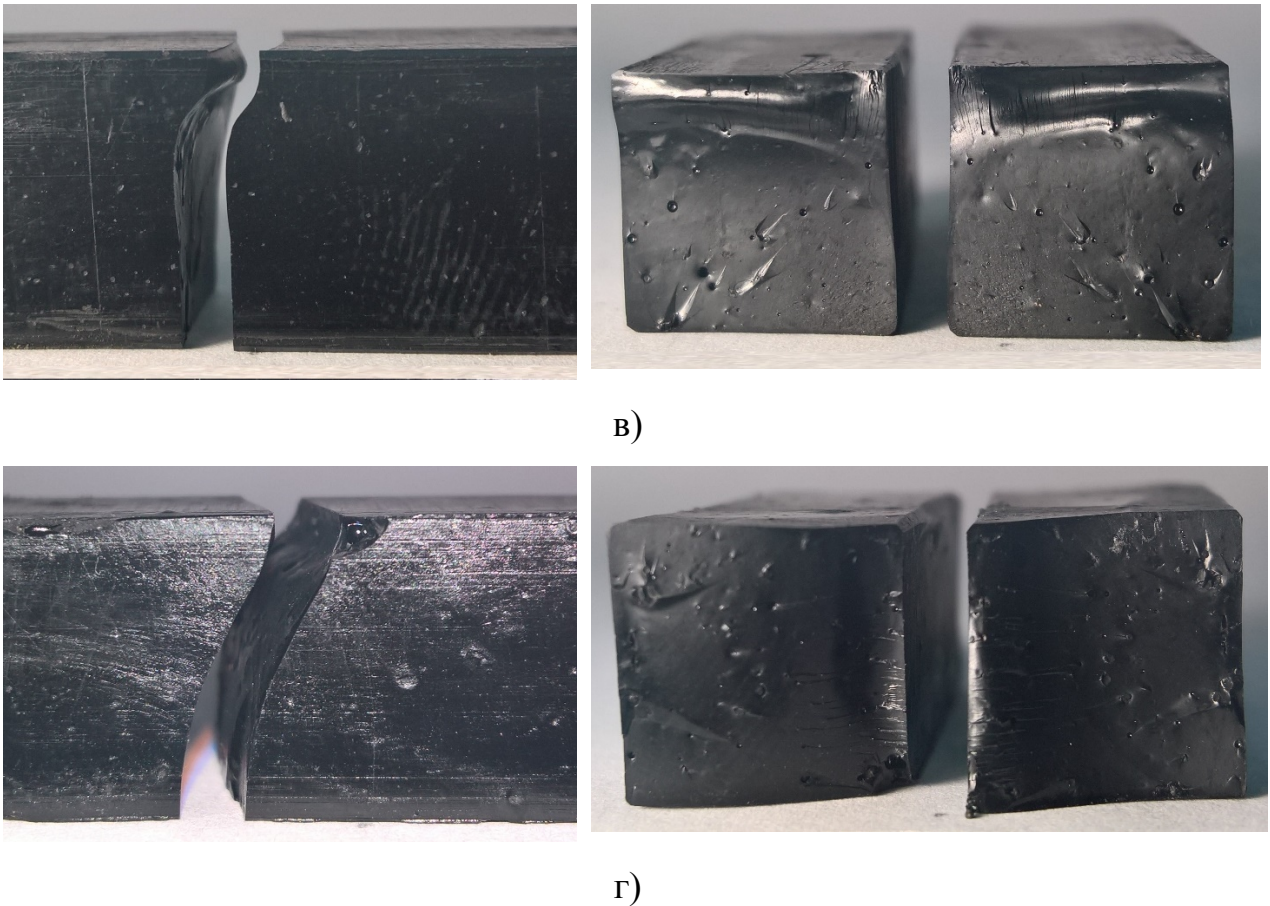


Рис. 4.16. Світлини макроруйнування зразків, наповнених частками нанодисперсної сажі (мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного зв'язувача): а)  $q = 1,00$  мас.ч., б)  $q = 5,00$  мас.ч., в)  $q = 15,00$  мас.ч., г)  $q = 25,00$  мас.ч.

Формування КМ з наповнювачем у кількості  $q = 15,00 \dots 25,00$  мас.ч. (рис. 4.10 г, д) призводить до крихкого руйнування. Поверхня зламу таких матеріалів характеризується переважно однорідністю. Також слід зазначити присутність вкраплень повітряних сфер в матеріалі, які збільшуються в кількісному співвідношенні з підвищенням вмісту наповнювача в епоксидному зв'язувачі. У той же час, аналіз поверхні зламу КМ після УЗО (рис. 4.16, в, г) дозволяє констатувати, що структура отриманих композитів за такого ж вмісту добавки несуттєво відрізняється від описаних вище (рис. 4.10, е, ж) поверхонь руйнування ПКМ. Слід зауважити, що відмінністю їхньої поверхні зламу є менш виражена присутність повітряних вкраплень, а також виражених характерних тріщин (рис. 4.16, г), які знаходяться на гладкій і дзеркальній поверхні випробуваних матеріалів.



Отже, результати досліджень показали ефективність введення НДС з наступною УЗО до введення твердника з метою отримання матеріалів з поліпшеними механічними властивостями. Такий ефект залежить не тільки від дозування, але і від технологічних параметрів, які слід враховувати при розробці гетерогенних полімерних матеріалів. Доведено поліпшення фізико-механічних властивостей композитів, сформованих за допомогою ультразвукового гідродинамічного суміщення інгредієнтів, що пов'язано з механо-хімічною активацією системи «полімерний зв'язувач – наповнювач».

#### **4.4. Теплофізичні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитів**

Додатково у роботі досліджували температуру склування та усадку при зшиванні розроблених КМ, модифікованих нанодисперсною сажею (НС). При цьому вміст наповнювача змінювали в межах  $q = 1,00 \dots 25,00$  мас.ч.

Експериментально встановлено (рис. 4.17), що при введенні у зв'язувач нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1,00 \dots 5,00$  мас.ч. температура склування КМ істотно зменшується. Складаючи при цьому  $T_c = 318 \dots 320$  К, що на 2...3 % менше, ніж у матриці ( $T_c = 327$  К). Подальше збільшення вмісту добавки до  $q = 15,00$  мас.ч. приводить до зростання  $T_c$  до 328 К, що є найбільшим значенням, отриманим в процесі експерименту серед усіх випробовуваних зразків.

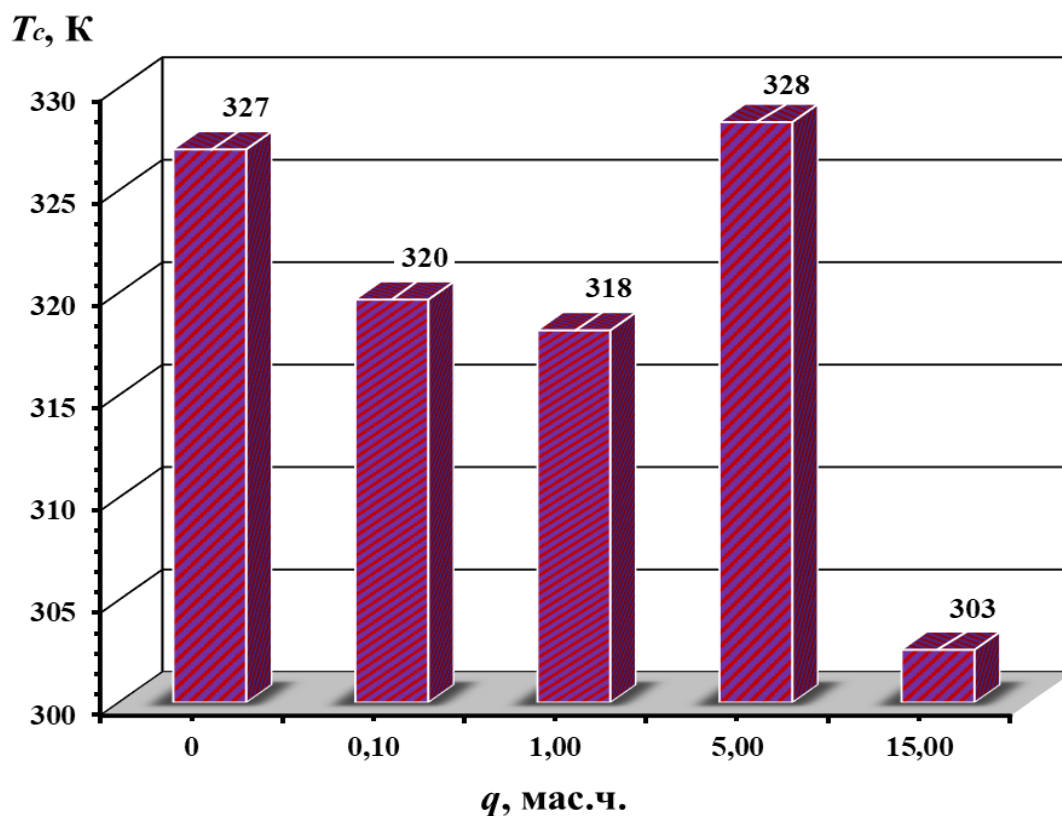


Рис. 4.17. Температура склування ( $T_c$ , К) КМ, наповнених нанодисперсною сажею

У той же час, слід зазначити (рис. 4.17), що така температура склування несуттєво збільшується щодо матриці ( $T_c = 327$  К), що свідчить про незначний вплив добавки на показник  $T_c$ . Подальше збільшення кількості наповнювача в КМ ( $q = 25,00$  мас.ч.) призвело до суттєвого зменшення температури склування до  $T_c = 302,6$  К, що на  $\Delta T_c = 7,5$  % менше значення, характерного для матриці. Виходячи з отриманих даних можна зробити висновок, що збільшення вмісту часток призводить до зменшення  $T_c$  епоксидних КМ за винятком матеріалів, наповнених наночастками у кількості  $q = 15,00$  мас.ч.

Паралельно досліджували усадку КМ залежно від вмісту наповнювача НС. Як видно на рис. 4.18 даний показник для КМ істотно знижується зі збільшенням вмісту добавки.

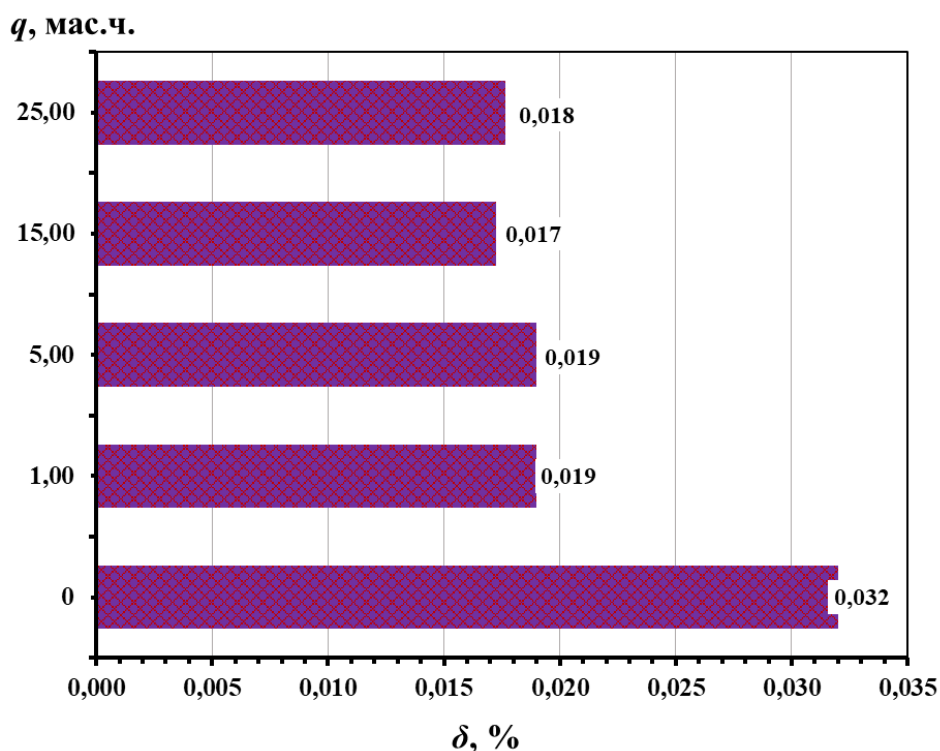


Рис. 4.18. Усадка ( $\delta$ , %) КМ, наповнених нанодисперсною сажею

Встановлено, що введення нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1,00$  мас.ч. забезпечує зниження  $\delta$  КМ від  $\delta = 0,032$  % (для вихідної матриці) до  $0,019$  %. Показано, що подальше збільшення вмісту наповнювача в епоксидному зв'язувачі ( $q = 5,00$  ма с.ч.) не впливає на параметри усадки КМ. Варто зазначити, що підвищення вмісту НС до  $q = 15,00$  мас.ч. забезпечує зниження усадки КМ до  $\delta = 0,017$  %, що є найменшим показником серед випробовуваних матеріалів. Це, в свою чергу, узгоджується з описаними вище результатами температури склування, де композити з аналогічним вмістом наночастинок відзначаються максимальним значенням  $T_c$  (рис. 4.17,  $q = 15,00$  мас.ч.). Виходячи з цього можна опосередковано стверджувати, що введення наночастинок за оптимального вмісту забезпечує максимальне гелотворення композиції, що позначається на як механічних, так і теплофізичних властивостях сформованих композитів.

Надалі досліджували поведінку композитів під впливом теплового поля, аналізуючи ТКЛР матеріалів (табл. 4.4). За допомогою аналізу дилатометричних кривих (рис. 4.19) встановлено, що величина ТКЛР

композитів зі збільшенням температури зростає. Аналіз розрахункових даних в заздалегідь заданих температурних діапазонах, наведених в табл. 4.4, показує, що найменшим значенням ТКЛР в діапазоні температур  $T = (303...373) \pm 2$  К характеризуються матеріали з кількістю наповнювача  $q = 5,00...15,00$  мас.ч.

Таблиця 4.4

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

№	Вміст нанодисперсної сажі, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, K^{-1}$			
		Температурні діапазони випробувань, $\Delta T$ , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
2	1,00 мас.ч.	3,43	3,95	8,36	10,12
3	5,00 мас.ч.	3,27	3,78	5,68	10,12
4	15,00 мас.ч.	2,01	2,24	5,29	10,02
5	25,00 мас.ч.	2,70	3,47	5,83	10,04

При цьому значення ТКЛР коливається в межах  $\alpha = (2,24...3,47) \times 10^{-5} K^{-1}$ . Слід зазначити, що при вищих температурах в області лінійного розширення  $\Delta T = (423...473) \pm 2$ К зразки з вищеописаним вмістом часток ( $q = 15,00 \dots 25,00$  мас.ч.) також мають найменші показники ТКЛР –  $\alpha = (5,29...5,83) \times 10^{-5} K^{-1}$  й  $\alpha = (10,02...10,04) \times 10^{-5} K^{-1}$  відповідно.

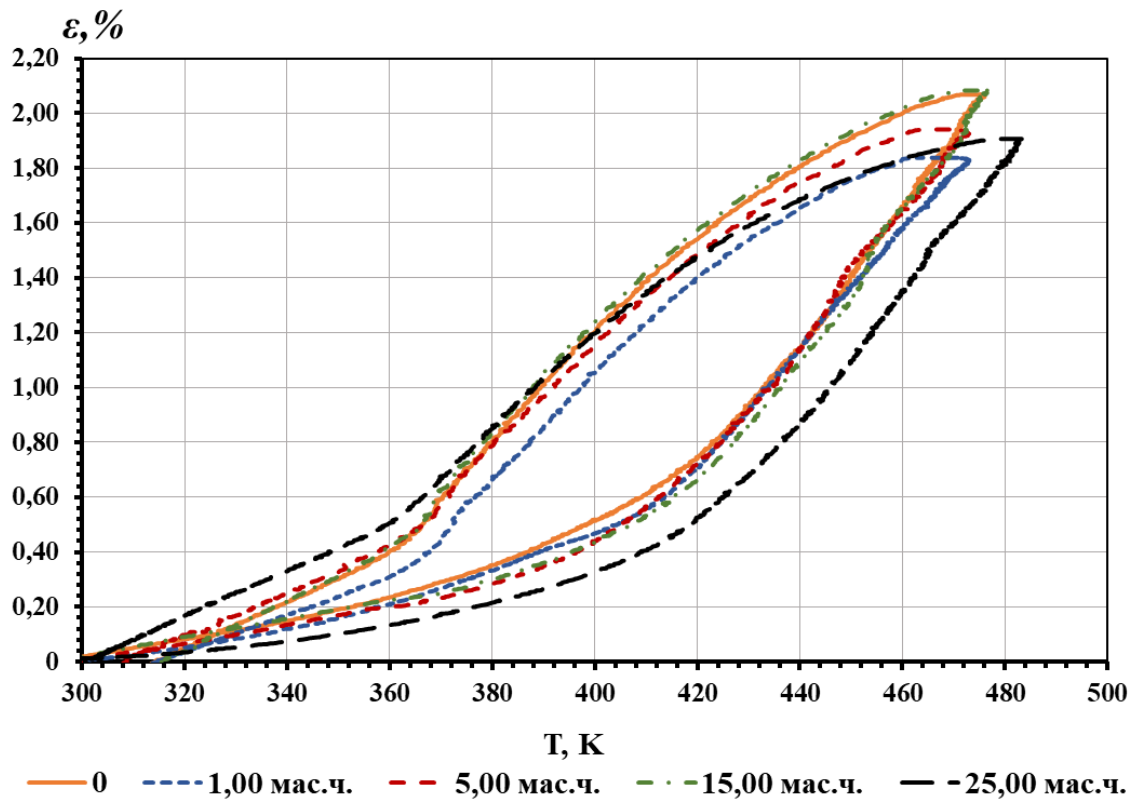


Рис. 4.19. Дилатометричні криві епоксидної матриці та КМ с різним вмістом нанодисперсної сажі,  $q$ , мас.ч.

Виходячи з отриманих експериментальних даних також слід звернути увагу на КМ, які наповнені сажею в кількості  $q = 5,00$  мас.ч. Вони характеризуються показниками ТКЛР, що незначно відрізняються від найменших значень, характерних для вищеописаних композитів. Встановлено, що при введенні НС в кількості  $q = 5,00$  мас.ч. (табл. 4.4) дані матеріали в діапазоні температур  $T = (303...373) \pm 2$  К характеризуються наступними показниками ТКЛР –  $\alpha = (3,27...3,78) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , в той час як при підвищених температурах в області лінійного розширення  $T = (423...473) \pm 2$  К їх результати коливаються в межах  $\alpha = (5,68...10,12) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Аналізуючи отримані результати варто зазначити, що ТКЛР наповнених НС композитів в межах  $q = 5,00...25,00$  мас.ч. в заданих температурних діапазонах ( $T = 303...423$  К) значно є меншими матричних значень (результати відрізняються на  $\Delta\alpha = 48...68\%$  та  $\Delta\alpha = 41...46\%$  відповідно). Разом з тим зазначимо, що при температурі  $T = 473$  К аналогічні

КМ демонструють незначні зміни ТКЛР порівняно з контрольними зразками ( $\Delta\alpha = 0,86...0,98\%$ ). Тобто, це дозволяє зробити висновок про те, що введення НС в діапазоні  $q = 5,00...25,00$  мас.ч. приводить до значного ущільнення просторової сітки епоксидного зв'язувача за рахунок рівномірно розподілених у її об'ємі наночасток. У результаті цього відбувається обмеження рухливості ланцюгів полімеру, що приводить до зменшення ТКЛР і забезпечує стійкість розроблених матеріалів або захисних покриттів до лінійних та об'ємних деформацій в діапазоні температур від  $T = 303$  до  $T = 423$  К. При цьому, варто зазначити, що результати дослідження сажонаповнених ПКМ за різного вімсту добавки добре узгоджуються в різних діапазонах температурного впливу, оскільки найменші значення ТКЛР корелюють з даними температури склування і усадки.

З метою підтвердження описаних вище результатів дослідження на наступному етапі проводили якісну оцінку дериватограм композитів на основі результатів термогравиметричного (ТГА) і диференціально-термічного (ДТА) аналізу (рис. 4.20). Експериментально встановлено (рис. 4.20, табл. 4.5), що початок деструкції для КМ, наповнених нанодисперсною сажею, виявлено в температурній області від  $T_0 = 610$  до  $T_0 = 630$  К. Слід зауважити, що найменшою температурою втрати маси ( $T_0 = 600$  К) характеризується епоксидна матриця. Це опосередковано свідчить про те, що наночастки добавки уповільнюють термічну деструкцію. Також згідно з отриманими даними аналогічну тенденцію спостерігали при завершенні деструкції для досліджуваних КМ. Доведено, що у наповнених частками НС матеріалів, відбувається помітне збільшення параметрів кінцевої температури втрати маси, значення якої знаходяться в діапазоні від  $T_k = 740$  до  $T_k = 774$  К з тенденцією до зменшення даних показників в бік збільшення кількості добавки. Відзначимо, що максимальним показником ( $T_k = 773,5$  К) характеризується КМ з кількістю введеного наповнювача –  $q = 5,00$  мас.ч. Разом з тим, слід констатувати, що протилежну тенденцію спостерігали при аналізі відносної втрати маси для досліджуваних КМ. Як

видно з табл. 4.5, показники  $\varepsilon_m$  зразків, наповнених наночастками сажі в кількості  $q = 5,00 \dots 25,00$  мас.ч. зі збільшенням вмісту добавки помітно зменшуються і складають  $\varepsilon_m = 53,3 \dots 65,3$  %, в той час як показник втрати маси для вихідної матриці становить  $\varepsilon_m = 73,3$  %.

Таблиця 4.5

## Термостійкість КМ, наповнених нанодисперсною сажею

Вміст НС, $q$ , мас.ч.	$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_k$ , К	$\varepsilon_m$ , %
Матриця	600,1	619,3	626,4	645,8	734,0	73,3
1,00	609,7	626,5	639,6	652,2	759	74,7
5,00	631,0	636,4	644,6	657,7	773,5	65,3
15,00	615,6	630,2	639,5	654,8	748,4	62,3
25,00	629,3	638,9	647,8	665,3	739,5	53,3

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);  $\varepsilon_m$  – відносна втрата маси.

Відзначимо, що максимальне значення температури початку деструкції ( $T_0$ ), яке є визначальним параметром, що обмежує експлуатацію розроблених КМ, порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600,1$  К), є КМ з кількістю наповнювача –  $q = 5,00$  мас.ч і показником  $T_0 = 631,0$  К. Як видно з результатів, різниця між мінімальним і максимальним значенням становить  $\Delta T_0 = 30,9$  К, що свідчить про істотний позитивний вплив наповнювача на збільшення початкової температури деструкції.

Аналогічно до попереднього етапу досліджень проводили аналіз кривої ДТА, що дозволяє визначити початкову температуру екзофекту (рис. 4.20, крива 2, табл. 4.6). Встановлено, що  $T_n$  для даних матеріалів коливається в межах –  $T_n = 485,2 \dots 523,5$  К. При цьому максимальним значенням  $T_n = 523,5$  К характеризується КМ із вмістом часток у кількості  $q = 1,00$  мас.ч., що зауважимо на  $\Delta T_n = 74,6$  К є меншим значень, характерних для вихідної матриці ( $T_n = 598,1$  К). Введення нанодисперсної сажі у

кількості  $q = 5,00...25,00$  мас.ч. призводить до істотного зниження параметрів початкової температури екзо ефектів до  $T_n = 488,0$  і  $489,3$  К відповідно.

Таблиця 4.6

## Температурні інтервали екзо ефектів композитів згідно ДТА

Вміст НС, $q$ , мас.ч.	Температурні інтервали екзо ефектів				Максимальне значення екзо ефектів, $T_{max}$ , К
	$T_n$ , К	$T_k$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	
Матриця	598,1	683,7	85,6	1,75	618,3
1,00	523,5	687,7	164,2	2,86	536,2
5,00	488,0	687,9	199,9	2,49	559,2
15,00	485,2	716,0	230,8	2,44	557,0
25,00	489,3	685,8	196,5	3,40	559,4

Примітка:  $T_n$  – початкова температура екзо ефекту;  $T_k$  – кінцева температура екзо ефекту;  $\Delta T_1$  – температурний інтервал екзо ефекту;  $\Delta T_2$  – різниця температур між зразком, в якому відбуваються, і еталоном, в якому перетворень немає.

У даному випадку можна зробити висновок, що кількість добавки практично не впливає на початкову температуру екзо ефекту. Як видно з результатів, різниця між мінімальним (показник для КМ, що містить частки у кількості  $q = 5,00...25,00$  мас.ч.) і максимальним значенням (показник для матриці) становить  $\Delta T_n = 112,9$  К, що свідчить про значний негативний вплив наповнювача на термостабільність даних матеріалів в умовах впливу теплового поля. Це, в свою чергу, обумовлено слабкою стійкістю фізико-хімічних зв'язків в КМ, ймовірно, викликані перенасиченістю композицій добавкою, що призводить до погіршення властивостей ПКМ в умовах впливу теплового поля.

Разом з тим доцільно відзначити (табл. 4.6), що характеристичні високотемпературні максимуми КМ (екзо ефектів) щодо матриці



( $\Delta T_{max} = 618,3$  К) зміщені у область менших температур. При цьому максимальним значенням температури піку екзоэффекту характеризуються матеріали з НС у кількості  $q = 5,00...25,00$  мас.ч. ( $T_{max} = 557,0...559,4$  К). Це добре узгоджується з раніше отриманими результатами стосовно початкової температури екзоэффектів і підтверджує вищеописане припущення про незначний вплив кількості добавки на термостійкість КМ.

Слід зазначити, що відсутність узгодженості динаміки показників, отриманих на основі аналізу кривих ДТА і ТГА, а також попередньо наведених результатів дослідження теплофізичних властивостей (ТКЛР, усадка) дозволяє стверджувати наступне. Розроблені матеріали доцільно використовувати при експлуатації обладнання в температурному діапазоні  $\Delta T = 273...480$  К, оскільки початкова температура  $T_n$  і піки екзоэффектів  $T_{max}$  знаходяться в температурній області  $T = 485,2...559,4$  К. Це дозволяє стверджувати про структурні зміни у матеріалах і початок активного руйнування фізико-хімічних зв'язків в температурному діапазоні  $T = 609...631$  К, де встановлено втрату маси зразків, що призводить до погіршення не тільки теплофізичних, але й фізико-механічних властивостей матеріалів.

На наступному етапі, для повної характеристики стійкості модифікованих КМ до термоокиснювальної деструкції використовували метод ТГА. За допомогою нього досліджували вплив вмісту нанодисперсної сажі на енергію активації термодеструкції КМ. Згідно вищевикладеної методики розрахунку енергії активації (див. розділ 3, п. 3.5) та за допомогою аналізу кривої – ТГ визначили температурні діапазони деструкції (табл. 4.7) КМ і зміну маси зразків (табл. 4.8). На основі отриманих даних розраховували значення подвійного логарифма зміни маси випробовуваних матеріалів (табл. 4.9).

Результати обробки дививатограм вихідної матриці та КМ, наповнених нанодисперсною сажею

T, К	Маса зразків, г				
	Вміст нанонаповнювача, q, мас.ч.				
	Матриця	1,00	5,00	15,00	25,00
573	0,352	0,31	0,33	0,29	0,33
583	0,353	0,31	0,33	0,29	0,32
593	0,351	0,30	0,33	0,29	0,32
603	0,349	0,30	0,32	0,29	0,32
613	0,344	0,30	0,32	0,28	0,31
623	0,337	0,29	0,31	0,27	0,30
633	0,327	0,28	0,29	0,26	0,29
643	0,310	0,26	0,28	0,24	0,28
653	0,290	0,23	0,25	0,22	0,26
663	0,273	0,20	0,23	0,21	0,24
673	0,261	0,18	0,22	0,19	0,22
683	0,249	0,16	0,20	0,17	0,21
693	0,237	0,13	0,19	0,16	0,19
703	0,225	0,11	0,17	0,14	0,17
713	0,213	0,10	0,15	0,12	0,15

Таблиця 4.8

Результати досліджень вихідної матриці та КМ, наповнених НС

T, К	Зміна маси зразків (100-Δm), %				
	Вміст нанонаповнювача, q, мас.ч.				
	Матриця	1,00	5,00	15,00	25,00
573	-14,77	-2,33	-9,31	2,76	-8,62
583	-15,06	-3,00	-9,31	2,41	-8,28
593	-14,49	-1,33	-8,97	3,45	-7,24
603	-13,92	-0,67	-6,55	3,79	-6,55
613	-12,50	1,33	-5,17	6,21	-4,48
623	-10,51	4,00	-3,45	9,31	-1,38
633	-7,67	7,67	2,07	14,14	2,76
643	-2,84	12,00	8,62	19,66	8,28
653	2,84	22,00	17,59	26,21	14,83
663	7,67	33,33	23,45	32,07	20,34
673	11,08	41,67	28,28	38,62	26,55
683	14,49	48,00	33,10	45,17	32,07
693	17,90	55,67	38,97	48,97	38,28
703	21,31	62,33	45,17	56,21	44,48
713	24,72	66,33	51,72	62,07	50,34

На основі розрахунків втрати маси ( $\Delta m$ ) зразків при температурі  $T$  графічно будували пряму, у якій  $E$  розраховували шляхом визначення тангенса кута нахилу логарифмічної залежності  $\Delta m$  від зворотної температури  $T$ . Нижче наведені графіки логарифмічної залежності  $\Delta m$  від зворотної температури  $1000/T$  (рис. 4.20). На підставі отриманих результатів розраховано значення енергії активації досліджуваних композитів. Аналітичні результати розрахунків наведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.9

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків

$T, K$	$10^3/T, K$	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$				
		Вміст нанонаповнювача, $q$ , мас.ч.				
		Матриця	1,00	5,00	15,00	25,00
573	1,75	-	-	-	-3,58	-
583	1,72	-	-	-	-3,71	-
593	1,69	-	-	-	-3,35	-
603	1,66	-	-	-	-3,25	-
613	1,63	-	-4,31	-	-2,75	-
623	1,61	-	-3,20	-	-2,33	-
633	1,58	-	-2,53	-3,87	-1,88	-3,58
643	1,56	-	-2,06	-2,41	-1,52	-2,45
653	1,53	-3,55	-1,39	-1,64	-1,19	-1,83
663	1,51	-2,53	-0,90	-1,32	-0,95	-1,48
673	1,49	-2,14	-0,62	-1,10	-0,72	-1,18
683	1,46	-1,85	-0,42	-0,91	-0,51	-0,95
693	1,44	-1,62	-0,21	-0,71	-0,40	-0,73
703	1,42	-1,43	-0,02	-0,51	-0,19	-0,53
713	1,40	-1,26	0,08	-0,32	-0,03	-0,36

Таблиця 4.10

Результати графічного визначення енергії активації  $E$  при термоокиснювальній деструкції КМ з нанодисперсною сажею

$q$ , мас.ч.	$x_H$	$x_K$	$x_i$	$y_H$	$y_K$	$y_i$	$tq(\varphi)$	$E$ , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,5
1,00	1,631	1,403	0,228	0,583	-3,608	4,190	18,378	152,8
5,00	1,580	1,403	0,177	0,583	-2,974	2,991	16,901	140,5
15,00	1,745	1,403	0,342	0,140	-3,932	4,073	11,908	99,0
25,00	1,580	1,403	0,177	-0,072	-2,947	2,875	16,243	135,0

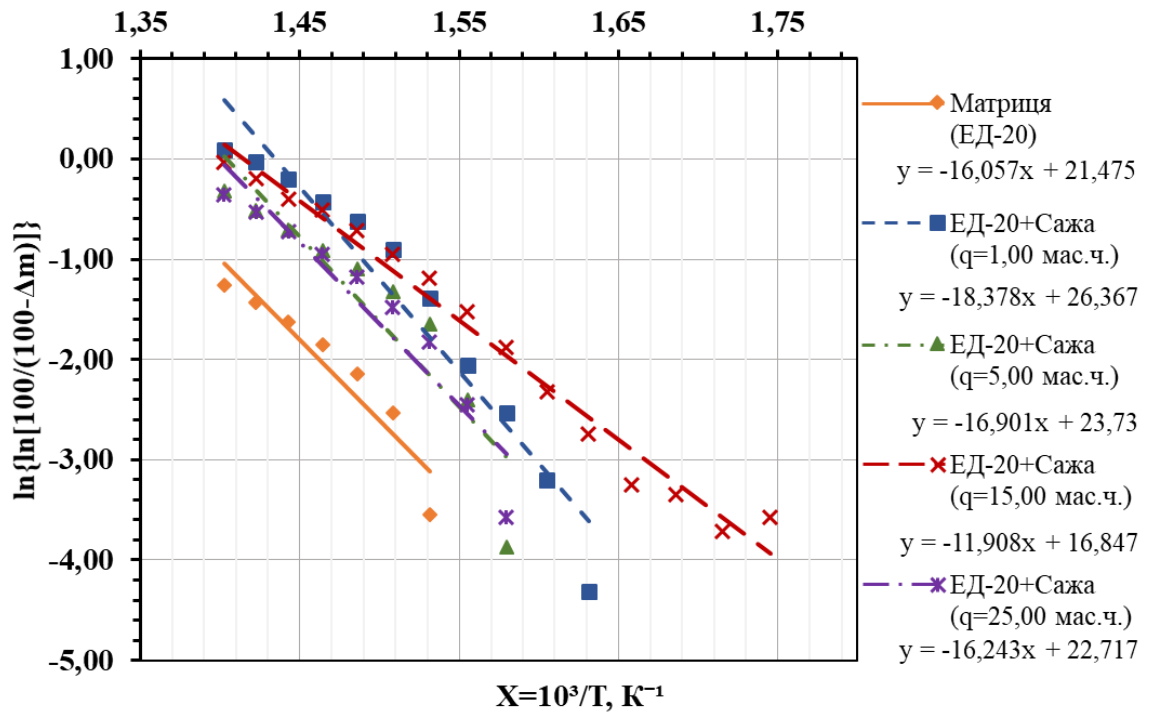


Рис. 4.20. Логарифмічна залежність  $\Delta t$  від зворотної температури  $10^3/T, K^{-1}$  при термічній деструкції КМ з нанодисперсною сажею

Як видно з розрахунків (табл. 4.10) введення нанодисперсної сажі у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. значно збільшує показники енергії активації порівняно з матрицею ( $E = 133,5 \pm 0,2$  кДж/моль) до  $E = 152,8 \pm 0,2$  кДж/моль. Подальше збільшення вмісту добавки ( $q = 5,00$  мас.ч.) навпроти знижує показники до  $E = 140,5 \pm 0,2$  кДж/моль, які, зауважимо, також є вищими показників вихідної матриці. Введення наносажі у кількості  $q = 15,00 \dots 25,00$  мас.ч. призводить до монотонного зниження показників енергії активації, значення яких становить  $E = (99,0 \dots 135,0) \pm 0,2$  кДж/моль, що узгоджується з динамікою отриманих результатів в температурних інтервалах екзоєфектів.

Отже, у роботі встановлено, що введення у епоксидний олігомер як наповнювача наночастинок сажі за вмісту  $q = 1 \dots 5$  мас.ч. забезпечує формування композитів з поліпшеними у комплексі теплофізичними властивостями, що можна пояснити рівномірним розподілом добавки в об'ємі полімерного зв'язувача за рахунок інтенсивної взаємодії активних

центрів на поверхні часток і функціональних груп олігомеру. У свою чергу це максимально уповільнює молекулярну рухливість макромолекул і сегментів зв'язувача, зменшуючи швидкість процесу термоокиснювальної деструкції КМ.

#### **4.5. Електрофізичні властивості наповнених нанодисперсною сажею епоксидних композитних матеріалів**

Полімерні КМ є предметом інтенсивних випробувань впродовж останніх десятиліть. Актуальними є дослідження електрофізичних властивостей новітніх матеріалів. Традиційно, полімери вважають електрично ізоляційними матеріалами через низьку концентрацію вільних носіїв заряду. Однак, електричні характеристики полімерів можуть бути поліпшені шляхом введення у епоксидний зв'язувач електропровідних наповнювачів. Отримані таким чином електропровідні полімерні композити поєднують з одного боку поліпшені механічні властивості та з іншого боку – наперед задані електричні чи, навпаки, діелектричні характеристики [282].

У результаті проведених досліджень були отримані наступні дані. На рис. 4.21 показано, що зі збільшенням частоти електричного струму, як у матриці (ЕД-20), так і в композитах на її основі з різним вмістом нанодисперсної сажі простежується практично лінійний характер підвищення електропровідності.

З рис. 4.21 видно, що характер частоти електричного струму  $i$ , в меншій мірі, кількість введеного наповнювача суттєво впливає на електрофізичні властивості матеріалів. Дослідження показують, що за частоти 100 Гц провідність епоксидного олігомеру становить  $3,0 \times 10^{-9}$  См/см [283] та  $1,0 \times 10^{-10}$  См/см [284]. У нашому випадку провідність епоксидного олігомеру за частоти 100 Гц становить  $1,1 \times 10^{-9}$  См/см. Слід зауважити, що при введенні в епоксидний зв'язувач мінімального вмісту (за вибраних умов дослідження) нанодисперсної сажі ( $q = 1,00$  мас.ч.) простежується відносно матриці незначне зростання електропровідності КМ до  $\sigma = 2,16 \times 10^{-9}$  См/см.

Подальше збільшення кількості НС до  $q = 5,00$  мас.ч. також приводить до мінімального підвищення даного параметру, який становить  $\sigma = 3,60 \times 10^{-9}$  См/см.

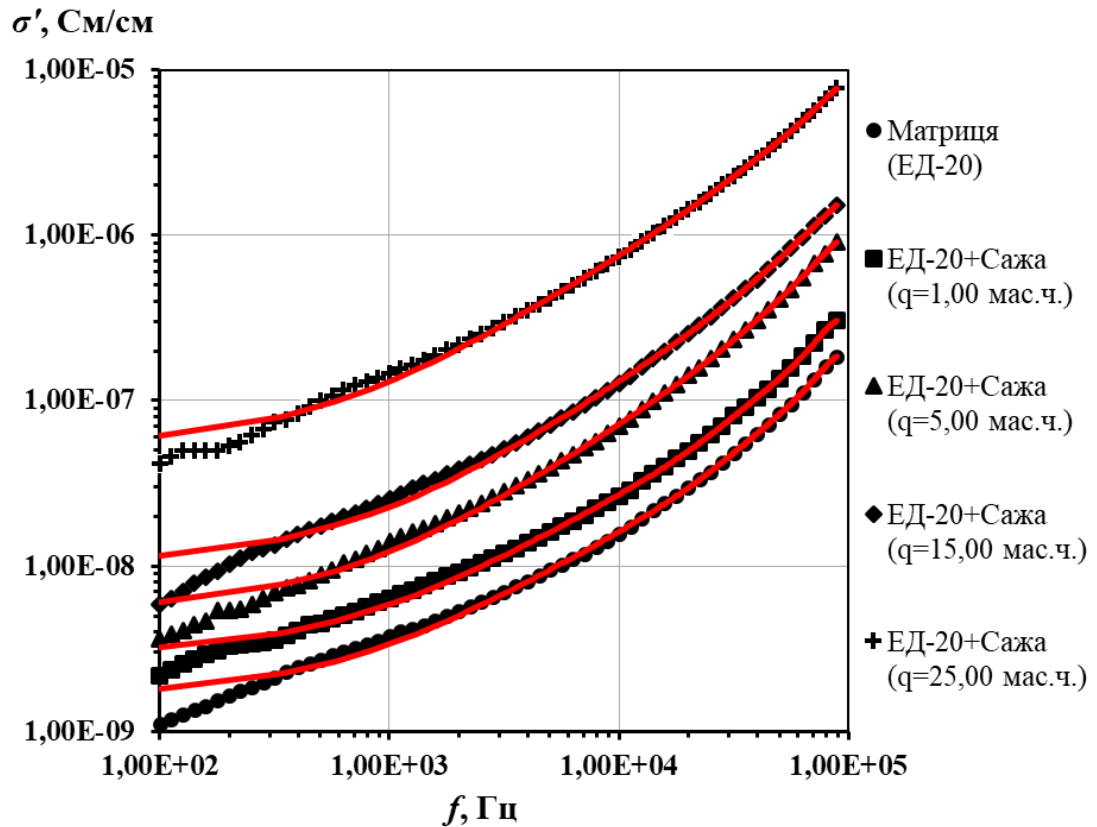


Рис. 4.21. Частотні залежності електропровідності при змінному струмі для систем на основі епоксидної матриці, яка містить НС. Суцільна лінія – модель Йонсчера (рівн. 4.1).

Аналогічну тенденцію спостерігали при введенні НС в КМ у кількості  $q = 15,00 \dots 25,00$  мас.ч. (рис. 4.21), де значних змін величини електропровідності, більше одного-двох порядків, за частоти 100 Гц також не спостерігали (вона становить від  $5,8 \times 10^{-9}$  до  $4,2 \times 10^{-8}$  См/см). Отримані результати експериментальних досліджень за частот 50 і 100 кГц показали характерне підвищення провідності КМ. Слід зазначити, що провідність ПКМ з максимальним вмістом нанодисперсної сажі ( $q = 25,00$  мас.ч.) за мінімальної (100 Гц), середньої (1 кГц) і максимальної частоти (100 кГц) збільшується

всього на один-півтора порядки, що не зовсім узгоджується з результатами, наведеними у роботах [205, 285].

На рис. 4.21 видно, що зі збільшенням частоти електропровідність для всіх досліджуваних КМ зростає. У той же час на графіках не видно плато провідності, що дозволяє визначати електропровідність за постійним струмом ( $\sigma_{DC}$ ). Відсутність плато постійного струму, ймовірно, пояснюється міжфазовою поляризацією (поляризацією Максвелла-Вагнера-Сіларса (МВС)), що викликається накопиченням насипного заряду на межі СВ-полімеру, що, зазвичай, відбувається в гетерогенних системах, які складаються з компонентів, котрі мають різну провідність [286]. Поляризація МВС для гетерогенних нанонасичених полімерних систем спостерігається в частотному діапазоні від  $10^{-3}$  до  $10^3$  Гц, що добре корелює з результатами, наведеними на рис. 4.21. Однак, латентне плато провідності постійного струму в системах з ефектом поляризації МВС може бути визначено за допомогою моделі Джоншера, як це було зроблено представниками Povilas et al для чистого епоксиду [283].

На низьких частотах носії заряду проходять велику відстань всередині композиту до зміни напрямку електричного поля. У цьому випадку середня відстань, яку проходять носії заряду на частотах, менших від критичної, більша, ніж довжина кореляції (розмір найбільшого кластера кінцевих розмірів). При високих частотах електропровідність реалізується шляхом стрибків носіїв заряду між локалізованими станами, тому спостерігається майже лінійне збільшення на графіку  $\sigma(\omega)$  [287]. Провідність змінного струму в невпорядкованих твердих тілах  $\sigma(\omega)$  проявляє універсальну поведінку та описується степеневим законом Йоншера [288]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n, \quad (4.1)$$

де  $\sigma_{DC}$  – електропровідність постійного струму (поведінка, незалежна від частоти),  $\omega$  – циклічна частота прикладеного електричного поля ( $\omega = 2\pi f$

),  $A$  – попередній показник,  $n$  – показник ступеня. Показник  $n$  характеризує ступінь взаємодії між носіями заряду та середовищем матриці.

Отримані частотні залежності електропровідності системи «епоксидна матриця – наносажа» (рис. 4.21) були промодельовані згідно рівн. (4.1). Розраховані параметри рівн. 4.1 наведені у табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Параметри моделі Йонсчера (рівн. (4.1))

Вміст НС, мас.ч.	$\sigma_{DC}$ , См/см	$A$ , См/см	$n$
0	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-14}$	1,33
1,00	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$	1,32
5,00	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	1,32
15,00	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-13}$	1,26
25,00	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	1,18

З табл. 4.12 та рис. 4.22 видно, що параметр міжфазової взаємодії  $n$  лінійно спадає зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Це свідчить про зниження ступені взаємодії між носіями заряду та матрицею, що є наслідком значної агрегації часток НС у більш щільні агрегати, площа взаємодії яких із епоксидним полімером набагато менша. Основний механізм провідності пов'язаний з дипольним рухом полімерних ланцюгів і просторовими зарядами, які локалізуються на межі поділу фаз між матрицею та електропровідними кластерами із НДС [288].

На рис. 4.22 наведена концентраційна залежність електропровідності при постійному струмі ( $\sigma_{DC}(\varphi)$ ) для досліджуваних систем «епоксидна матриця – наносажа». З рисунка видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі електропровідність експоненційно зростає, при цьому спостерігається перколяційний перехід, що свідчить про утворення частками наповнювача електропровідної сітки у полімерній матриці.

Перехід «діелектрик – провідник» частково описують перколяційною теорією, яку, зазвичай, використовують для встановлення відношення між мікроструктурою вибраних систем та їх фізичними властивостями [289, 290].



Згідно перколяційної теорії, у системах до порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою моделі Кіркпатріка [291]:  $\sigma^t(\varphi - \varphi_c)^t$ , де  $t$  – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури часток, що утворюють кластери та від їх взаємодії. Однак, модель Кіркпатріка дозволяє визначити електропровідність лише після порогу перколяції. Для розширення області застосування даної моделі, Ефрос та Шкловський запропонували використовувати не одне рівняння Кіркпатріка, а систему рівнянь типу [292]:

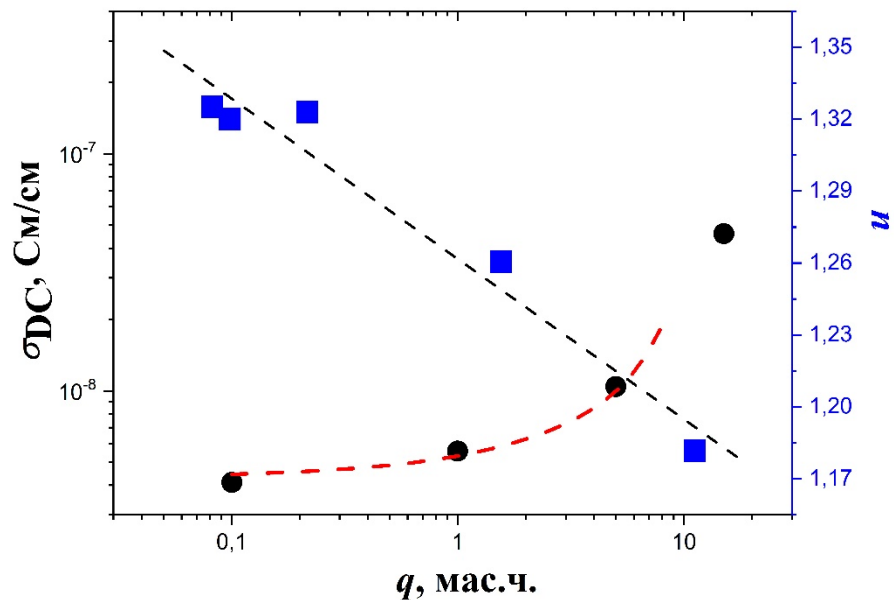


Рис. 4.22. Концентраційні залежності електропровідності при постійному струмі та параметра взаємодії для систем на основі епоксиду та НДС. Пунктирна червона лінія – перколяційна модель (рівн. (4.2)).

$$\sigma_{DC} = \begin{cases} \sigma_m(\varphi - \varphi_c)^t & \text{при } \varphi > \varphi_c \\ \sigma_f(\varphi_c - \varphi)^{-s} & \text{при } \varphi < \varphi_c \end{cases}, \quad (4.2)$$

де  $\sigma_{DC}$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_f$  – електропровідності композиту, матриці та наповнювача, відповідно,  $\varphi_c$  – поріг перколяції, тобто найменший вміст наповнювача, при якому утворюється неперервний кластер із часток;  $s$  – критичний індекс електропровідності, який характеризує кількість часток, які утворюють перколяційний кластер (для тривимірної системи теоретичне значення  $s \approx 0,73$  [293]). Дана система рівнянь є універсальною і дозволяє описувати електропровідність наповнених полімерних систем поблизу перколяційного переходу з високим ступенем точності [294, 295].

Провівши моделювання залежності  $\sigma_{DC}(\varphi)$  у рамках рівн. (4.2) було отримано наступні параметри:  $\varphi_c = 6,9$  мас.ч. (8 %), а  $s = 0,81$ . Отримане значення критичного індексу  $s$  є дуже близьким до теоретично розрахованого, що свідчить про утворення тривимірного перколяційного кластеру. Отримане значення  $\varphi_c$  є набагато меншим за значення, отримані Rebeque та ін. ( $\varphi_c = 29,3$  %) для системи «поліуретан – наносажа» [288] та Zhang та ін. ( $\varphi_c = 21$  %) для системи на основі епоксидної смоли та наносажі [204]. Проте, це значення  $\varphi_c$  виявилися більшим, ніж  $\varphi_c = 3$  %, отримане Choi та ін. для системи «нейлон – наносажа» [204] та  $\varphi_c = 2$  %, отримане Macutkevic та ін. для системи «епоксид – сажа» [296]. Таку розбіжність у значеннях показників порогу перколяції можна пояснити різною дисперсністю та агрегативною здатністю часток сажі різного розміру. Зокрема, за даними авторів роботи [288], які досліджували вплив розмірів сажі на властивості композитів на основі поліуретанів, частки різних розмірів утворюють різні структури у полімерній матриці. Частки наносажі мають тенденцію до злипання, утворюючи таким чином окремі острівці, розділені великими ізоляційними областями. Більші за розміром частки звичайної сажі краще диспергуються, утворюючи мережу провідних кластерів у композиті з меншою кількістю часток порівняно з наносажею. Така поведінка, головним чином, пов'язана з більш високою густиною часток звичайної сажі та їх розподілом за розмірами, структурою пор та характеристиками

функціоналізованої поверхні, яка впливає на дисперсність матриці та електропровідність нанокompatитів [297].

Виходячи з цього, на наступному етапі досліджували вплив вмісту нанодисперсної сажі у епоксидному олігомері на діелектричну проникність КМ (рис. 4.23).

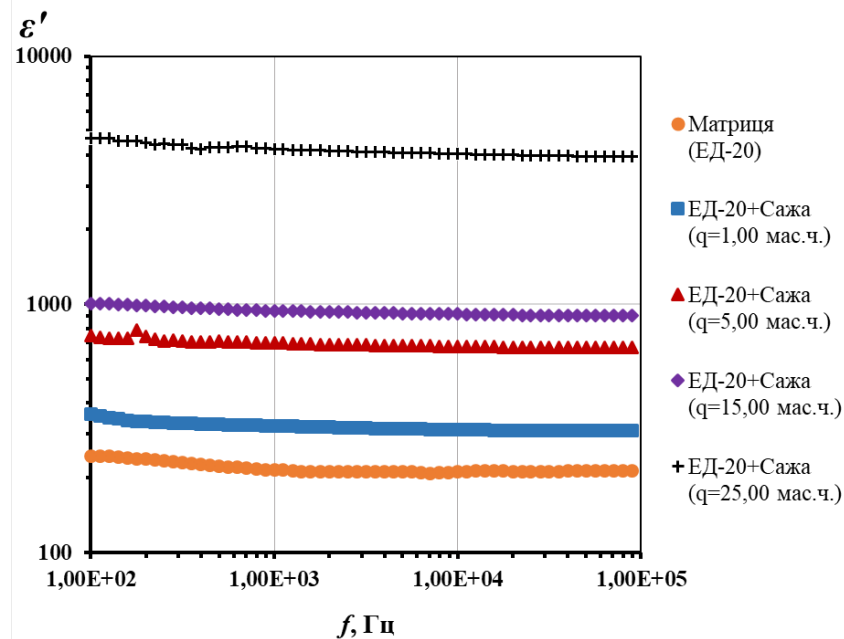


Рис. 4.23. Частотні залежності діелектричної проникності для КМ на основі епоксидної матриці, які містять НС

Як видно з рис. 4.23 дійсна частина діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) КМ на епоксидній основі практично постійна в широкому діапазоні частот. Такий ефект, ймовірно, пов'язаний із структурою часток НС, які мають вуглецеве ядро та оболонку із різних функціональних груп на поверхні, при цьому при структуроутворенні матеріалів створюється мінімальний градієнт діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем. У роботі доведено, що з введенням і підвищенням вмісту нанодобавки в епоксидний зв'язувач показники дійсної діелектричної проникності також збільшуються.

Для більш зручного аналізу на рис. 4.24 показано графік залежності дійсної частини діелектричної проникності від вмісту наносажі при частоті 1 кГц. Для кращої наочності та спрощення моделювання графік  $\epsilon'(\varphi)$  пронормований на значення діелектричної проникності полімерної матриці.

Графіки залежності  $\varepsilon'(\varphi)$  при інших частотах мають аналогічну тенденцію, тому у роботі не наводяться.

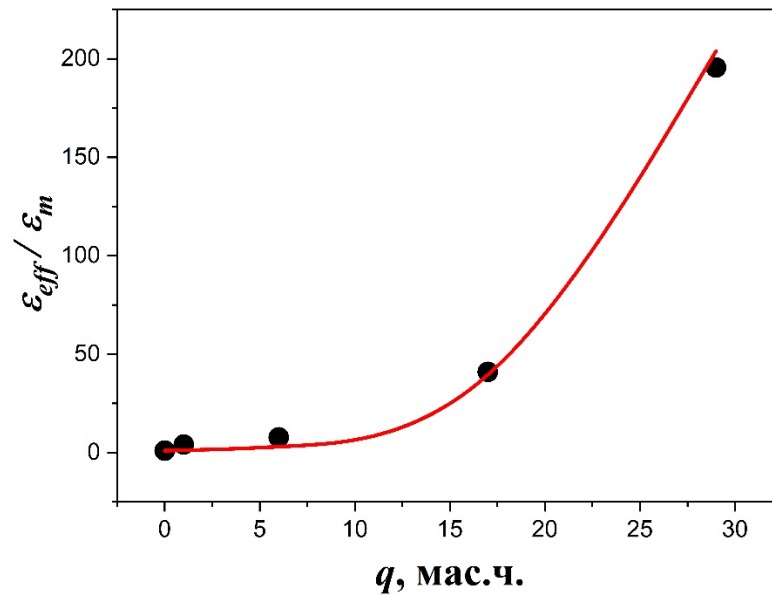


Рис. 4.24. Концентраційна залежність діелектричної проникності за частоти 1 кГц для КМ на основі епоксидної матриці та НС. Суцільна червона лінія – перколяційна модель (рівн. (4.3)).

На основі аналізу результатів, наведених на рис. 4.24, спостерігали різке зростання функції  $\varepsilon'(\varphi)$  зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Таке зростання пояснюється формуванням у полімерній матриці розгалуженого кластера із часток наносажі. Важливе значення у зростанні діелектричної проникності має Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)-поляризація [286], яка викликана мережею розгалужених електропровідних кластерів із часток сажі, які ще не утворили перколяційний кластер. До порогу перколяції, відстань між частками НС недостатня для перескоку зарядів або для їх тунелювання. При накладанні зовнішнього електричного поля на поверхнях сусідніх часток НС, які розділені непровідною полімерною матрицею, накопичуються протилежні за знаком заряди. При цьому по усьому об'єму нанопоповненої системи утворюється велика кількість маленьких конденсаторів, які роблять значний вклад у діелектричну проникність систем.

Згідно із скейлінговим підходом теорії критичної перколяції, концентраційна залежність діелектричної проникності системи до порогу перколяції описується за допомогою наступного рівняння [298]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left( \frac{\varphi_c}{\varphi_c - \varphi} \right)^q, \quad (4.3)$$

де  $\varepsilon_{eff}$  – діелектрична проникність нанокompозитної системи,  $\varepsilon_m$  – діелектрична проникність матриці,  $\varphi_c$  – поріг перколяції, критична концентрація, при якій наповнювач утворює неперервну сітку у полімерній матриці,  $q$  – критичний індекс діелектричної проникності, який, на основі експериментальних результатів, варіюється від 0,3 до 1,8 [299, 300].

З рівн. (4.3) видно, що використовуючи матрицю з більш високим значенням  $\varepsilon_m$  можна отримати КМ із високим  $\varepsilon_{eff}$ . Ще одним важливим висновком із рівн. (4.3) є те, що для отримання композиту із високим значенням  $\varepsilon_{eff}$  вміст наповнювача має бути дуже близьким до  $\varphi_c$ .

Провівши моделювання даних на рис. 4.24 за допомогою рівн. (4.3) було визначено, що  $\varphi_c = 22,7$  мас.ч., а  $q = 0,85$ . Значення критичного індексу  $q$  є близьким до теоретично розрахованого значення ( $q = 0,73$ ) для тривимірної системи. Значення порогу перколяції добре корелює зі значеннями  $\varphi_c$  для інших систем типу «полімер – вуглецевий наповнювач» [288].

Варто відмітити, що за вмісту наповнювача 25,00 мас.ч. отриманий матеріал характеризується високим значенням діелектричної проникності, яка у частотному інтервалі від 100 Гц до 100 кГц варіюється від 4680 до 4000, що становить близько 15 %. Такі значення  $\varepsilon_{eff}$  є вищими за значення, отримані для аналогічних систем. Наприклад, Масutkevic та ін. для системи «епоксид -сажа» отримали максимальне значення  $\varepsilon_{eff} = 100$  [301], Abdelaziz та ін. для системи «полікарбонат – наносажа» отримали  $\varepsilon_{eff} = 250$  [302], а Хu та ін. для системи «епоксидна смола – сажа» отримали  $\varepsilon_{eff} = 2300$  [207].

Отже, відносна частотна інваріантність діелектричної проникності та її високе значення дозволяє використовувати отримані системи як матеріали із високою діелектричною проникністю для конденсаторів та інших електротехнічних приладів.

На завершальному етапі експерименту проведено аналіз залежності тангенса кута діелектричних втрат композитів на основі ЕД - 20 від частоти електричного струму при різному вмісті нанодисперсної сажі (рис. 4.25). Відзначимо, що максимальні значення  $tg\delta$  у матриці, а також композитів у всьому досліджуваному діапазоні вмісту НС спостерігали в низькочастотній (ДВ) області, яка складає 100 Гц. У той же час, зі збільшенням частоти дані показники  $tg\delta(f)$  істотно знижуються і досягають мінімальних значень на дуже низьких частотах  $(1,12...2,51) \times 10^4$  Гц. Експериментально встановлено (рис. 4.25), що максимальні значення тангенса діелектричних втрат епоксидної матриці становлять  $tg\delta = 0,081$ . Як можна помітити (рис. 4.25, матриця ЕД-20) зі збільшенням частоти від  $f = 10^2$  до  $10^4$  Гц залежність величин  $tg\delta(f)$  монотонно знижуються, утворюючи область практично частотно незалежного плато, де мінімальні значення (за частоти  $2,51 \times 10^4$  Гц) складають  $tg\delta = 0,12$ . Разом з тим, вивчення впливу параметрів модифікації НС на тангенс кута діелектричних втрат епоксидного зв'язувача (рис. 4.25) свідчить про те, що введення наповнювача за вищеописаного вмісту приводить до дещо іншої динаміки зростання даних залежностей  $tg\delta(f)$ .

Введення наповнювача в кількості  $q = 1,00$  мас.ч. (рис. 4.25, крива 1,00 мас.ч.) викликає значне збільшення максимальних показників тангенса кута діелектричних втрат ( $tg\delta = 0,11$ ), що, зауважимо, на 33 % є більшим від вищеописаних значень, характерних для вихідної матриці. Відзначимо також саму криву залежності  $tg\delta(f)$ , яка на відміну від попередньої (рис. 4.25, крива 0% (ЕД-20)), має дві яскраво виражені області, перша з яких показує несуттєве зменшення  $tg\delta$  зі збільшенням частоти і подальшим різким перегином з тенденцією значного зниження лінійного характеру, а друга

також демонструє плато, де мінімальні значення (за частоти  $2,51 \times 10^4$  Гц) складають  $tg\delta = 0,014$ .

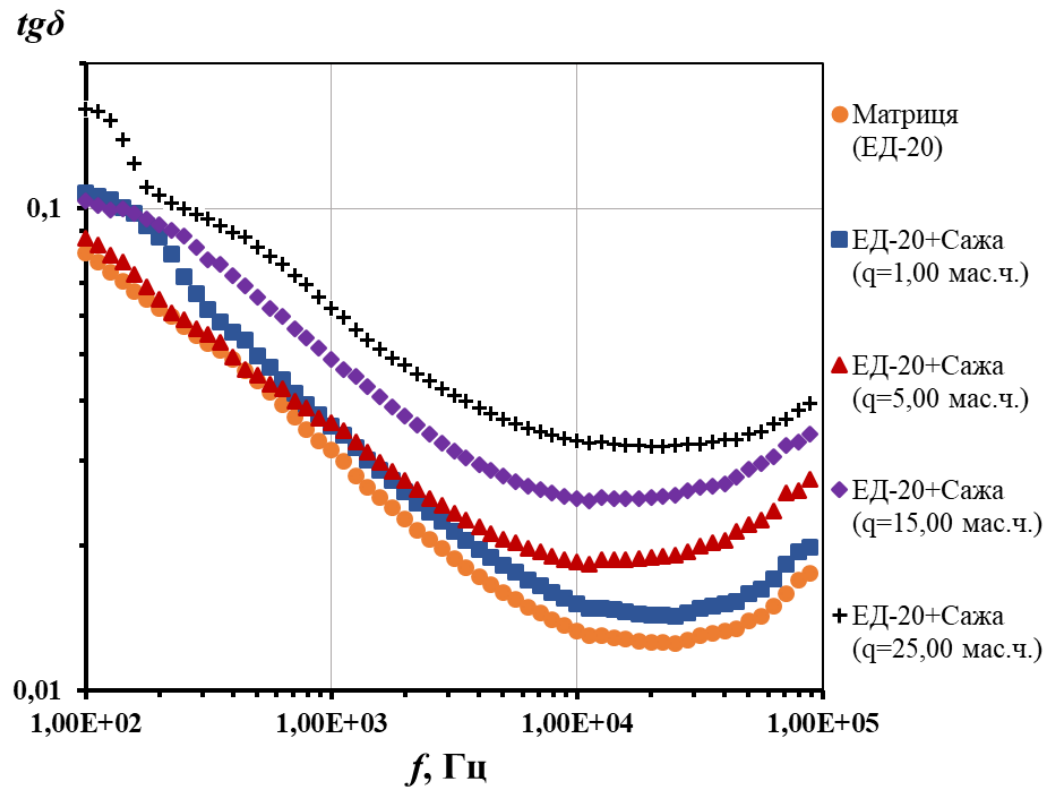


Рис. 4.25. Залежність тангенса кута діелектричних втрат композитів на основі ЕД - 20 від частоти електричного струму при різному вмісті нанодисперсної сажі

Подальше збільшення вмісту наповнювача до  $q = 5,00$  мас.ч. навпаки, приводить до несуттєвого збільшення максимальних ( $tg\delta = 0,087$ ) і мінімальних значень ( $tg\delta = 0,018$  за частоти  $1,12 \times 10^4$  Гц) тангенса діелектричних втрат. При подальшому введенні НС ( $q = 15,00...25,00$  мас.ч.) спостерігали подальше збільшення значень  $tg\delta$ , максимальні показники яких знаходяться в межах  $tg\delta = 0,10...0,16$ , при цьому варто особливо підкреслити, що величини тангенса кута діелектричних втрат (рис. 4.25, крива 1,00 і крива 15,00 мас.ч.) з урахуванням похибки експерименту – однакові. У той же час, мінімальні показники вищеписаних концентрацій складають  $tg\delta = 0,024...0,032$  за частоти  $(1,12...2,24) \times 10^4$  Гц відповідно. Слід виокремити характер кривих (рис. 4.25, крива 1,00 мас.ч., крива 15,00 мас.ч. і

крива 25,00 мас.ч.), остання з яких має вже три виражених області. Вважали, що така поведінка кривих в низькочастотних областях може бути пов'язана зі специфічною упаковкою часток наносажі в матриці і, як наслідок, виникненням просторових зарядів на блокуючих електродах, що і призводить до збільшення  $tg\delta$  на низьких частотах.

#### 4.6. Висновки до четвертого розділу

4.6.1. Доведено, що в'язкість обробленої ультразвуком епоксидної матриці несуттєво є нижчою від вихідного олігомеру (ЕД-20). У діапазоні підвищених температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К динамічна в'язкість обробленої ультразвуком смоли несуттєво зменшується від  $\eta = 1,25$  до  $\eta = 6,25$  мПа  $\times$  с. У той же час, при охолодженні епоксидного олігомеру різниця між обробленою ультразвуком і не обробленою смолою істотно зростає і в температурному діапазоні від  $T = 296$  до  $T = 316$  К становить  $\eta = 57,5 \dots 1462,5$  мПа  $\times$  с.

4.6.2. Встановлено, що при введенні в оброблену ультразвуком епоксидну смолу нанодисперсної сажі від  $q = 0,1$  до 15,0 мас.ч. в'язкість композицій монотонно збільшується. При цьому необхідно зазначити, що за мінімального вмісту введеного наповнювача (0,1 мас.ч.) у діапазоні підвищених температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К динамічна в'язкість композицій порівняно з олігомером істотно збільшується (на 9...15 %). У той же час в температурному діапазоні до фазового переходу (від  $T = 296$  до 316 К) збільшення в'язкості спостерігали в межах 7...10 %. Експериментально отримані результати для наповнених нанодисперсною сажею композицій у кількості  $q = 10,0$  мас.ч. показують, що їх в'язкість у діапазоні температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К збільшується на 92...794 %, а у діапазоні температур від  $T = 296$  до  $T = 316$  К збільшення даної характеристики становить 52...108 %. Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що вплив наповнювача на реологічні властивості



епоксидних композицій відбувається в більшій мірі після фазового переходу при високих температурах.

4.6.3. На основі отриманих даних рекомендовані температурні діапазони, при яких в'язкість досліджуваних композицій досягає прийнятних технологічних параметрів для ефективного просочення ниток, джгутів і тканин, а також для нанесення на робочі поверхні відновлюваних об'єктів. Такі значення в'язкості епоксидної смоли (ЕД + УЗО) і композиції (ЕД + УЗО + сажа ( $q = 0,1$  мас.ч.)) досягають в температурному діапазоні  $\Delta T = 321...361$  К, для композицій (ЕД + УЗО + сажа  $q = 1,0$  мас.ч.) за температур  $\Delta T = 326...361$  К і для композиції (ЕД + УЗО + сажа  $q = 5,0$  мас.ч.) при наступних значеннях температур –  $\Delta T = 331...361$  К. При цьому, сажонаповнені композиції з кількістю нанодобавки  $q = 10,0$  мас.ч. в умовах «просочувальних робіт» можуть застосовуватися за умови їх нагрівання до 361 К. Паралельно встановлено, що композиції котрі перевищують вище написані кількісні показники доданого наповнювача ( $q = 15,0$  мас.ч. і більше) є малоприматними до вищезазначених робіт.

4.6.4. У процесі оцінки кінетики гелеутворення сажонаповнених композицій встановлені залежності часу желатинізації складів композитів від вмісту нанодисперсної сажі. Найбільш вираженим впливом на затвердіння зв'язувача характеризуються композиції з наповнювачем у кількості  $q = 1,0...5,0$  мас.ч., де виявлений більш рівномірний характер залежності часу тверднення від процесу желатинізації. Зокрема, при температурі  $T = 23 \pm 2$  °С і вологості навколишнього середовища  $64 \pm 2$  % час живучості для композицій з нанодисперсною сажею у кількості  $q = 1,0$  мас.ч. становить  $47 \pm 1$  хв. У разі збільшення нанодобавки до вмісту  $q = 5,0$  мас.ч. час живучості скорочується і становить  $29 \pm 1$  хв.

4.6.5. Паралельно вивчено зміну температури саморозігріву епоксидного зв'язувача залежно від інтенсивності перебігу хімічних реакцій в об'ємі досліджених композицій. Найменший у процесі затвердіння екзотермічний ефект спостерігали в композиціях з кількістю введеної добавки  $q = 1,0$  мас.ч.

( $T = 296...302,1$  K) й 5,0 мас.ч. ( $T = 296...301,3$  K) відповідно. Це свідчить про те, що мінімальний екзотермічний ефект і більш рівномірний характер перебігу реакції затвердіння композицій повинен привести до утворення менш дефектної і напруженої структури у отриманих матеріалах. У цьому випадку з максимальною швидкістю відбуваються процеси релаксації при полімеризації композицій.

4.6.6. Встановлено, що введення наповнювача в кількості  $q = 1,0$  мас.ч призводить до незначного збільшення показників ударної в'язкості композитів, отриманих за допомогою першої ( $W' = 0,73$  Дж/м<sup>2</sup>) і другої методики ( $W'' = 0,50$  Дж/м<sup>2</sup>) випробувань. Проте варто відмітити, що дані результати з урахуванням похибки експерименту лише повторюють показники для не модифікованої матриці. Доведено, що енергія, яка витрачається на руйнування зразків з даним вмістом часток нанодисперсної сажі також відповідає показникам матриці і становить  $E = 0,69$  Дж. Показана кореляція результатів, отриманих за першою і другою методикою, що вказує на достовірність і надійність експерименту.

4.6.7. Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач часток наносажі за оптимального вмісту ( $q = 1,0$  мас.ч.) приводить до значного підвищення опору руйнуванню, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження зразків. Максимальне значення навантаження в момент першої стадії руйнування становить  $P' = 1,01$  кН, що на  $\Delta P' = 0,37$  кН є більшим порівняно з показниками для епоксидної матриці. Показана аналогічна тенденція і на другій стадії руйнування матеріалу, де пікове значення ( $P'' = 1,83$  кН) також є вищим матричного (на  $\Delta P'' = 0,35$  кН). Встановлено, що час поширення тріщин як на першій, так і на другій стадії їх поширення зменшується на  $\Delta \tau' = 0,019$  і  $\Delta \tau'' = 0,030$  мс відповідно. Паралельно для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації -  $l' = 0,32$  й  $l'' = 0,96$  мм, що в сукупності свідчить про збільшення крихкості даних композитів.

4.6.8. Експериментально встановлено, що введення добавки у вигляді нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1,0 \dots 5,0$  мас.ч. істотно збільшує теплостійкість щодо матриці ( $T = 341$  К) до  $T = 348 \dots 350$  К. Однак, це водночас призводить до погіршення показників руйнівних напружень при згинанні до  $\sigma_{32} = 13,6$  МПа, що у 3,5 разів є меншим, ніж показники ненаповнених контрольних зразків, й істотно знижуються показники модуля пружності від  $E = 2,4$  ГПа (для матриці) до  $E = 1,8$  ГПа відповідно. Такий характер погіршення фізико-механічних властивостей композиту вказує на превалювання в процесі формування зразків неефективної методики суміщення олігомера з наповнювачем.

4.6.9. Додатково було проведено аналогічні експерименти зі скоригованим технологічним регламентом виготовлення матеріалів, де у вигляді диспергатора використовували ультразвукову обробку (УЗО) з метою суміщення олігомеру ЕД-20 з нанодисперсною сажею до отримання однорідної суміші. Доведено, що введення за допомогою гідродинамічного суміщення в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1,0 \dots 5,0$  мас.ч. приводить до формування матеріалу з наступними властивостями: ударна в'язкість –  $W = 0,82 \dots 1,03$  Дж/см<sup>2</sup>, теплостійкість за Мартенсом –  $T = 355 \dots 358$  К, руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{32} = 58,6 \dots 75,1$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 1,5 \dots 2,1$  ГПа.

4.6.10. На основі експериментальних досліджень теплофізичних властивостей вивчено поведінку сажонаповнених композитів в умовах теплового впливу. Доведено, що при введенні в зв'язувач нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1,0 \dots 5,0$  мас.ч. температура склування отриманих матеріалів істотно зменшується, складаючи при цьому  $T_c = 318 \dots 320$  К, що на 2...3 % є меншим, ніж для матриці ( $T_c = 327$  К). Збільшення кількості наповнювача у зв'язувачі ( $q = 25,0$  мас.ч.) приводить до суттєвого зменшення температури склування, яка становить  $T_c = 303$  К.

4.6.11. Доведено, що найменшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (2,2...3,5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) у діапазоні температур  $\Delta T = (303...373) \pm 2 \text{ K}$  відзначаються матеріали з кількістю наповнювача  $q = 15,0...25,0 \text{ мас.ч.}$  Зразки з аналогічним вмістом наносажі характеризуються також найменшим ТКЛР в області більш високих температур, де їх показники становлять  $\alpha = (5,3...5,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  та  $\alpha = (10,2...10,4) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  відповідно.

4.6.12. На основі результатів термогравіметричного (ТГА) аналізу встановлено, що початок деструкції для композитів, наповнених нанодисперсною сажею, порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600 \text{ K}$ ), виявлено в температурній області від  $T_0 = 609$  до  $T_0 = 631 \text{ K}$ . Це опосередковано свідчить про те, що наночастки уповільнюють термічну деструкцію, а також вказує на суттєві структурні перетворення у модифікованих матеріалах при їх полімеризації. Максимальним значенням температури початку деструкції ( $T_0 = 631 \text{ K}$ ) відзначається композит з кількістю введеного наповнювача –  $q = 5,0 \text{ мас.ч.}$ , що на  $\Delta T_0 = 31 \text{ K}$  є більшим від аналогічного значення, характерного для матриці.

4.6.13. Доведено, що у наповнених частками сажі композитів відбувається помітне збільшення кінцевої температури втрати маси, значення якої знаходяться в діапазоні від  $T_k = 739$  до  $T_k = 773 \text{ K}$ , з тенденцією до зменшення даного показника в бік збільшення кількості добавки. Додатково показано, що результати дослідження  $\varepsilon_m$  зразків, модифікованих наночастками сажі у кількості  $q = 5,0...25,0 \text{ мас.ч.}$  зі збільшенням вмісту добавки помітно зменшуються і складають  $\varepsilon_m = 53,3...65,3 \%$ , в той час як аналогічні значення для матриці становлять  $\varepsilon_m = 73,3 \%$ .

4.6.14. У діапазоні температур  $\Delta T = 591...683 \text{ K}$  за допомогою ДТА досліджені екзотермічні ефекти у розроблених і наповнених нанодисперсною сажею композитах під впливом теплового поля. Встановлено, що початкова температура екзоефекту  $T_n$  для розроблених матеріалів коливається в межах  $T_n = 485...523 \text{ K}$ . Різниця між мінімальним (для композитів із вмістом часток у кількості  $q = 5,0...25,0 \text{ мас.ч.}$ ) і максимальним значенням (показник

матриці) становить  $\Delta T_n = 113 \text{ K}$ , що свідчить про значний негативний вплив наповнювача на термостабільність матеріалів в умовах впливу теплового поля. Крім того, показано, що розташування характеристичних високотемпературних максимумів (екзоєфектів) щодо матриці ( $\Delta T_{\max} = 618 \text{ K}$ ) також зміщено по осі абсцис в область менших температур. При цьому максимальним значенням температури піку екзоєфекту характеризуються матеріали з наночастками сажі в кількості  $q = 5,0 \dots 25,0 \text{ мас.ч.}$  ( $T_{\max} = 557 \dots 559 \text{ K}$ ).

4.6.15. Визначено, що збільшення кількості нанодисперсної сажі в епоксидному зв'язувачі призводить до монотонного погіршення значень енергії активації. Максимальними показниками даної величини характеризуються зразки з введеною добавкою у кількості  $q = 1,0 \dots 5,0 \text{ мас.ч.}$ , значення яких складають  $E = (140,5 \dots 152,8) \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$ . Отримані результати можна пояснити більш рівномірним розподілом наночасток в об'ємі матриці і, як наслідок, активною взаємодією між ними і активними групами олігомеру при структуроутворенні матеріалів.

4.6.16. Встановлено, що частота електричного поля та кількість наповнювача суттєво впливають на електричні властивості досліджуваних систем. Електропровідність композитів, які містять  $q = 25,0 \text{ мас.ч.}$  наносажі, забезпечує порівняно з матрицею приріст на  $1,0 \dots 1,5$  порядки залежно від частоти електричного поля, що пояснюють наявністю переважно непрямих контактів між частками наповнювача.

Експериментальні значення електропровідності при змінному струмі для системи «епоксидна матриця – наносажа» були промодельовані у рамках рівняння Йонсчера. Із розрахованих параметрів встановлено зниження ступеня взаємодії між носіями заряду та матрицею, що є наслідком значної агрегації часток наносажі у більш щільні агрегати, площа взаємодії яких із епоксидним полімером набагато менша. Встановлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі електропровідність експоненційно зростає, при цьому спостерігали перколяційний перехід, що свідчить про утворення

частками наповнювача електропровідної сітки у полімерній матриці. При цьому поріг перколяції становить  $\varphi_c = 8\%$ . Таке порівняно високе значення  $\varphi_c$  можна пояснити високою агрегативною здатністю часток сажі.

4.6.17. Показано, що діелектрична проникність системи «епоксидний полімер – наносажа» майже не змінюється у частотному діапазоні  $10^2 \dots 10^5$  Гц, що пов'язано зі структурними особливостями часток наповнювача, які забезпечують існування мінімального градієнту діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем. Виявлено, що за вмісту наповнювача у кількості  $q = 25,0$  мас.ч. отримали матеріал, який характеризується високим значенням діелектричної проникності, яка становить  $\varepsilon_{eff} = 4680$ . Отже, відносна частотна інваріантність діелектричної проникності та її високе значення дозволяє використовувати отримані системи як матеріали із високою діелектричною проникністю для електротехнічних приладів.

## РОЗДІЛ 5

### РОЗРОБЛЕННЯ ЕПОКСИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ З ПІДВИЩЕНИМИ ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

На основі комплексних результатів дослідження розроблені нові епоксикомпозитні матеріали і покриття на їх основі, які відрізняються поліпшеними адгезійними, фізико-механічними і діелектричними властивостями. Методом математичного планування експерименту оптимізовано вміст обраного модифікатора та наповнювача у вигляді нанодисперсної сажі з урахуванням комплексу механічних властивостей досліджених матеріалів. Запропоновано склад і технологію формування композитів та захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей технологічного устаткування. Додатково наведено результати порівняльних випробувань експлуатаційних характеристик розроблених покриттів і відомих матеріалів.

#### **5.1. Оптимізація інгредієнтів при розробці захисних полімерних композитних покриттів багатofункціонального призначення**

Для оптимізації вмісту інгредієнтів при формуванні композитного матеріалу досліджено руйнівні напруження при згинанні та ударну в'язкість як одні з основних властивостей композитів з різним вмістом модифікатора СФЕК (основний компонент), формула якого має наступний вигляд –  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ , та нанодисперсної пігментної сажі CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G з дисперсністю  $24 \pm 2$  нм (додатковий компонент). Для стандартизації, а також з метою спрощення розрахунків кожен компонент кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, $q$ , мас.ч.	Крок варіювання, $\Delta q$ , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Модифікатор СФЕК	$x_1$	1,50	0,25	1,25	1,50	1,75
Нанодисперсна сажа	$x_2$	5	1	4	5	6

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ( $N=9$ ), кожний з яких повторювали тричі ( $p=3$ ) з метою виключення системних помилок (табл. 5.2). Для того, щоб матриця планування була ортогональною [306], вводили коректовані значення рівня  $x'$ , які обчислювали за формулою:

Таблиця 5.2

Схема планування експерименту

№ Дослідів ( $u$ )	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1 x_2$
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



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

Розширена матриця планування повного факторного експерименту (ПФЕ) та його результати наведено у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Результати дослідження руйнівних напружень при згинанні КМ

№ досліджу	Вміст компонентів, $q$ , мас.ч.		Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа
	$x_1$	$x_2$	$y$
1	1,25	4	49,6
2	1,75	4	54,0
3	1,25	6	56,6
4	1,75	6	62,3
5	1,50	5	67,3
6	1,75	5	65,3
7	1,25	5	53,1
8	1,50	6	47,0
9	1,50	4	34,9

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

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (5.2)$$

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. 5.4.

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

$$y = 57,18 - 3,72x_1 + 4,57x_2 + 7,08x_1^2 - 11,17x_2^2 + 0,32x_1x_2.$$

Таблиця 5.4

## Коефіцієнти рівняння регресії

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
57,18	3,72	4,57	7,08	-11,17	0,32

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена [307]:

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

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:

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

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

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

Значення дисперсій наведено у табл. 5.5.

Таблиця 5.5

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	$S_{u1}^2$	0,03	$\sigma^2\{y\}_1$	0,06
2	$S_{u2}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_2$	0,02
3	$S_{u3}^2$	0,03	$\sigma^2\{y\}_3$	0,06
4	$S_{u4}^2$	0,04	$\sigma^2\{y\}_4$	0,08
5	$S_{u5}^2$	0,07	$\sigma^2\{y\}_5$	0,14
6	$S_{u6}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	$S_{u7}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_7$	0,02
8	$S_{u8}^2$	0,07	$\sigma^2\{y\}_8$	0,14
9	$S_{u9}^2$	0,03	$\sigma^2\{y\}_9$	0,06

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,3$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,033.$$

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

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

$$G_{розр} = \frac{0,3}{0,07} = 0,233.$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [307] для фіксованої ймовірності  $\alpha = 0,05$  підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на  $i$ -му поєднанні рівнів факторів:  $S_{u_{\max}}^2 = 0,07$ . Розрахункове значення критерію Кохрена:  $G_{розр} = 0,233$ .

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

Тобто, виконується умова (5.7):

$$G_{розр} = 0,233 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Результати дослідження руйнівних напружень при згинанні

№ досліджу	Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа			Середнє значення, $\sigma_{зг}$ , МПа
	1	2	3	
1	49,5	49,8	49,5	49,6
2	54,1	54,0	53,9	54,0
3	56,4	56,7	56,7	56,6
4	62,1	62,3	62,5	62,3
5	67,5	67,4	67,0	67,3
6	65,2	65,4	65,3	65,3
7	53,0	53,2	53,1	53,1
8	47,3	46,9	46,8	47,0
9	35,0	35,0	34,7	34,9

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 5.7) 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 [225, 226, 308]. При цьому визначали табличний ( $t_m$ ) і розрахунковий критерій ( $t_p$ ) критерії Стюдента (табл. 5.7).

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:  $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$ .

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

Таблиця 5.7

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

Стьюдента ( $t_p$ )

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,004	$t_{0p}$	845,28
2	$S_{b_1}^2$	0,006	$t_{1p}$	49,86
3	$S_{b_2}^2$	0,006	$t_{2p}$	61,27
4	$S_{b_{11}}^2$	0,017	$t_{11p}$	54,87
5	$S_{b_{22}}^2$	0,017	$t_{22p}$	86,50
6	$S_{b_{12}}^2$	0,008	$t_{12p}$	3,6

Розрахункові значення критерію Стьюдента  $t_{0p}$ ,  $t_{1p}$ ,  $t_{2p}$ ,  $t_{11p}$ ,  $t_{12p}$ ,  $t_{22p}$  є більшими від  $t_T$ , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{22}$  є значущими. У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 845,28 - 49,86x_1 + 61,27x_2 + 54,87x_1^2 - 86,50x_2^2 + 3,6x_1x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [227, 309]:

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

де  $S_{u \max}^2 = 0,07$  – розрахункове значення дисперсії адекватності (табл. 5.5);

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

$S_y^2 = 0,033$  – дисперсія відтворення;

Тоді:  $F_p = 2,1$ .

$F_{(0,05;f_{ad};f_u)}$  – табличне значення критерію Фішера при 5 %-му рівні значущості ( $f_1 = N - (k + 1) = 9 - (6 + 1) = 2$ ,  $f_2 = N (n - 1) = 9 (3 - 1) = 18$ ).  
Тоді:  $F_{(t)} = 3,6$  [310].

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 фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

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

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

де:  $q_i$  - значення  $i$ -го фактора експерименту,  $q_{i0}$  - значення нульового рівня,  $\Delta q_i$  - інтервал варіювання [310].

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

$$\sigma_{3z} = -2,372 - 331,633q_1 + 114,283q_2 + 1,3q_1q_2 - 11,167q_2^2$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в 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. 5.1-5.3.

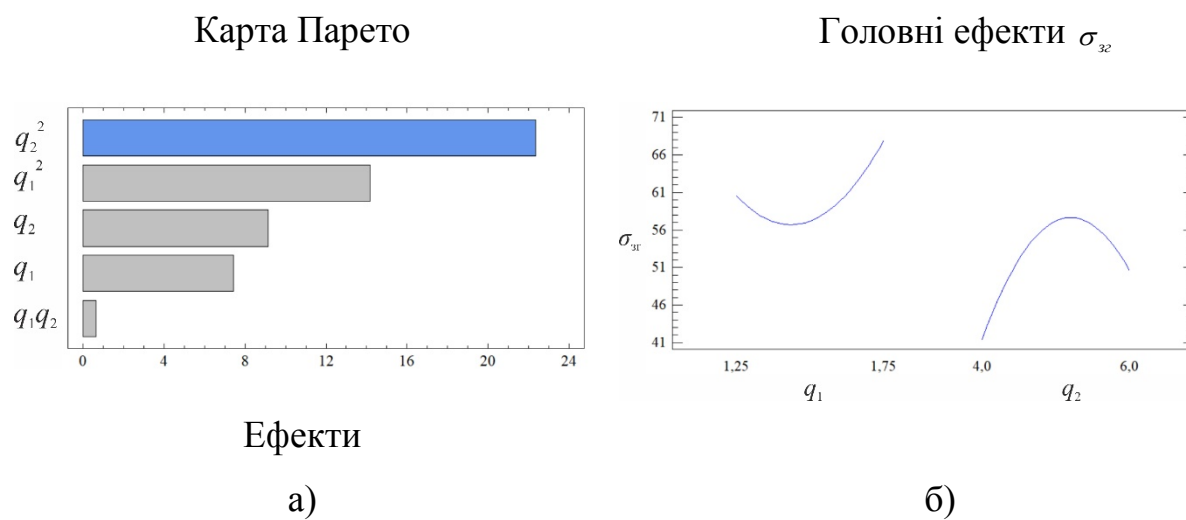


Рис. 5.1. Карта Паретто (а) і головні ефекти у (б)

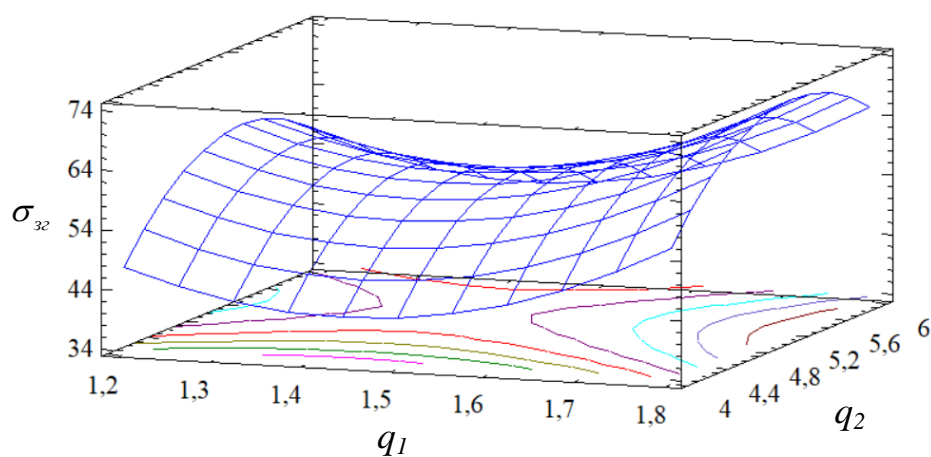


Рис. 5.2. Розрахункова поверхня відгуку  $\sigma_{32} = f(q_1, q_2)$

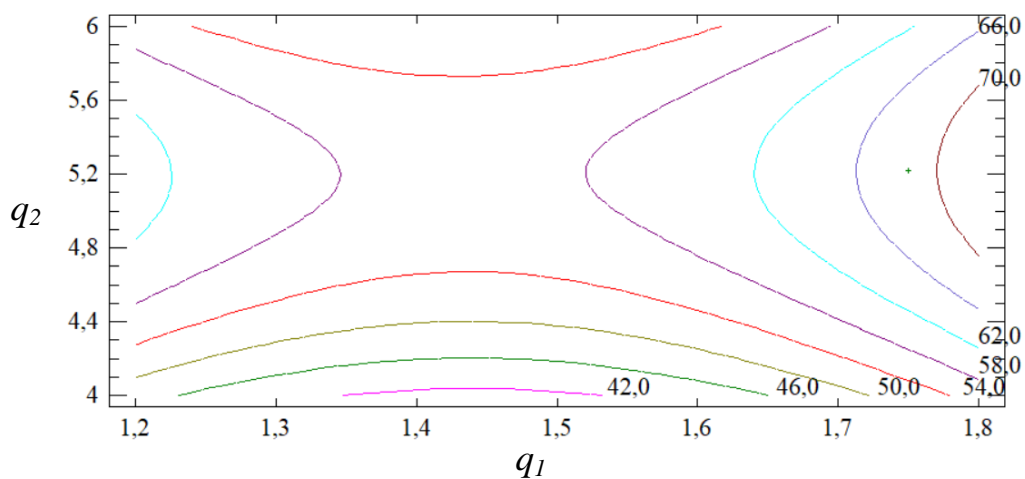


Рис. 5.3. Лінійні графіки впливу факторів на відповідь  $\sigma_{32}$

Рис. 5.3. Контури розрахункової поверхні відгуку

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками ударної в'язкості. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 5.8 і табл. 5.9.

Таблиця 5.8

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, $q$ , мас.ч.	Крок варіювання, $\Delta q$ , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Модифікатор СФЕК	$x_1$	1,50	0,25	1,25	1,50	1,75
Нанодисперсна сажа	$x_2$	5	1	4	5	6

Матриця планування факторного експерименту та його результати наведено у табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Результати дослідження ударної в'язкості

№ досліджу	Вміст компонентів, $q$ , мас.ч.		Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>
	$x_1$	$x_2$	$y_2$
1	1,25	4	5,6
2	1,75	4	6,2
3	1,25	6	7,0
4	1,75	6	7,3
5	1,50	5	8,4
6	1,75	5	6,8
7	1,25	5	5,2



8	1,50	6	4,6
9	1,50	4	3,9

У процесі аналізу результатів дослідження ударної в'язкості композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Коефіцієнти рівняння регресії для ударної в'язкості

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
6,32	0,42	0,53	0,72	-1,03	-0,08

У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 6,32 + 0,42x_1 + 0,53x_2 + 0,72x_1^2 - 1,03x_2^2 + 0,08x_1x_2$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена [307].

Значення дисперсій, які визначали за формулами (5.5-5.7), наведено у табл. 5.11.

Таблиця 5.11

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	$S_{u1}^2$	0,030	$\sigma^2\{y\}_1$	0,060
2	$S_{u2}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_2$	0,020
3	$S_{u3}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	$S_{u4}^2$	0,002	$\sigma^2\{y\}_4$	0,004
5	$S_{u5}^2$	0,004	$\sigma^2\{y\}_5$	0,008
6	$S_{u6}^2$	0,036	$\sigma^2\{y\}_6$	0,073
7	$S_{u7}^2$	0,044	$\sigma^2\{y\}_7$	0,089

8	$S_{u8}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	$S_{u9}^2$	0,047	$\sigma^2\{y\}_9$	0,095

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,194$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,022$$

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

$$G_p = \frac{0,047}{0,194} = 0,244$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [227, 307, 309-311] для фіксованої ймовірності  $\alpha = 0,05$  підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на  $i$ -му поєднанні рівнів факторів:  $S_{u\max}^2 = 0,04$ . Розрахункове значення критерію Кохрена:  $G_{розр} = 0,244$ .

Табличне значення критерію Кохрена:  $G_{табл} = 0,478$ . Тобто виконується умова:  $G_{розр} = 0,244 \leq G_{табл} = 0,478$

На наступному етапі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості КМ

№ дослідів	Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>			Середнє значення, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>
	1	2	3	
1	5,4	5,7	5,7	5,6
2	6,1	6,3	6,2	6,2
3	7,1	7,0	6,9	7,0
4	7,3	7,3	7,3	7,3
5	8,4	8,5	8,4	8,4
6	7,0	6,8	6,6	6,8

7	5,2	5,0	5,4	5,2
8	4,5	4,6	4,7	4,6
9	3,8	3,8	4,2	3,9

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії за формулами (5.9, 5.10). Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента, табличне значення якого становить  $t_T = 2,1$  [225, 226, 308]. Розрахункові значення критерію Стюдента наведено у табл. 5.13.

Таблиця 5.13

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	$S_{b_0}^2$	0,002	$t_{0p}$	117,86
2	$S_{b_1}^2$	0,004	$t_{1p}$	6,95
3	$S_{b_2}^2$	0,004	$t_{2p}$	8,89
4	$S_{b_{11}}^2$	0,011	$t_{11p}$	6,90
5	$S_{b_{22}}^2$	0,011	$t_{22p}$	9,95
6	$S_{b_{12}}^2$	0,005	$t_{12p}$	1,0

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

$$y = 6,32 + 0,42x_1 + 0,53x_2 + 0,72x_1^2 - 1,03x_2^2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [227, 309, 310].

Розрахункове значення дисперсії адекватності:  $S_{u_{\max}}^2 = 0,047$  (табл. 5.11).

Дисперсія відтворення:  $S_y^2 = 0,022$ . Тоді:  $F = 2,2$ .

$F_{(0,05;f_w;f_u)}$  – табличне значення критерію Фішера при 5%-му рівні значущості ( $F_{(t)} = 3,16$ ) [227, 309, 310].

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:

$$W = 1,122 - 32,733q_1 + 10,867q_2 + 11,467q_1^2 - 1,033q_2^2$$

Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 5.4...5.6.

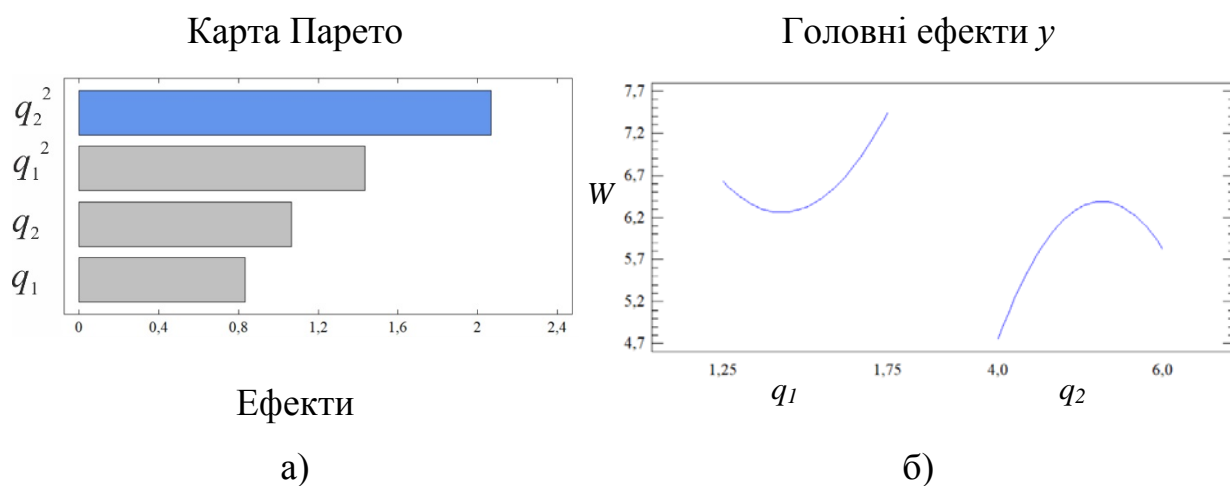


Рис. 5.4. Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)

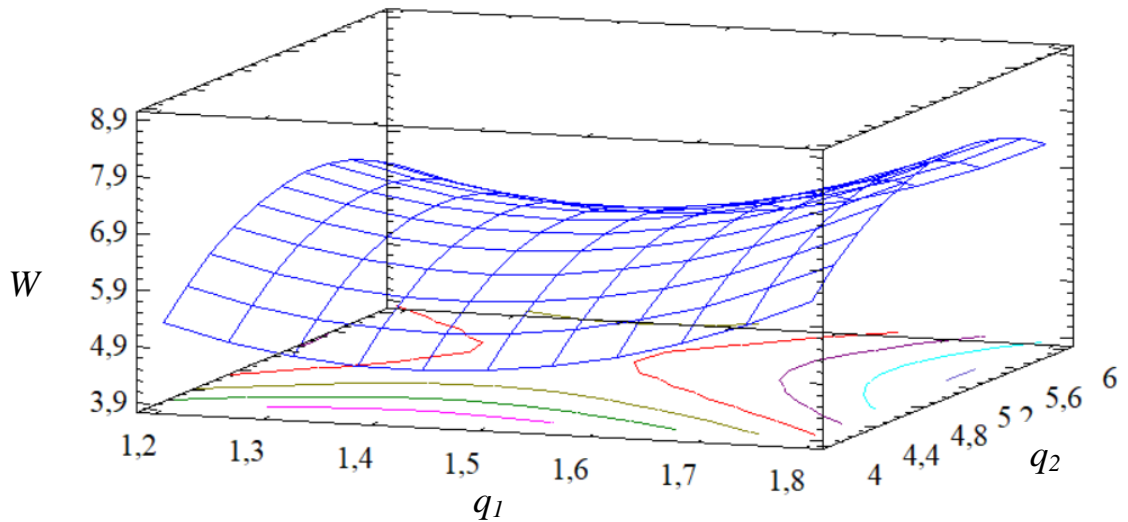


Рис. 5.5. Розрахункова поверхня відгуку  $W=f(q_1, q_2)$

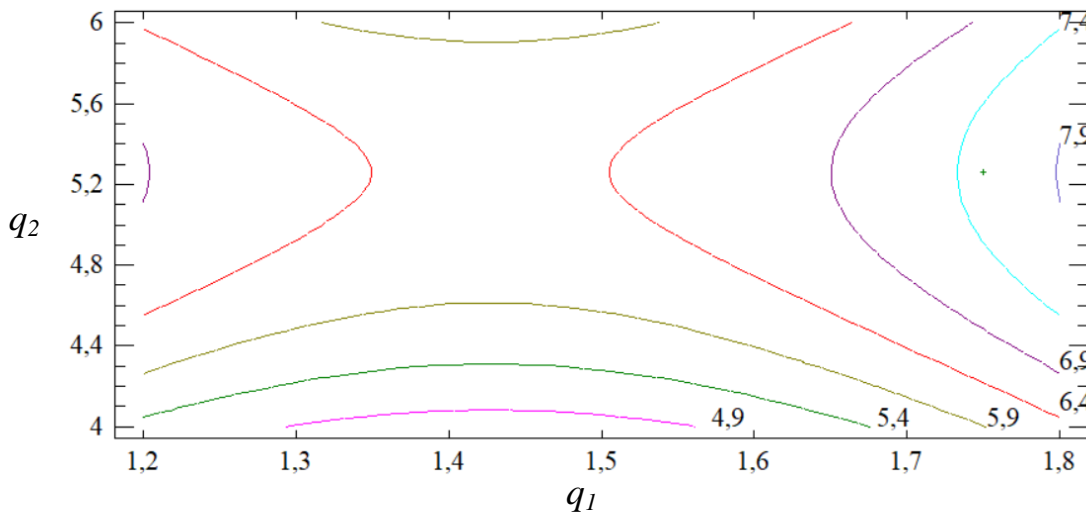


Рис. 5.6. Контури розрахункової поверхні відліку

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту нанодисперсної сажі на показники руйнівних напружень при згинанні є вищим порівняно з модифікатором СФЕК (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховані поверхні відгуку визначено, що оптимальні показники руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості має розроблений епоксидний композит з модифікатором і наповнювачем за наступного вмісту: модифікатор СФЕК – 1,5 мас.ч., нанодисперсна сажа – 5,0 мас.ч. ( $\sigma_{зг} = 67,3$  МПа,  $W = 8,4$  кДж/м<sup>2</sup>).

## 5.2. Електрофізичні властивості системи «епоксидна матриця – модифікатор – наносаж»

У результаті проведених досліджень електропровідності систем «модифікована епоксидна матриця – наносаж» були отримані наступні результати. На рис. 5.7 показано, що зі зростанням частоти електричного струму як у матриці (ЕД-20), так і у композитах з вмістом модифікатора СФЕК (1,50 мас.ч.) та різної кількості введеної нанодисперсної сажі (НДС) всі експериментальні криві концентраційної залежності електропровідності мають вигляд лінійної поведінки зростання.

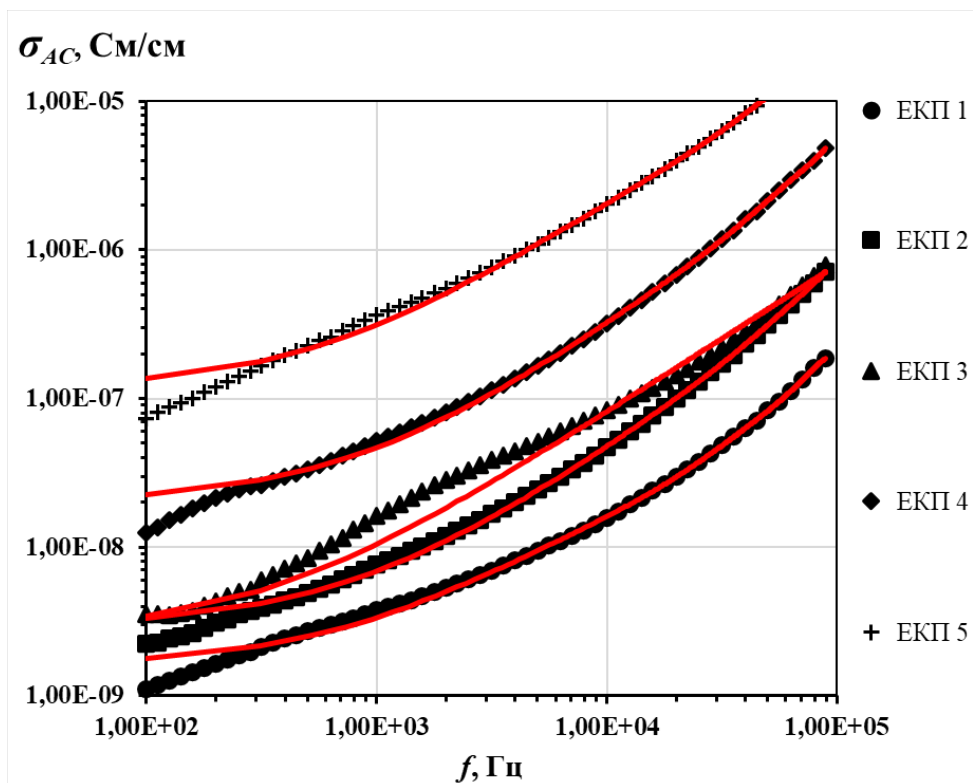
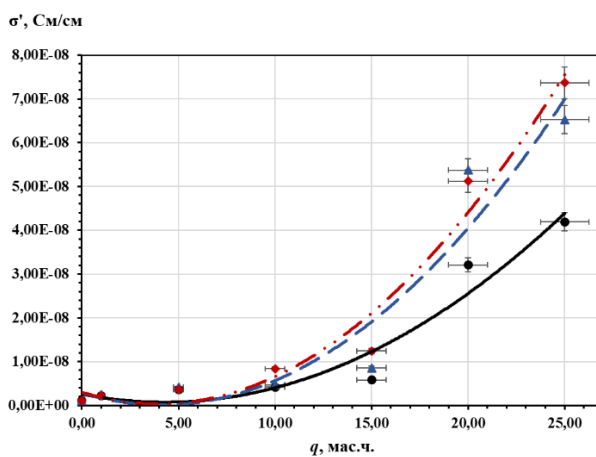


Рис. 5.7. Частотні залежності електропровідності при змінному струмі для систем на основі епоксидної матриці, яка містить модифікатор і НДС: ЕКП 1 – матриця (контрольний зразок); ЕКП 2 – (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (1,00 мас.ч.)); ЕКП 3 – (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (5,00 мас.ч.)); ЕКП 4 – (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (15,00 мас.ч.)); ЕКП 5 – (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (25,00 мас.ч.)) Суцільна червона лінія – модель Йонсчера (рівн. (4.1)).

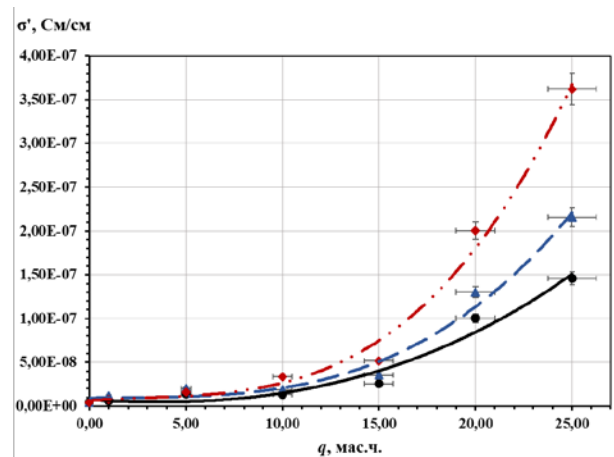
Показано, що при частоті 100 Гц в розробленому матеріалі ЕКП 2 (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (1,00 мас.ч.)) відносно ЕКП 1 (епоксидна

матриця), провідність якого становить  $1 \times 10^{-10}$  См/см, простежується незначне зростання електропровідності до  $\sigma = 2,25 \times 10^{-9}$  См/см. Додатково встановлено, що одним з найбільших показників провідності (при частоті 100 Гц) характеризується розроблений матеріал ЕКП-4 (СФЕК (1,50 мас.ч.) + НДС (15,00 мас.ч.)), позаяк значення величини електропровідності становить ( $\sigma = 1,24 \times 10^{-8}$  См/см). Порівнюючи результати для вищеписаних матеріалів з раніше отриманими композиціями на основі немодифікованої матриці та за того ж вмісту наповнювача НДС можна зробити наступний висновок. Різниця значень провідності між КМ на основі ЕД – 20 + НДС ( $q = 1,00 \dots 15,00$  мас.ч.), та КМ на основі ЕД-20 + СФЕК ( $q = 1,50$  мас.ч.) + НДС ( $q = 1,00 \dots 15,00$  мас.ч.) становить всього  $\Delta\sigma = (0,09 \dots 6,61) \times 10^{-9}$  См/см, що менше похибки проведених експериментів. Можна констатувати, що вплив модифікатора на зазначену величину провідності практично не спостерігається.

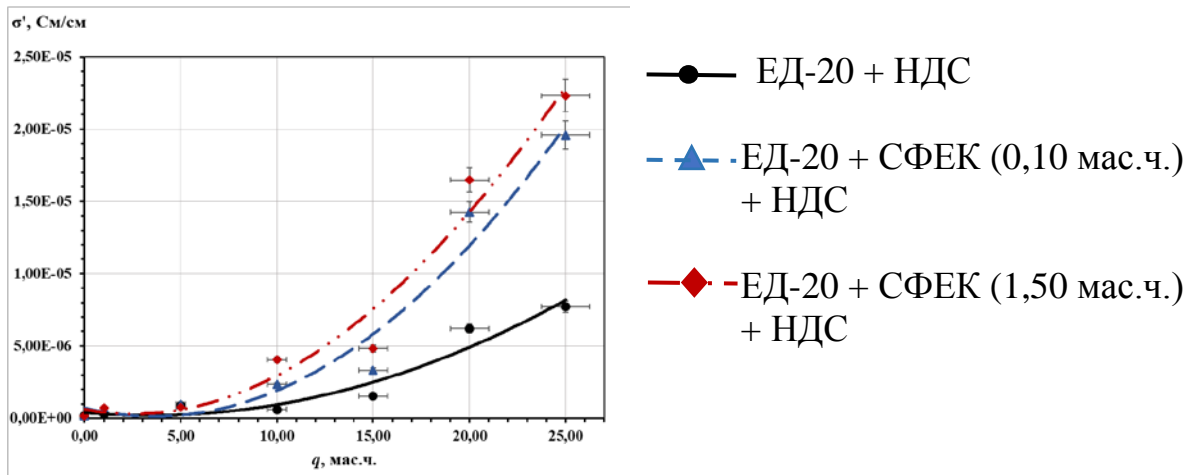
Для підтвердження вищезазначеного твердження було проведено серію експериментів, в котрих додатково вивчали електропровідність КМ, наповнених НДС з мінімальним вмістом модифікатора СФЕК (0,10 мас.ч.) та максимальним ( $q = 1,50$  мас.ч.) вмістом НДС. Дослідження проводили при мінімальній (100 Гц), середній (1 кГц) і максимальній частоті (100 кГц) електричного поля (рис. 5.8).



а) 100 Гц



б) 1 кГц



в) 100 кГц

Рис. 5.8. Концентраційні залежності електропровідності (за різних частот) при постійному струмі оброблення КМ, наповнених модифікатором СФЕК та добавкою НДС

З рис. 5.8, а видно, що частота електричного струму  $i$ , в меншій мірі, кількість введеного модифікатора помітно впливає на електрофізичні властивості сажонаповнених КМ. Дослідження показують, що при частоті 100 Гц експериментальні криві концентраційної залежності електропровідності накладаються одна на одну за вмісту модифікатора в кількості  $q = 0,10 \dots 1,50$  мас.ч. та наповнювача НДС в діапазоні  $q = 1,00 \dots 10,00$  мас.ч. відповідно. Слід зазначити, що вплив мінімальної ( $q = 0,10$  мас.ч.) та максимальної ( $q = 1,50$  мас.ч.) кількості модифікатора досить добре простежується вже за вмісту НДС у кількості  $q = 15,00$  мас.ч. Зокрема, за даної кількості НДС у межах одного порядку величина електропровідності з мінімальним вмістом модифікатора ( $q = 0,10$  мас.ч.) збільшується відносно немодифікованих сажонаповнених композитів на 47 %, в той час, як максимальний вміст СФЕК приводить до зростання величини  $\sigma'$  на 114 %. Слід зауважити, що найбільший вплив на електропровідні властивості модифікованих сажонаповнених композитів спостерігали за максимального вмісту НДС ( $q = 25,00$  мас.ч.). Однак, відмітимо, що збільшення даної характеристики за вмісту мінімальної та максимальної концентрацій ( $q = 0,10 \dots 1,50$  мас.ч.) модифікатора СФЕК складає всього 57...76 % в межах одного порядку. Окремо підкреслимо, що



різниця електропровідності сажонаповнених КМ з мінімальною та максимальною кількістю доданого модифікатора становить всього 19 %. Це вказує на несуттєвий вплив концентрації модифікатора на параметр  $\sigma'$ . Аналогічну тенденцію електропровідності модифікованих сажонаповнених КМ на початковому етапі дослідження також спостерігали при середній частоті (1 кГц). Як видно з рис. 5.8, б за вмісту модифікатора СФЕК при максимальній й мінімальній концентрації та наповнювача НДС (до  $q = 10,00$  мас.ч.) електропровідність фактично не змінюється. Однак, зі збільшенням вмісту НДС до  $q = 15,00$  мас.ч. спостерігали суттєві відмінності в характері впливу мінімального ( $q = 0,10$  мас.ч.) та максимального ( $q = 1,50$  мас.ч.) вмісту модифікатора СФЕК в більш вираженій формі. Згідно отриманих даних КМ з максимальним вмістом НДС ( $q = 25,00$  мас.ч.) та за мінімальної кількості модифікатора СФЕК ( $q = 0,10$  мас.ч.) підвищується електропровідність КМ на 48 %, в той час як для аналогічного КМ з максимальним вмістом модифікатора ( $q = 1,50$  мас.ч.) спостерігали збільшення електропровідності на 148 % в межах одного порядку. При подальшому збільшенні частоти електричного струму до максимального значення (100 кГц) характер експериментальних кривих концентраційної залежності електропровідності (рис. 5.8, в) від мінімальної та максимальної концентрації модифікатора знову стає менш вираженим, ніж при вищеописаній частоті. Однак, слід зауважити, що електропровідність КМ, наповнених НДС в кількості  $q = 25,00$  мас.ч. та модифікованих СФЕК за максимальної концентрації (1,50 мас.ч.) збільшується на 189 % порівняно з немодифікованими сажонаповненими КМ за того ж вмісту нанодобавки. Разом з тим різниця між показниками електропровідності КМ з мінімальним та максимальним вмістом модифікатора становить  $\Delta\sigma' = 36$  % у межах одного порядку. Отже, можна констатувати, що модифікатор СФЕК не суттєво впливає на провідність розроблених матеріалів, але зі збільшенням кількості нанонаповнювача та з підвищенням частоти електричного струму має тенденцію до її покращення.

На рис. 5.7 спостерігали майже лінійне збільшення електропровідності змінного струму, що вказує на її універсальну поведінку в неупорядкованих композитах (ЕКП 1, ЕКП 2, ЕКП 4). Отримані частотні залежності електропровідності системи «епоксидна матриця – модифікатор – наносажа» (рис. 5.8) були промодельовані згідно степеневому закону Йонсчера [288] у рамках рівн. (4.1). Розраховані параметри рівн. 4.1 наведені у табл. 5.14.

З табл. 5.14 видно, що за вмісту модифікатора СФЕК (0,10 мас.ч.) та наповнювача НДС в діапазоні  $q = 1,00 \dots 25,00$  мас.ч. параметр міжфазової взаємодії  $n$  практично не зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Це справедливо для усіх розроблених КМ, за винятком матеріалу, який містить НДС в кількості  $q = 1,00$  мас.ч. Це вказує на значну агрегацію часток НДС, площа взаємодії яких із епоксидним полімером набагато менша порівняно з іншими матеріалами.

Таблиця 5.14

Параметри моделі Йонсчера (рівн. (4.1))

Вміст СФЕК, мас.ч.	Вміст НДС, мас.ч.	$\sigma_{DC}$ , См/см	$A$ , См/см	$n$
0,10	0	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-14}$	1,33
	1,00	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	1,12
	15,00	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-14}$	1,35
	25,00	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$	1,36
1,50	0	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-14}$	1,33
	1,00	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-15}$	1,37
	15,00	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-14}$	1,36
	25,00	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	1,20

Для сажонаповнених композитів, модифікованих добавкою СФЕК у кількості  $q = 1,50$  мас.ч., характерне незначне підвищення параметру  $n$ , що на нашу думку свідчить про меншу схильність до агрегації НДС при формуванні КМ та більш рівномірне розподілення наночасток наповнювача в об'ємі композиції. За рахунок цього за впливу атомів модифікатора СФЕК

(див. табл. 2.3) незначно покращується електропровідність КМ (рис. 5.8, а-в). Основний механізм покращення електропровідності пов'язаний з дипольним рухом полімерних ланцюгів і просторовими зарядами, які локалізуються на межі фаз між матрицею та електропровідними кластерами із НДС [288]. Винятком слугують КМ, наповнені НДС за максимального вмісту ( $q = 25,00$  мас.ч.), параметр міжфазної взаємодії яких вказує на значну агрегацію наповнювача у структурі матеріалів. Це припущення додатково підтверджують отримані раніше експериментальні дані щодо фізико-механічних випробувань з аналогічним вмістом нанодисперсної сажі у КМ (рис. 4.13 та рис. 4.15).

### 5.3. Діелектричні властивості системи «епоксидна матриця – модифікатор – наносажа»

Додатково у роботі досліджували вплив вмісту наповнювача НДС та модифікатора СФЕК в епоксидному олігомері на діелектричну проникність КМ. Результати дослідження наведено на рис. 5.9.

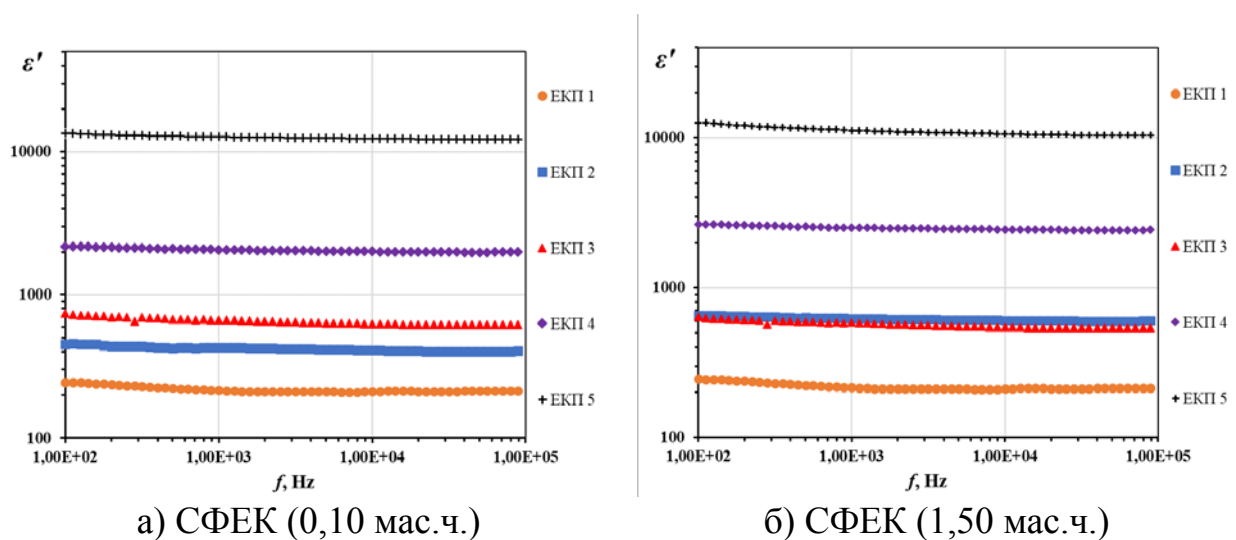


Рис. 5.9. Частотні залежності діелектричної проникності для систем на основі епоксидної матриці, яка містить модифікатор СФЕК і наночастки НДС: ЕКП 1 – матриця (контрольний зразок); ЕКП 2 – (СФЕК) + НДС (1,00 мас.ч.); ЕКП 3 – (СФЕК) + НДС (5,00 мас.ч.); ЕКП 4 – (СФЕК) + НДС (15,00 мас.ч.); ЕКП 5 – (СФЕК) + НДС (15,00 мас.ч.).

Як видно з рис. 5.9 дійсна частина діелектричної проникності ( $\varepsilon'$ ) КМ практично постійна в широкому діапазоні частот. Це пов'язано перш за все із структурою часток НДС. Крім того, встановлено, що з підвищенням вмісту нанодобавки в епоксидному зв'язувачі показники дійсної діелектричної проникності також збільшуються. Однак, зауважимо, що зі збільшенням кількості модифікатора в сажонаповненому композиті діелектрична проникність матеріалу ЕКП 2 перевищує ЕКП 3 (рис. 5.9, б).

Для більш зручного аналізу результатів експерименту на рис. 5.10 наведені графіки залежності дійсної частини діелектричної проникності від вмісту модифікатора СФЕК та часток НДС при частоті 1 кГц. Для кращої наочності та спрощення моделювання графіки  $\varepsilon'(\varphi)$  пронормовані до значення діелектричної проникності полімерної матриці. Відмітимо, що графіки залежності  $\varepsilon'(\varphi)$  при інших частотах мають аналогічну тенденцію, тому у роботі не наводяться.

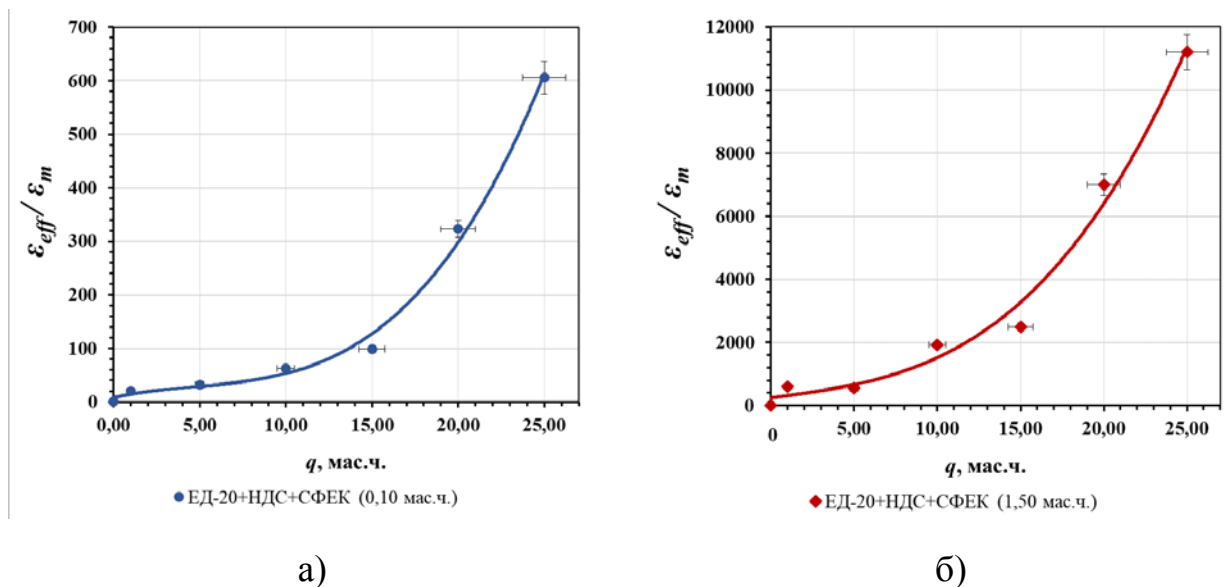


Рис. 5.10. Концентраційна залежність діелектричної проникності за частоти 1 кГц для систем на основі епоксидної матриці, які містять модифікатор і частки НДС: ЕКП 1 – матриця (контрольний зразок); ЕКП 2 – (СФЕК) + НДС (1,00 мас.ч.); ЕКП 3 – (СФЕК) + НДС (5,00 мас.ч.);

ЕКП 4 – (СФЕК) + НДС (15,00 мас.ч.); ЕКП 5 – (СФЕК) + НДС (25,00 мас.ч.)). Суцільна синя та червона лінія – перколяційна модель (рівн. (4.3)).

На рис. 5.10 спостерігали різке зростання функції  $\varepsilon'(\varphi)$  зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Таке зростання пояснюють формуванням у полімерній матриці розгалуженого кластера із часток наносажі у модифікованій матриці. Провівши моделювання даних за допомогою рівн. (4.3) виявили, що поріг перколяції системи «епоксидна матриця – НДС – СФЕК (0,10 мас.ч.)» становить  $\varphi_c = 22,4 \%$ , а  $q = 0,87$  (рис. 5.10). Паралельно, за допомогою аналогічного рівняння моделювали показники для системи «епоксидна матриця – НДС – СФЕК (1,50 мас.ч.)» й отримали наступні параметри  $\varphi_c = 21,8 \%$  та  $q = 0,89$  відповідно (рис. 5.10, б). Зазначимо, що значення критичного індексу  $q$  є близькими до теоретично розрахованого значення ( $q = 0,73$ ) для тривимірної системи. Значення порогу перколяції добре корелює зі значеннями  $\varphi_c$  для інших систем типу «полімер – вуглецевий наповнювач» [288]. Виходячи з наведених вище даних та порівнюючи їх з результатами, отриманими для системи «епоксидна матриця – наносажа» ( $\varphi_c = 26,3 \%$ ,  $q = 0,85$ ) (див. рис. 4.25), можна зробити висновок, що максимальна концентрація модифікатора СФЕК ( $q = 1,50$  мас.ч.) в сажонаповнених композиціях не суттєво впливає на поріг перколяції і підвищує даний параметр всього на  $\Delta\varphi_c = 4,5 \%$ .

Однак, варто зазначити, що для матеріалу ЕКП 5, який містить модифікатор в кількості  $q = 1,50$  мас.ч., спостерігали високе значення діелектричної проникності, яка у частотному інтервалі від 100 Гц до 100 кГц варіюється від 12665 до 10400. Можна констатувати, що відносна частотна інваріантність діелектричної проникності отриманого матеріалу дозволяє використовувати його як композит із високою діелектричною проникністю для конденсаторів та можливого зв'язувача для виробництва захисних екранів від впливу електромагнітного випромінювання.

#### 5.4. Розробка і впровадження захисних покриттів різного функціонального призначення

У результаті проведених у роботі досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних, діелектричних властивостей та електропровідності композитів розроблено захисні покриття різного функціонального призначення, склад яких наведено нижче.

**Покриття № 1.** Основне призначення – підвищення експлуатаційних характеристик деталей на основі низьковуглецевих сталей. Склад захисного покриття,  $q$ , мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс(N, N – диетилдитіокарбамат), $C_{22}H_{28}N_2O_2S$	1,5

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 5.15.

Таблиця 5.15

#### Властивості покриття

Властивість	Показник
Адгезійна міцність при відриві, $\sigma_a$ , МПа до сталеві основи марки Ст 3	41,9
Адгезійна міцність при зсуві, $\tau$ , МПа до сталеві основи марки Ст 3	8,6
Залишкові напруження, $\sigma_3$ , МПа	2,2
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа	65
Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	3,4
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	11,4
Теплостійкість, $T$ , К	359
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	72...80

**Покриття № 2.** Основне призначення – підвищення експлуатаційних характеристик деталей на основі алюмінієвих сплавів. Склад захисного покриття,  $q$ , мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамат), $C_{22}H_{28}N_2O_2S$	1,75

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 5.16.

Таблиця 5.16

## Властивості покриття

Властивість	Показник
Адгезійна міцність, $\sigma_a$ , МПа до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5	54,1...55,5
Залишкові напруження $\sigma_z$ , МПа	2,2
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{zg}$ , МПа	52
Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	3,6
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	9,7
Теплостійкість, $T$ , К	358
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	72...80

**Покриття № 3.** Основне призначення – підвищення експлуатаційних характеристик деталей на основі низьковуглецевих сталей та алюмінієвих сплавів. Зазначимо, що дане покриття є двошаровим, причому у вигляді адгезійного шару для низьковуглецевих сталей використовують покриття № 1, а для алюмінієвих сплавів – покриття № 2. Тоді у вигляді поверхневого шару в обох випадках використовують матеріал наступного складу,  $q$ , мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
--------------------------------------	-----

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- нанодисперсна сажа CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G	1,0

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 5.17.

Таблиця 5.17

## Властивості покриття

Властивість	Показник
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа	75,1
Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	2,1
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	10,3
Теплостійкість, $T$ , К	358
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	72...75

**Покриття № 4.** Антистатичне покриття з поліпшеними механічними властивостями. Основне призначення – захист палуб, палубних механізмів та палубних гелікоптерних майданчиків суден, призначених для перевезення займистих рідин та газів (танкерів); також доцільно використовувати у вигляді антистатичного покриття підлоги в серверних приміщеннях, колцентрах та інших приміщень з чутливим електронним обладнанням.

Склад захисного покриття,  $q$ , мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамат), C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	1,5
- нанодисперсна сажа CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G	5,0

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 5.18.

Таблиця 5.18

## Властивості покриття



Властивість	Показник
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа	67,3
Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	1,7
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	8,4
Діелектрична проникність, $\varepsilon'$ (від 100 до 100 кГц)	540...640
Електропровідність, $\sigma'$ , См/см (від 100 до 100 кГц)	$3,56 \times 10^{-9} \dots 7,87 \times 10^{-7}$
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	72...75

**Покриття № 5.** Струмозсіювальне покриття. Основне призначення – покриття трубопроводів та устаткування для перекачування рідин, емностей для зберігання займистих рідин та газів. Додатково покриття (в тому числі і для внутрішніх поверхонь) доцільно використовувати при формуванні пластикових корпусів, захисту радіочутливого радіоелектронного обладнання та облицювальних панелей для захисту від електромагнітного випромінювання чутливих електронних пристроїв та персоналу.

Склад захисного покриття,  $q$ , мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамат), $C_{22}H_{28}N_2O_2S$	1,5
- нанодисперсна сажа CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G	25,0

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 5.19.

Таблиця 5.19

Властивості покриття

Властивість	Показник
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа	31,4

Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	3,0
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	5,6
Діелектрична проникність, $\varepsilon'$ (від 100 до 100 кГц)	10400...12600
Електропровідність, $\sigma'$ , См/см (від 100 до 100 кГц)	$7,37 \times 10^{-8} \dots 2,23 \times 10^{-5}$
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	65...78

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

Нанесення захисних покриттів на деталі технологічного устаткування виконують методом пневматичного розпилення адгезиву з товщиною кожного шару покриття – 0,10...0,15 мм. Поверхневий шар наносять через 1,5...2,0 год після полімеризації адгезійного шару за кімнатної температури.

Результати порівняльних випробувань властивостей розроблених і відомих матеріалів та захисних покриттів на їх основі свідчать про високі експлуатаційні характеристики та доцільність використання нових композитів для надійності технологічного устаткування (табл. 5.20).

Таблиця 5.20

Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих покриттів

Показник	КМ 1	КМ 2	КМ 3	КМ 4	КМ 5	П 1	П 2
Адгезійна міцність, $\sigma_a$ , МПа	42	53...55	-	-	-	8	2,5
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа	65	52	75	67	31	24	-
Модуль пружності при згинанні,	3,4	3,6	2,1	1,7	3,0	0,6	0,2

$E$ , ГПа							
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	11,4	9,7	10,3	8,4	5,6	-	-
Теплостійкість, $T$ , К	359	358	358	-	-	-	-
Діелектрична проникність, $\varepsilon'$ (від 100 до 100 кГц)	-	-	-	540 ... 640	10400 ... 12600	320	450
Електропровідність, $\sigma'$ , См/см (від 100 до 100 кГц)	-	-	-	3,56 $\times 10^{-9}$ ...7,87 $\times 10^{-7}$	7,4 $\times 10^{-8}$ ...2,23 $\times 10^{-5}$	2,2 ... 2,4 $\times 10^{-5}$	1,3 ... 1,5 $\times 10^{-4}$
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	72...80	72...80	72...75	72...75	65...68	9	-

Примітка. КМ 1...КМ 5 – розроблені матеріали;

П 1 – антистатичне покриття ГУДЛАЙН PU-11 AS (ТУ 20.30.22-072-12288779-2017);

П 2 – струморозсіювальне антистатичне покриття MIPOLAM ACCORD EL7 (сертифікат відповідності № С-FR.ПБ04.В.00749)

Розроблені композитні матеріали, покриття і технологію їх формування та нанесення впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу ім. Комінтерну, що дозволило відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів (додат. А). Це забезпечило покращення експлуатаційних характеристик устаткування, а в подальшому – передбачає отримання значного економічного ефекту.

## 5.5. Висновки до п'ятого розділу

5.5.1. Досліджено вплив модифікатора і наночасток сажі на електричні властивості епоксидних композитів і встановлено, що модифікатор СФЕК не суттєво впливає на провідність розроблених матеріалів, але зі збільшенням

вмісту нанонаповнювача та з підвищенням частоти електричного струму спостерігали тенденцію до її покращення.

5.5.2. Експериментальні значення електропровідності при змінному струмі для систем «епоксидна матриця – модифікатор – наносажка» були промодельовані у рамках рівняння Йонсчера. Встановлено, що за вмісту модифікатора СФЕК ( $q = 0,1$  мас.ч.) та наповнювача наносажі в діапазоні  $q = 1,0 \dots 25,0$  мас.ч. параметр міжфазної взаємодії  $n$  практично не зменшується зі збільшенням вмісту часток у матриці. Для сажонаповнених композитів, модифікованих добавкою СФЕК у кількості  $q = 1,50$  мас.ч., характерне незначне підвищення параметру  $n$ , що на нашу думку свідчить про меншу схильність до агрегації НДС при формуванні КМ та більш рівномірне розподілення наночасток наповнювача в об'ємі композиту.

5.5.3. Показано, що діелектрична проникність систем «епоксидна матриця – модифікатор – наносажка» майже не змінюється у частотному діапазоні  $10^2 \dots 10^5$  Гц, що пов'язано із особливостями структури часток наповнювача. Виявлено, що максимальна концентрація модифікатора СФЕК ( $q = 1,50$  мас.ч.) в сажонаповнених композиціях не суттєво впливає на поріг перколяції і підвищує даний параметр усього на  $\Delta \varphi_c = 4,5$  %. Доведено, що для матеріалу ЕКП 5 (СФЕК (1,5 мас.ч.) + НДС (25,0 мас.ч.)) спостерігали високе значення діелектричної проникності, яка у частотному інтервалі від 100 Гц до 100 кГц варіюється від 12665 до 10400. Можна констатувати, що відносна частотна інваріантність діелектричної проникності отриманого матеріалу дозволяє використовувати його як композит із високою діелектричною проникністю для конденсаторів та можливого зв'язувача для виробництва захисних екранів від впливу електромагнітного випромінювання.

5.5.4. Високу ефективність застосування розроблених матеріалів підтверджено випробуваннями у виробничих умовах з метою підвищення показників експлуатаційних характеристик деталей технологічного

устаткування, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ та динамічних навантажень.

Нові композити і технологію їх формування впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу, що забезпечило: підвищення корозійної і гідроабразивної стійкості деталей технологічного устаткування у 1,9...2,4 разів, зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.

## **ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ**

У дисертації вирішена науково-технічна задача, яка полягає у збільшенні ресурсу роботи технологічного устаткування за рахунок використання розроблених багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями, а також у встановленні закономірностей взаємозв'язку фізико-механічних та теплофізичних властивостей зі структурою матеріалів, яку регулюють прогнозованим введенням у зв'язувач модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) та нанодисперсної сажі CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G за оптимального вмісту. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. Встановлено, що за однакового вмісту в епоксидному зв'язувачі модифікатора  $4,4\text{-сульфонілбіс}(4,1\text{-фенілен})\text{біс}(\text{N}, \text{N} - \text{диетилдитіокарбамату})$  (у кількості  $q = 0,1$  мас.ч.) кращими адгезійними властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівняно з матрицею, сформованою механічним поєднанням інгредієнтів. Доведено, що введення за допомогою гідродинамічного суміщення в епоксидний олігомер модифікатора за такого вмісту приводить до формування матеріалу з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 43,1$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 45,1$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 34,9$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 1,5$  МПа.

2. Встановлено, що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$  у кількості  $q = 1,5$  мас.ч. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{32} = 65$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 3,4$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 11,4$  кДж/м<sup>2</sup>. Обґрунтовано, що введення модифікатора в такій кількості приводить до формування стійких ковалентних зв'язків вуглецю як з елементами добавки, так і з активованими, в процесі обробки ультразвуком, макромолекулами епоксидного олігомеру. У свою чергу, взаємодія сірки, яка також є складовим хімічним елементом модифікатора, і епоксидного зв'язувача приводить до утворення полярних зв'язків в макромолекулі полімеру, що значно збільшує ступінь зшивання у об'ємній сітці модифікованої матриці в цілому. При цьому активація епоксидних і карбоксильних груп приводить до поліпшеної взаємодії як олігомеру ЕД-20, так і модифікатора з твердником при полімеризації.

3. За допомогою кривих ДТА досліджено екзотермічні ефекти у модифікованих матеріалах за впливу теплового поля у діапазоні температур

$\Delta T = 591 \dots 684$  К. Встановлено, що максимальні значення екзоєфектів, порівняно з матрицею ( $T_{max} = 618$  К), які складають  $T_{max} = 627 \dots 641$  К, характерні для матеріалів з модифікатором в кількості  $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч. Це свідчить про значний вплив модифікатора на максимальну температуру екзоєфекту і про збільшення термостабільності матеріалів в умовах впливу теплового поля. Такі результати обумовлені стійкістю фізико-хімічних зв'язків в композитах в умовах впливу зростаючих температур.

4. Встановлено, що при введенні в оброблену ультразвуком епоксидну смолу нанодисперсної сажі у кількості від  $q = 0,1$  до  $15,0$  мас.ч. в'язкість композицій монотонно збільшується. При цьому необхідно зазначити, що за мінімального вмісту введеного наповнювача ( $0,1$  мас.ч.) у діапазоні підвищених температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К динамічна в'язкість композицій порівняно з олігомером істотно збільшується (на  $9 \dots 15$  %). У температурному діапазоні до фазового переходу (від  $T = 296$  до  $316$  К) збільшення в'язкості спостерігали в межах  $7 \dots 10$  %. Експериментально отримані результати для наповнених нанодисперсною сажею композицій у кількості  $q = 10,0$  мас.ч. показують, що їх в'язкість у діапазоні температур від  $T = 321$  до  $T = 361$  К збільшується на  $92 \dots 794$  %, а у діапазоні температур від  $T = 296$  до  $T = 316$  К збільшення даної характеристики становить  $52 \dots 108$  %. Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що вплив наповнювача на реологічні властивості епоксидних композицій відбувається в більшій мірі після фазового переходу при високих температурах.

5. На основі отриманих даних рекомендовані температурні діапазони, при яких в'язкість досліджуваних композицій досягає прийнятних технологічних параметрів для ефективного просочення ниток, джгутів і тканин, а також для нанесення на робочі поверхні відновлюваних об'єктів. Такі значення в'язкості епоксидної смоли (ЕД-20 + УЗО) і композиції (ЕД-20 + УЗО + сажа ( $q = 0,1$  мас.ч.)) досягають в температурному діапазоні  $\Delta T = 321 \dots 361$  К, для композицій (ЕД-20 + УЗО + сажа  $q = 1,0$  мас.ч.) за температур  $\Delta T = 326 \dots 361$  К і для композиції (ЕД-20 + УЗО + сажа

$q = 5,0$  мас.ч.) при наступних значеннях температур –  $\Delta T = 331...361$  К. При цьому, сажонаповнені композиції з кількістю нанодобавки  $q = 10,0$  мас.ч. можуть застосовувати за умови їх нагрівання до 361 К. Паралельно встановлено, що композиції, котрі перевищують описані вище кількісні показники доданого наповнювача ( $q = 15,0$  мас.ч. і більше) є малоприсадними до вищезазначених робіт.

6. Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач часток наносажі за оптимального вмісту ( $q = 1,0$  мас.ч.) приводить до значного підвищення опору руйнуванню, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження зразків. Максимальне значення навантаження в момент першої стадії руйнування становить  $P' = 1,01$  кН, що на  $\Delta P' = 0,37$  кН є більшим, порівняно з показниками для епоксидної матриці. Показана аналогічна тенденція і на другій стадії руйнування матеріалу, де пікове значення ( $P'' = 1,83$  кН) також є вищим від матричного (на  $\Delta P'' = 0,35$  кН). Встановлено, що час поширення тріщин як на першій, так і на другій стадії їх поширення зменшується на  $\Delta \tau' = 0,019$  і  $\Delta \tau'' = 0,030$  мс відповідно. Паралельно для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації –  $l' = 0,32$  й  $l'' = 0,96$  мм, що в сукупності свідчить про збільшення міцності до удару даних композитів.

7. Доведено, що найменшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (2,2...3,5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) у діапазоні температур  $\Delta T = (303...373) \pm 2$  К відзначаються матеріали з кількістю наповнювача  $q = 15...25$  мас.ч. Зразки з аналогічним вмістом наносажі характеризуються також найменшим ТКЛР в області більш високих температур, де їх показники становлять  $\alpha = (5,3...5,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  та  $\alpha = (10,2...10,4) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  відповідно. На основі результатів термогравіметричного (ТГА) аналізу встановлено, що початок деструкції для композитів, наповнених нанодисперсною сажею, порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600$  К), виявлено в температурній області від  $T_0 = 609$  до  $T_0 = 631$  К. Це свідчить про те, що наночастки уповільнюють термічну деструкцію, а також вказує на суттєві структурні перетворення у модифікованих матеріалах при



їх полімеризації. Максимальним значенням температури початку деструкції ( $T_0 = 631$  K) відзначається композит з кількістю введеного наповнювача –  $q = 5$  мас.ч., що на  $\Delta T_0 = 31$  K є більшим від аналогічного значення, характерного для матриці.

8. Експериментальні значення електропровідності при змінному струмі для систем «епоксидна матриця – модифікатор – наносаж» були промодельовані у рамках рівняння Йонсчера. Встановлено, що за вмісту модифікатора  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$  ( $q = 0,1$  мас.ч.) та наповнювача наносажі в діапазоні  $q = 1 \dots 25$  мас.ч. параметр міжфазової взаємодії  $n$  практично не зменшується зі збільшенням вмісту часток у матриці. Для сажонаповнених композитів, модифікованих добавкою у кількості  $q = 1,5$  мас.ч., характерне незначне підвищення параметру  $n$ , що свідчить про меншу схильність до агрегації наночасток сажі при формуванні композитів та більш рівномірне їх розподілення в об'ємі композиту.

9. Показано, що діелектрична проникність систем «епоксидна матриця – модифікатор – наносаж» майже не змінюється у частотному діапазоні  $10^2 \dots 10^5$  Гц, а це пов'язано із особливостями структури часток наповнювача. Виявлено, що максимальна концентрація модифікатора ( $q = 1,50$  мас.ч.) в сажонаповнених композиціях не суттєво впливає на поріг перколяції і підвищує даний параметр на  $\Delta \varphi_c = 4,5$  %. Для композиту (модифікатор (1,5 мас.ч.) + наносаж (25,0 мас.ч.)) спостерігали високе значення діелектричної проникності, яка у частотному інтервалі від 100 Гц до 100 кГц варіюється від 12665 до 10400. Можна констатувати, що відносна частотна інваріантність діелектричної проникності отриманого матеріалу дозволяє використовувати його як композит із високою діелектричною проникністю для конденсаторів та можливого зв'язувача при виробництві захисних екранів від впливу електромагнітного випромінювання.

10. Високу ефективність застосування розроблених матеріалів підтверджено випробуваннями у виробничих умовах з метою підвищення показників експлуатаційних характеристик деталей технологічного

устаткування, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ та динамічних навантажень. Нові композити і технологію їх формування впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу, що забезпечило: підвищення корозійної і гідроабразивної стійкості деталей технологічного устаткування у 1,9...2,4 разів, зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Осипова, Г.В.: Химия и физика полимеров. (2010)
2. Красильникова, О.А., Кольчурин, А.И.: Применение полимерных конструкционных материалов в судостроении. Eur. Res. (2016)
3. Баженов, С.Л., Берлин, А.А., Кульков, А.А., Ошмян, В.Г.: Полимерные композиционные материалы.–Долгопрудный: Издательский дом Интеллект, 2010, 352 с. SL Bazhenov, AA Berlin, AA Kulkov, VG Oshmian. (2010)
4. Курников, А.С., Орехво, В.А., Ефремов, С.Ю.: Технология судоремонта. (2008)
5. Шевченко, В.Г.: Основы физики полимерных композиционных

- материалов. М. МГУ. 99, (2010)
6. Нильсен, Л.: Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М. Химия. 301, 312 (1978)
  7. Липатов, Ю.С.: Физико-химические основы наполнения полимеров. М. Химия. 356, 260 (1991)
  8. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Тернопіль: Збруч. (2005)
  9. Перепелкин, К.Е.: Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Химические волокна. 54–69 (2005)
  10. Перепелкин, К.Е.: Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. Монография. (2009)
  11. Баженов, Ю.М., Вознесенский, В.А.: Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона. М. Стройиздат. 200, 192 (1974)
  12. Горелов В. П, П.Г.А.: Композиционные резисторы для энергетического строительства. Директ-Медиа, Москва-Берлин (2016)
  13. Горелов, В.П., Пугачев, Г.А.: Резистивные композиционные материалы и мощные резисторы на их основе. Directmedia (2016)
  14. Манчук, Р.В., Горелов, С.В.: Резистивные композиты в энергетике. Ч. 1. Основы технологии и электропроводности. Москва. Директ – Медиа, Москва-Берлин (2016)
  15. Горелов, В.П., Горелов, С.В., Горелов, В.С., Григорьев, Е.А.: Конструкционные электротехнические материалы. Directmedia, Новосибирск (2016)
  16. Михайлин, Ю.А.: Конструкционные полимерные композиционные материалы. (2008)
  17. Ноздрин, Л.В., Короткова, В.И., Бейдер, Э.Я.: Термопластичные полимеры для конструкционных композиционных материалов (обзор). (1990)

18. Устинов, В.А., Бейдер, Э.Я.: Применение композиционных материалов с термопластичной матрицей. Конструкции из композиционных материалов. 25–32 (1991)
19. Михайлин, Ю.А.: Термореактивные связующие ПКМ. Полимерные материалы. 14–19 (2008)
20. Шабурова, Н.А.: Материаловедение: часть II: Неметаллические материалы. Учебное пособие–Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. (2011)
21. Kluth, C.: Compounding in Europe: Market Report. Plast. Eng. 64, 30–34 (2008)
22. Drobny, J.G.: Handbook of thermoplastic elastomers. Elsevier (2014)
23. Гусейнова, З.Н., Мамедов, Б.А.: Модифицирование полиэтилена низкой плотности 2, 5-дигидрокси-2, 5-диметилгексином-3. Пластические массы. 10–11 (2016)
24. Буря АИ, Леви АГ, Молчанов БИ, З.А.: Антифрикционные свойства углепластиков на основе полипропилена. Проблемы трения и изнашивания. 30, 88–89 (1986)
25. Яковлев, Ю.Ю., Хасянов, Р.Ш., Галигузов, А.А., Малахо, А.П., Минчук, С.В.: Особенности текучести расплавов PE-RT-полиэтилена, наполненного базальтовыми и стеклянными волокнами. Пластические массы. 49–51 (2018)
26. Курбанова, М.А., Джалилов, А.Т.: Влияние антипиренов на основе кремнийсодержащих соединений на горючесть полиэтилена низкого давления. Пластические массы. 46–48 (2018)
27. Гайтукиева, З.Х., Ахриев, А.С., Кунижев, Б.И., Тхакахов, Р.Б.: Диэлектрическая проницаемость и плотность полимерных композитов на основе синтетического изопренового каучука и полиэтилена, содержащих наночастицы сажи и алюминия. Пластические массы. 47–49 (2018)
28. Maier, C., Calafut, T.: Polypropylene: the definitive user's guide and

- databook. William Andrew (1998)
29. Sinclair, K.B.: Future trends in polyolefin materials. In: *Macromolecular Symposia*. pp. 237–261. Wiley Online Library (2001)
  30. Stassen, P.: Stabilisation of Polymer Matrix Polypropylene in LFT & New Directions. In: *SPE Automotive Composites Conference & Exhibition*, Troy, Mich (2006)
  31. Addeo, A.: *Polypropylene handbook*. Hanser Verlag (2005)
  32. Туан, Н.М., Чалая, Н.М., Осипчик, В.С.: Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. *Пластические массы*. 12–16 (2017)
  33. Курбанова, Р.В., Кахраманлы, Ю.Н., Кахраманов, Н.Т., Осипчик, В.С.: Аппретированные полимерные нанокompозиты на основе полиэтилена низкой плотности и каолина. *Пластические массы*. 40–43 (2017)
  34. Трифонова, О.М., Панова, Ю.А., Ахметов, И.Г.: Изучение влияния малеинового ангидрида на синтез, морфологию и свойства АБС-пластика. *Пластические массы*. 13–17 (2017)
  35. Chlupova, S., Kelar, J., Slavicek, P.: Changing the Surface Properties of ABS Plastic by Plasma. *PLASMA Phys. Technol.* 4, 32–35 (2017). <https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.32>
  36. Jeon, J.-H., Park, Y.-G., Lee, Y.-H., Lee, D.-J., Kim, H.-D.: Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates containing crosslinkable vinyl methacrylate for antifouling coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, n/a-n/a (2015). <https://doi.org/10.1002/app.42168>
  37. Чурсин, В.И.: Полимерные материалы на основе акрилатов и модифицированных лигносульфонатов. *Пластические массы*. 42–45 (2016)
  38. Минскер, К.С., Заиков, Г.Е.: Достижения и задачи исследований в области старения и стабилизации ПВХ. *Пластические массы*. 27–35 (2001)
  39. Уилки, Ч.: *Саммерс Дж. Профессия*, (2007)

40. Robeyns, J., Vanspeybroeck, P.: Molecular-oriented PVC (MOPVC) and PVC-U pipes for pressure applications in the water industry. *Plast. Rubber Compos.* 34, 318–323 (2005). <https://doi.org/10.1179/174328905X59782>
41. Scheirs, J.: Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. *Mod. polyesters Chem. Technol. polyesters copolyesters.* 495–540 (2004)
42. Dubrovsky, V. V, Shapovalov, V.A., Aderikha, V.N., Pesetskii, S.S.: Effect of hybrid filling with short glass fibers and expanded graphite on structure, rheological and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate). *Mater. Today Commun.* 17, 15–23 (2018)
43. Sanchez-Solis, A., Chavez, R.P., Brito, O.M.: Analysis on the effect of nanographite obtained by an ultrasound technique in polypropylene compounds. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33, 254–269 (2020). <https://doi.org/10.1177/0892705718805181>
44. Уайт, Д.Л., Чой, Д.Д.: Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. *Профессия* (2007)
45. Karian H.G.: *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.* MarcelDekker Inc, NewYork (2003)
46. Varga, J.: Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *J. Mater. Sci.* 27, 2557–2579 (1992)
47. Karian, H.: *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded.* CRC press (2003)
48. Чулеева, Е.В., Чулеев, В.Л., Золотарев, В.М., Василец, Л.Г.: Композиционные материалы на основе поливинилхлорида. Теплофизические, реологические и электрофизические свойства. *Хімічна промисловість України.* 48–54 (2011)
49. Каримова, Г.Г.: Исследование характеристик материала поликарбонат. *Вестник Казанского государственного технического университета им. АН Туполева.* 38–41 (2014)
50. Малкин, А.Я., Вольфсон, С.А., Кулезнев, В.Н., Файдель, Г.И.:

- Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. Химия. 1, 288 (1975)
51. Sapozhnikov, D.A., Sakharova, A.A., Volkova, T. V, Nikulina, A.M., Terent'ev, A.O., Borisov, D.A., Afonicheva, O. V, Korostylev, E. V, Vygodskii, Y.S.: Nanocomposites based on polymethylmethacrylate and silica. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 74, 1039–1042 (2010)
  52. Кузнецов, В.В., Рубцов, Э.Р., Шкуряков, Н.П.: Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы учеб. пособие./ВВ Кузнецов, ЭР Рубцов, НП Шкуряков–СПб. Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ. 80 (2014)
  53. Кузьмин, Ю.А.: Конструкционные и защитно-отделочные материалы в автомобилестроении. Ульяновский гос. технический ун-т, Ульяновск (2009)
  54. Вшивков, С.А., Тюкова, И.С.: Учебно-методический комплекс дисциплины " Технология получения композиционных полимерных наноматериалов". б. и., Екатеринбург (2011)
  55. Лундин, А.Г., Остапкович, А.М., Юшкова, Е.Ю.: Кинетика отверждения эпоксидных смол аминами. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 48, 28–30 (2005)
  56. Ухова, Н.В., Бодулев, А.В., Сивергин, Ю.М., Усманов, С.М.: Моделирование кинетики отверждения системы «Эпоксидная смола-диамины». Вестник Башкирского университета. 19, 823–827 (2014)
  57. Алексеев, С.Н., Розенталь, Н.К.: Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. Строиздат, Москва (1976)
  58. Алентьев, А.Ю., Яблокова, М.Ю.: Связующие для полимерных композиционных материалов. , Москва (2010)
  59. Ендовин, Ю.П., Перерва, О.В., Поливанов, А.Н., Чекрий, Е.Н., Левченко, А.А.: Прямой синтез органохлорсиланов: 70 лет в ГНИИХТЭОС. Химическая промышленность. 6–20 (2015)

60. Воробьев, А.: Полиэфирные смолы. Компоненты и технологии. (2003)
61. Степанищев, Н.А., Тарасов, В.А.: Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками. Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Приборостроение». 53–65 (2010)
62. Воробьев, А.: Фенолоформальдегидные смолы. Компоненты и технологии. 176–179 (2003)
63. Кессених, Р.М., Сотников, В.Г., Триппель, В.Г., Петров, А.В., Похолков, Ю.П., Шумилов, Ю.Н.: Некоторые электрофизические свойства гомологического ряда фенолформальдегидных смол новолачного типа. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 126, 26–35 (1964)
64. Виткалова, И.А., Торлова, А.С., Пикалов, Е.С.: Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе. Научное обозрение. Технические науки. 15–28 (2017)
65. Шабурова, Н.А.: Материаловедение: часть II: Неметаллические материалы: учебное пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. (2011)
66. Краев, И.Д., Попков, О.В., Шульдешов, Е.М., Сорокин, А.Е., Юрков, Г.Ю.: Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений. Труды ВИАМ. (2017)
67. Воробьев, А.: Кремнийорганические смолы. Компоненты и технологии. 9–14 (2004)
68. Кахраманов, Н.Т. оглы, Гурбанова, Р.В.Г., Оглы, К.Ю.Н.: Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. Евразийский союз ученых. 112–118 (2016)
69. Андрианов, К.А., Хананашвили, Л.М.: Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Химия. 230 (1973)



70. Соболевский, М.В.: Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. Изд-во "Химия", Москва (1975)
71. Липатов, Ю.С., Керча, Ю.Ю., Сергеева, Л.М.: Структура и свойства полиуретанов. Наукова думка, Киев (1970)
72. Никитина, Л.Л., Гарипова, Г.И., Гаврилова, О.Е.: Полиуретаны в производстве обуви. Вестник Казанского технологического университета. 59–61 (2011)
73. Воробьев, А.: Эпоксидные смолы. Компоненты и технологии. (2003)
74. Еселев, А.Д., Бобылев, В.А.: Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России. Клеи, герметики, технологии. 2–8 (2006)
75. Зиганшина, М.Р., Байбурина, Э.А., Азизова, Э.Т.: Эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий на основе смолы Э-40, наполненных марганецсодержащим пигментом. Вестник Казанского технологического университета. 18, 141–142 (2015)
76. Еселев, А.Д.: Эпоксидные связующие для полимерных клеев. Клеи. Герметики, Технологии. 11–14 (2005)
77. Еселев, А.Д., Бобылев, В.А.: Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра. Лакокрасочная промышленность. 45–49 (2009)
78. Чеботарева, Е.А., Вишняков, Л.Р.: Полимерные композиционные материалы: формирование структуры и влияние её на свойства (Обзор). Вісник Інженерної академії України. 157–163 (2012)
79. Гаврилов, М.А.: Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ..., Пенза (2014)
80. Гуревич, Л.Э., Владимиров, В.И.: Кинетическая теория прочности. ФТТ. 2, 1783–1792 (1960)
81. Дмитренко, А.В., Иванцев, С.С., Гольдман, А.Я., Демидова, В.А., Литвинов, И.А.: Зависимость физико-механических свойств наполненных полимерных систем от характера связи полимер–

- наполнитель. Высокомолек. соед. 72–78 (1988)
82. Горчаков, Г.И., Баженов, Ю.М.: Строительные материалы. Рипол Классик (1986)
  83. Барашков, Н.Н.: Полимерные композиты: получение, свойства, применение. Наука, Москва (1984)
  84. Шеина, Т.В., Кулешова, Е.Н.: Перспектива применения эпоксидных смол в дорожной отрасли. Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 123–128 (2011)
  85. Приходько, А.П., Харченко, Е.С., Краснюк, А.В.: Модификация полимерной композиции для расширения функциональных свойств ремонтных составов. Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. 96–99 (2009)
  86. Прокопчук, Н.Р., Крутько, Э.Т., Глоба, А.И.: Химическая модификация пленкообразующих веществ: учебное пособие для студентов вузов по специальности "Химическая технология органических веществ, материалов и изделий". БГТУ, Минск (2012)
  87. Вернигорова, В.Н., Саденко, С.М.: Материаловедение полимеров и композиционных материалов на их основе. Монография. ПГУАС, Пенза (2013)
  88. Журавлева, М.В., Крутько, Э.Т., Жарская, Т.А.: Химическая модификация эпоксидианового олигомера полиамидокислотой. Свиридовские чтения. 9, 207–214 (2013)
  89. Крутько, Э.Т., Прокопчук, Н.Р.: Химическая модификация меламиноалкидной и эпоксидной смол. Полимерные материалы и технологии. 3, 47–59 (2017)
  90. Сорокин М.Ф., Осносова Л.А., Тарасов А.В., Ш.Л.Г.: Эпоксидные материалы на основе модифицированных аминных отвердителей. Лакокрасочные материалы и их применение. 4–6 (1988)
  91. Альфонсов, В.А., Беленький, Л.И., Власова, Н.Н.: Получение и свойства

- органических соединений серы. (1998)
92. Неделькин, В.И., Зачернюк, Б.А., Андрианова, О.Б.: Органические полимеры на основе элементной серы и ее простейших соединений. Российский химический журнал. 49, 3–6 (2005)
  93. Неделькин В.И, Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н., Кудряшова И.Н., З.А.Б.: Элементная сера в полимерообразовании. Структура и динамика молекулярных систем Тез. докл. XIX Всеросс. конф. 72 (2012)
  94. Минкин, В.С., Иванов, Б.Н., Костромин, Р.Н., Чистяков, В.В.: Применение тиоколовых герметиков в процессах нефтедобычи. Вестник Казанского технологического университета. 294–295 (2011)
  95. Безгин, В.С., Кочергин, Ю.С.: Конструкционные клеи расплавы на основе полигидроксиэфира. In: Донбаська національна академія будівництва і архітектури. pp. 133–138. Вісник ДонНАБА, Донецька область, м. Макіївка (2014)
  96. Аюпов, М.И., Вольфсон, С.И., Миракова, Т.Ю., Нефедьев, Е.С., Хакимуллин, Ю.Н.: Некоторые аспекты влияния рецептурных факторов на прочностные свойства шин. Казань. Изд-о КГТУ. 80 (2001)
  97. Ашрапов, А.Х., Исламов, А.М., Фахрутдинова, В.Х., Абдрахманова, Л.А., Низамов, Р.К., Ахметова, Р.Т., Юсупова, А.А.: Исследование влияния серосодержащих добавок на поливинилхлоридные композиции. Вестник Казанского технологического университета. 15, 71–74 (2012)
  98. Пичугин, Д.А.: О развитии технологии серобетонного судостроения. Вестник Астраханского государственного технического университета. 114–117 (2007)
  99. Сафаров, А.Х., Московец, А.В., Федорова, Ю.А., Ягафарова, Г.Г., Акчурина, Л.Р.: Экологически безопасный состав серобетона. Вестник Казанского технологического университета. 19, 199–200 (2016)
  100. Сабиров, Р.Ф., Махоткин, А.Ф.: Анализ известных способов

- переработки серы в серобетон, сероасфальт и другие продукты. Вестник Казанского технологического университета. 19, 69–72 (2016)
101. Чихіра І.В., Стухляк П.Д., Букетов А.В., Д.І.Г.: Дослідження адгезійної міцності модифікованих ультразвуком епоксикомпозитів, що містять комплексний наповнювач. In: Вісник НАУ. pp. 291–297. , Київ (2006)
  102. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Ч.І.В.: Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих ультразвуковим полем епоксипластів, що містять “гібридний” наповнювач. Вопросы химии и химической технологии. 122–128 (2005)
  103. Царев, В.Ф., Осипова, М.В.: Модифицирование связующего эластомерной добавкой при получении изделий из полимерных композиционных материалов методом пултрузии. Конструкции из композиционных материалов. 23–25 (1996)
  104. Хозин, В.Г.: Усиление эпоксидных полимеров. ПИК «Дом печати», Казань (2004)
  105. Бобылев, В.А.: Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы. Композитный мир. 14–17 (2006)
  106. Кочнова, З.А., Жаворонок, Е.С., Чалых, А.Е.: Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М. Пэйнт-медиа. (2006)
  107. Brusentseva, T.A., Filippov, A.A., Fomin, V.M., Smirnov, S. V., Veretennikova, I.A.: Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them. Mech. Compos. Mater. 51, 531–538 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9523-6>
  108. Geng, H.T., Liu, J.C., Ren, S.: Effects of Diluent on Mechanical Properties of Hollow Glass Microsphere Reinforced Epoxy Resin Composite. Key Eng. Mater. 680, 525–528 (2016). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.680.525>
  109. Букетов, А., Стухляк, П., Долгов, М.: Дослідження поведінки епоксикомпозитних покриттів в умовах напружено-деформованого стану після їх УФ-опромінення і магнітної обробки. Вісник ТДТУ. 9,

- 36–45 (2004)
110. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д.: Структурна модифікація епоксидних композитів ультрафіолетовою обробкою. Вісник КНУТД. 16, 10–19 (2004)
  111. Черемухина, И.В., Студенцов, В.Н., Ибаев, М.О., Гильман, А.А.: Применение различных физических обработок в технологии наполненных реактопластов. Вестник Саратовского государственного технического университета. 4, (2012)
  112. Букетов, А.В.: Дослідження властивостей модифікованих епоксикомпозитів під впливом теплового поля. Вісник ТДТУ.- Тернопіль. 34–38 (2004)
  113. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В., С.В.З.: Вплив ультразвукової обробки на фізико-хімічні процеси у поверхневих шарах епоксикомпозитів. Процеси механічної обробки в машинобудуванні. 1, 3–19 (2005)
  114. А.В., Б.: Дослідження стійкості до спрацювання модифікованих ультразвуком епоксикомпозитів. Вісник ТДТУ. 34–38 (2006)
  115. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Ч.І.В.: Вплив ультразвукової обробки на корозійну тривкість епоксикомпозитних покриттів. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 814–819 (2006)
  116. Букетов А.В, Сапронов О.О., Браїло М.В., Я.В.М.: Закономірності впливу ультразвукової обробки на властивості композитів з нанодисперсним наповнювачем. In: матеріали 5-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. [«Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»]. pp. 94–96. МОН, Херсонська державна морська академія, Херсон (2013)
  117. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В., Алексенко, В.Л.: Вплив ультразвукової обробки на механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокompозитів. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 126–132 (2013)

118. Постнов, В.И., Вешкин, Е.А., Абрамов, П.А.: Особенности подготовки полимерного связующего для снижения пористости стеклопластиков, получаемых методом вакуумного формования. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 13, 462–468 (2011)
119. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. Збруч, Тернопіль (2008)
120. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Тотосько О.В., Ш.О.П.: Модифікація епоксидних матеріалів електрогідравлічним ударом. Вісник Технологічного університету Поділля. 1, 47–49 (2014)
121. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Тотосько О.В., М.М.М.: Дослідження молекулярної рухливості епоксидного в'язучого у модифікованих електроіскровим гідроударом композитах. In: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні. pp. 379–384. ДДМА, Краматорськ (2006)
122. Brenner, С.Е.: Cavitation and bubble dynamics, (1995)
123. Н.К., Б.: Механохимия высокомолекулярных соединений. Химия, Москва (1978)
124. 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). <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9664-0>
125. Малкин, А.Я., Исаев, А.И.: Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с. Поступила. 30, 14 (2007)
126. Рожкова, Е.П., Венедиктов, Е.А.: Исследование влияния температуры на вязкость эпоксидной смолы ЭД-20. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 56, 136–137 (2013)
127. Грасси, Н.: Химия процессов деструкции полимеров: Пер. с англ. Изд-во иностр. лит., Москва (1959)
128. Симионеску, К., Опреа, К.: Механохимия высокомолекулярных

- соединений/Перевод с румынского. Мир, Москва (1970)
129. Казале, А., Портер, Р., Кнебельман, А.М., Куличихин, С.Г.: Реакции полимеров под действием напряжений: Пер. с англ. Химия. Ленингр. отд-ние (1983)
  130. Хмелев, В.Н., Попова, О.В.: Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. , Барнаул (1997)
  131. Б.А., Ш.: Пути повышения долговечности эпоксидных покрытий. УЗИНТИ, Ташкент (1971)
  132. Хозин, В.Г.: Влияние виброобработки на структурные переходы в олигомерах. Высокомолекулярн. соед.—Сер. Б. 19, 628–630 (1977)
  133. Хозин, В.Г., Каримов, А.А., Дементьева, И.Н., Френкель, С.Я.: Изменение структуры эпоксидных олигомеров при виброобработке. Высокомолек. соед. 25, 819 (1983)
  134. Хозин, В.Г., Мурафа, А.В., Череватский, А.М.: Принципы усиления эпоксидных связующих. Механика композитных материалов. 130–135 (1987)
  135. Хозин, В.Г.: Виброакустическая модификация эпоксидных олигомеров. Наукова думка, Киев (1990)
  136. Колосов, А.Е., Хозин, В.Г., Каримов, А.А.: Виброакустический эффект при ультразвуковой пропитке волокнистых композитов. Механика композиционных материалов. 743–746 (1987)
  137. А.А., Каримов Колосов А.Е., Репелис И.А., Хозин В.Г., К.В.В.: No Title. Механика композитных материалов. 724–731 (1989)
  138. Тризно М.С., Вишневка Л.П., Москалев Е.В., Б.О.В.: Отверждение эпоксидных компаундов при ультразвуковой обработке. Пластические массы. 60–61 (1982)
  139. Аркадьевич, Б.И.: Исследование влияния ультразвуковой обработки на износостойкость пар трения, восстановленных полиамидных покрытий. In: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. р. 23. , Минск (1969)

140. Кирш, И.А., Чалых, Т.И., Ананьев, В.В., Заиков, Г.Е.: Модификация свойств биodeградируемых полимерных композиций при воздействии ультразвука на их расплавы. Вестник Казанского технологического университета. 18, (2015)
141. Мезина, Е.А., Лосев, Н.В., Липатова, И.М.: Получение композиционных материалов на основе хитозана и механоакустически активированной микрокристаллической целлюлозы. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 58, 60–65 (2015)
142. Федотова, А.В., Фролова, Ю.В.: Полимерные нанокоспозиции для поверхностной защиты мясных продуктов. Мясная индустрия. 55–58 (2012)
143. Мезина, Е.А., Липатова, И.М.: Влияние природы наполнителя и механической активации на структуру полимерной матрицы в наполненных хитозановых пленках. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 57, 106–111 (2014)
144. Колесников, А.А.: Выявление оптимальных режимов и условий ультразвукового воздействия для диспергирования растворов полимерных композиционных материалов. Ли РИ, Кузнецов ММ. 18–21 (2013)
145. Фролова, Ю.В., Кирш, И.А., Безнаева, О.В., Помогова, Д.А., Тихомиров, А.А.: Создание упаковочных полимерных материалов с антимикробными свойствами. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 7, (2017)
146. Колосов, А.Е.: Некоторые аспекты создания функциональных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения. Вчені записки Таврійського національного університету імені ВІ Вернадського. Серія Технічні науки. 132–136 (2018)
147. АЕ, Д.К.: Класичні та наномодифіковані полімерні композити функціонального призначення. прикладні науково-технічні дослідження. 104 (2019)



148. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Микитишин А.Г., Г.І.М.: Корозійна стійкість полімерних композитів (комплексний підхід та дослідження). Хімічна промисловість України. 25–30 (2002)
149. Букетов А.В., Алексенко В.Л., Красенький В.М., П.А.П.: Корозійна тривкість епоксидних функціонально-градієнтних покриттів у середовищі бензину. In: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (12-14 жовтня). pp. 77–78. ХДМІ, Херсон (2011)
150. Сапронов, О.О., Букетов, Л.В., Лещенко, О.В., Нігалатій, В.Д.: Антикорозійні покриття на основі епоксидного зв'язування для захисту устаткування морського та річкового транспорту. Науковий вісник НЛТУ України. 26, 268–277 (2016)
151. Бурдонов, А.Е., Барахтенко, В.В., Зелинская, Е.В., Толмачева, Н.А.: Теплоизоляционный материал на основе термореактивных смол и отходов теплоэнергетики. Строительные материалы. 48–52 (2015)
152. Кадиров, Д.М., Нефедьев, С.Е., Кадирова, Д.М., Нефедьев, Е.С.: Саморегулирующаяся токопроводящая греющая композиция. Вестник Казанского технологического университета. 16, 123–125 (2013)
153. Новак, Д.С., Березненко, Н.М.: Вплив вмісту струмопровідних наповнювачів на властивості полімерних композицій. Перспективні полімерні матеріали та технології. 63–69 (2015)
154. Киёмов, Ш.Н., Соттикулов, Э.С., Джалилов, А.Т.: Получение кремнийсодержащего диуретана. Universum: технические науки. 67–70 (2018)
155. Корабельников, Д.В., Ленский, М.А., Ожогин, А.В.: Повышение термо- и износостойкости полимерных фрикционных композиций добавкой полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 55, 87–89 (2012)

156. Букетов А.В., Браїло М.В., А.В.Л.: Епоксидні композити трибологічного призначення: монографія. Presented at the (2017)
157. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., Акімов, О.В.: Трибологічні властивості епоксикомполімерів, наповнених дисперсними частинками і термопластами. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 28–35 (2016)
158. Букетов, А.В., Браило, Н.В.: Исследование трибологических свойств эпоксикомполімерных материалов. Механика композиционных материалов и конструкций. 21, 170–189 (2015)
159. Сабадаха, Е.Н., Прокопчук, Н.Р., Шутова, А.Л., Глоба, А.И.: Термостабильные композиционные материалы. Труды БГТУ. Серия 2 Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 108–115 (2017)
160. Букетов А.В., Акімов А.В., С.А.А.: Полимеркомпозитные защитные огнеупорные покрытия: монографія. ХГМА, Херсон (2017)
161. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Акімов, А.В., Браило, Н.В., Зинченко, Д.А.: Улучшение теплофизических свойств композиционных материалов на основе пластифицированной эпоксидной матрицы путем введения огнеупорных мелкозернистых наполнителей различной физической природы. Механика композиционных материалов и конструкций. 22, 254–268 (2016)
162. Кондрашов, С.В., Шашкеев, К.А., Петрова, Г.Н., Мекалина, И.В.: Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами. Авиационные материалы и технологии. 405–419 (2017)
163. Железняк, В.Г., Чурсова, Л.В.: Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения. Авиационные материалы и технологии. 47–50 (2014)
164. Макаревич, А.В., Банний, В.А.: Радиопоглощающие полимерные композиционные материалы в технике СВЧ. Материалы, технологии, инструменты. 4, 24–32 (1999)

165. Бочаров, Ю.Н., Жук, В.В., Пыльнева, А.И.: Компактные композитные опоры с изолирующими стойками для высоковольтных воздушных линий. Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 7–15 (2014)
166. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Редько, О.І.: Залежність гідроабразивної зносостійкості епоксикомполітів від природи і вмісту двокомпонентного наповнювача. Проблеми тертя та зношування. 159–174 (2010)
167. Букетов, А.В., Добротвор, І.Г., Добротвор, Н.В., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г., Добротвор, Н.В.: Композиція з поліпшеними антикорозійними властивостями. (2008)
168. Яковлева Р. А., Попов Ю. В., Обиженко Т. Н., Григоренко А. Н., Новак С. В., Д.А.В.: No Title. In: Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады международной конференции «Композит – 2007». Саратов, 3-6 июля. pp. 339–342. СГТУ, Саратов (2007)
169. Каблов, В.Ф., Бондаренко, С.Н., Кондрашова, Е.В.: Огнестойкая композиция для вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной диановой смолы, наполненная окисленным графитом. Пластические массы. 47–48 (2003)
170. Джатиева, Р.Д.: Исследование доломита в качестве наполнителя полимерных композиций. Пластмассы со специальными свойствами сборник научных трудов.–СПб. ЦОП" Профессия. 317–319 (2011)
171. Кахраманов, Н.Т., Азизов, А.Г., Осипчик, В.С., Мамедли, У.М., Арзуманова, Н.Б.: Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. Пластические массы. 49–57 (2016)
172. Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Brailo, M., Leshchenko, O., Bencheikh, L., Menou, A.: Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 628, 167–179 (2016). <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1137122>

173. Buketov, A. V., Dolgov, N.A., Saprionov, A.A., Nigalatii, V.D., Babich, N. V.: Mechanical Characteristics of Epoxy Nanocomposite Coatings with Ultradisperse Diamond Particles. *Strength Mater.* 49, 464–471 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11223-017-9888-y>
174. De Vivo, B., Lamberti, P., Tucci, V., Guadagno, L., Vertuccio, L., Vittoria, V., Sorrentino, A.: Comparison of the physical properties of epoxy-based composites filled with different types of carbon nanotubes for aeronautic applications. *Adv. Polym. Technol.* 31, 205–218 (2012). <https://doi.org/10.1002/adv.21284>
175. Iyer, G., Gorur, R., Richert, R., Krivda, A., Schmidt, L.: Dielectric properties of epoxy based nanocomposites for high voltage insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 18, 659–666 (2011). <https://doi.org/10.1109/TDEI.2011.5931050>
176. Siyu Zhang, Hongliang Zhang, Zongren Peng: Electrical properties of epoxy-based nanocomposites filled with graphene oxide. In: 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD). pp. 108–111. IEEE (2016)
177. Xi, Y., Ishikawa, H., Bin, Y., Matsuo, M.: Positive temperature coefficient effect of LMWPE–UHMWPE blends filled with short carbon fibers. *Carbon* N. Y. 42, 1699–1706 (2004)
178. Zhai, L.L., Ling, G.P., Wang, Y.W.: Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on adhesion strength of epoxy adhesive and steel. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28, 23–28 (2008)
179. Jiang, W., Jin, F.-L., Park, S.-J.: Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 594–596 (2012)
180. Сажин, Б.И.: Электрические свойства полимеров. Издание 3. (1986)
181. Э, К.: Наполнители для полимерных композиционных материалов. Химия, Москва (1981)
182. Быков, Е.А., Дегтярев, В.В.: Современные наполнители-важный фактор повышения конкурентоспособности композитов. По материалам доклада на конференции" Полимерные материалы, композиты и

- изделия из них". Пластические массы. 32–36 (2006)
183. Гюльмисарян, Т.Г., Левенберг, И.П.: Расширение ассортимента технического углерода для наполненных полимерных материалов. Технологии нефти и газа. 33–38 (2005)
  184. Кац, Г.С., Милевски, Д.В.: перевод с англ., справочное пос./Наполнители для полимерных композиционных материалов. 736с (1981)
  185. Moghaddam, M.K., Breede, A., Dimassi, A., Lang, W.: Piezoresistive Pressure Sensors for Resin Flow Monitoring in Carbon Fibre-Reinforced Composite. Proceedings. 1, 339 (2017). <https://doi.org/10.3390/proceedings1040339>
  186. V., B.: Polymer/carbon nanotubes composites in electronics and sensor application. *Funct. Compos. Carbon Nanotub. Appl.* 137–191 (2009)
  187. Cheng, G.-S., Hu, J.-W., Yao, H.-S., Li, M.-W., Zhang, M.-Q.: Gas-sensitive Electroconductive Polymeric Composites. *CHINESE J. Appl. Chem.* 21, 325–331 (2004)
  188. Homer, M.L., Lim, J.R., Manatt, K., Kisor, A., Manfreda, A.M., Lara, L., Jewell, A.D., Yen, S.-P.S., Zhou, H., Shevade, A.V., Ryan, M.A.: Temperature effects on polymer-carbon composite sensors: Evaluating the role of polymer molecular weight and carbon loading. In: *Proceedings of IEEE Sensors 2003 (IEEE Cat. No.03CH37498)*. pp. 877–881. IEEE
  189. Jie, L., Ping, Z., Shugao, Z.: The Effects of Carbon Black on Conductive Polymer Composites. *Mod. Plast. Process. Appl.* 16, 58–60 (2004)
  190. Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., Aurbach, D.: Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *J. Mater. Chem. A.* 5, 12653–12672 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TA00863E>
  191. Khan, W., Sharma, R., Saini, P.: Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In: *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. InTech (2016)
  192. M, H. et al.: Electrically conductive composites and composite fibers. *Vlakna*

- a Text. 15, 31–36 (2008)
193. Chung, D.D.L.: Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *Carbon* N. Y. 50, 3342–3353 (2012)
  194. Старокадомский, Д., Журавский, С., Ткаченко, А.: Действие малых добавок углеродных нанотрубок с исходной и окисленной поверхностью на механические показатели и стойкость олиэпоксидного композита. *Пластические массы*. 24–26 (2017)
  195. Доценко, О.А., Сусяев, В.И., Кузнецов, В.Л., Мазов, И.Н., Кочеткова, О.А.: Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур. Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. (2011)
  196. Лисенков, Е.А., Гомза, Ю.П., Клепко, В.В., Куницький, Ю.А.: Структура багаточарових карбонанотрубок та нанокompозитів на їх основі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 11, 361–366 (2010)
  197. Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A., Röttschke, P.: Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon* N. Y. 42, 1153–1158 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.043>
  198. Сапронов, А.А., Бень, А.П., Букетова, Н.Н.: Исследование адгезионных и физико-механических свойств эпоксидных нанокompозитов, наполненных фуллереном C 60. *Пластические массы*. 18–21 (2015)
  199. Хлестова, Д.Р., Байрушин, Ф.Т.: К вопросу о практическом использовании графена. *Инновационное развитие*. 23–24 (2017)
  200. Букетов А.В., Сапронов О.О., Алексенко В.Л., Я.В.М.: Дослідження впливу нанодисперсного алмазу на властивості нанокompозитів. In: матеріали 4-ї Всеукр. наук.-практ. конф. [«Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування»], (Херсон 9 – 11 жовтня 2013 року) / МОН. pp. 89–91. Херсонська державна морська академія, Херсон (2013)
  201. Zhang, Q., Wang, J., Zhang, B.-Y., Guo, B.-H., Yu, J., Guo, Z.-X.: Improved

- electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly. *Compos. Sci. Technol.* 179, 106–114 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.008>
202. R. J. Mailabari, O.M. and Z.B.: Dispersion Of Carbon Black In Epoxy Resin And The Electrical Property Of The Nanocomposite. *J. Eng. Appl. Sci.* 11, (2016)
203. Mamunya, E.P., Davidenko, V.V., Lebedev, E.V.: Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Compos. Interfaces.* 4, 169–176 (1996). <https://doi.org/10.1163/156855497X00145>
204. Wei Zhang, Blackburn, R.S., Dehghani-Sanij, A.A.: Carbon Black Reinforced Epoxy Resin Nanocomposites as Bending Sensors. *J. Compos. Mater.* 43, 367–376 (2009). <https://doi.org/10.1177/0021998308099308>
205. Choi, H.-J., Kim, M.S., Ahn, D., Yeo, S.Y., Lee, S.: Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.* 9, 6338 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>
206. 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, (2019). <https://doi.org/10.15407/fm26.02.403>
207. Jianwen Xu, Wong, M., Wong, C.P.: Super high dielectric constant carbon black-filled polymer composites as integral capacitor dielectrics. In: 2004 Proceedings. 54th Electronic Components and Technology Conference (IEEE Cat. No.04CH37546). pp. 536–541. IEEE
208. Dang, Z.-M., Yuan, J.-K., Zha, J.-W., Hu, P.-H., Wang, D.-R., Cheng, Z.-Y.: High-permittivity polymer nanocomposites: Influence of interface on dielectric properties. *J. Adv. Dielectr.* 3, 1330004 (2013)
209. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Б.В.В. и др.: Технология полимерных материалов. Профессия, Санкт Петербург (2008)
210. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Г.Г.С. и др.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология 3-е изд.

- Профессия, Санкт Петербург (2008)
211. Гюльмисарян, Т.Г., Левенберг, И.П.: Производство технического углерода: состояние и тенденции. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 6–10 (2008)
212. Суровикии, В.Ф.: Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов. Российский химический журнал. 51, 92–97 (2007)
213. Jebur, S.K.: Carbon black production, analyzing and characterization. Masters Theses. 22 (2018)
214. CARBON BLACK WIKI, <https://pentacarbon.de/wiki/>
215. Кохановская, О.А., Раздьяконова, Г.И.: Анализ эффективности способов окисления технического углерода. Динамика систем, механизмов и машин. 204–208 (2012)
216. 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)
217. Букетов, А.В., Красенький, В.М.: Вплив дисперсності наповнювача на адгезійну міцність та залишкові напруження в епоксикомпозитах. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 95–103 (2012)
218. Карякина, М.И.: Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Химия (1988)
219. 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 c60 particles. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. 9, 141–161 (2018). <https://doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30>
220. 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)
221. Крупенникова, В.Е., Раднаева, В.Д., Танганов, Б.Б.: Определение динамической вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+ Pro. ВСГТУ, Улан-Удэ (2011)
222. A.I., M.A.Y.I.: Rheology: concepts, Methods, and Applications 2nd Edition. ChemTec Publishing (2012)
223. Malkin, A.Y., Isayev, A.I.: Rheology: concepts, methods, and applications 3rd Edition. ChemTec Publishing; 3 edition (March 6, 2017) (2017)
224. Сапронов, О.О.: Оптимізація складу захисного покриття методом математичного планування експерименту. Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. 260–267 (2013)
225. Букетов, А., Браїло, М.: Оптимізація вмісту і природи інгредієнтів епоксидної матриці за її властивостями. Вісник Тернопільського національного технічного університету. 90–99 (2014)
226. Букетов, А.В., Браило, Н.В., Алексенко, В.Л., Сапронов, А.А.: Применение метода математического планирования эксперимента для определения состава эпоксикомпозитов. 23–35 (2014)
227. Brailo, M. V, Buketov, A. V, Yakushchenko, S. V, Sapronov, O.O., Dulebova, L.: Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. Presented at the (2018)
228. Низина, Т.А., Кисляков, П.А., Кузнецов, Н.М.: Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами. In: Актуальные вопросы строительства. pp. 133–138 (2008)
229. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Чихіра, І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. (2011)
230. Buketov A.V., Sapronov O.O., A.V.L.: Epoxy nanocomposites: monograph. KSMA, Kherson (2015)

231. Букетов А.В., Сапронов О.О., Браїло М.В., А.В.Л.: Дослідження впливу ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних антикорозійних нанокompозитів. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 126–132 (2013)
232. Яковлев, А.Д., Шитова, Т.А., Евтюков, Н.З., Михайлов, Н.В., Новоселова, Н.А.: Изучение адгезионного взаимодействия эпоксиолигомеров с поверхностью алюминиевой пудры. Журнал прикладной химии. 1891–1893 (1979)
233. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксикompозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. Збруч, Тернопіль (2009)
234. Прошин, А.П., Королев, Е.В., Калинин, Е.Г.: Структура и свойства модифицированного серного вяжущего. Строительные материалы. 6–9 (2005)
235. Порфирьева, Р.Т., Юсупова, А.А., Ахметов, Т.Г.: Технология и структурообразование в серных композициях. Вестник Казанского технологического университета. 60–66 (2003)
236. Юсупова, А.А., Ахметова, Р.Т., Первушин, В.А., Хацринов, А.И., Аглиуллина, И.Р.: Квантовохимическое моделирование хемосорбции электрофильных активаторов и серы на поверхности кремнеземсодержащих соединений. Вестник Казанского технологического университета. 7–13 (2011)
237. Pauling, L.: The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. J. Am. Chem. Soc. 54, 3570–3582 (1932). <https://doi.org/10.1021/ja01348a011>
238. Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond... Cornell university press Ithaca, NY (1960)
239. Майнулов А.В., Р.В.И.: Основы химии для детей и взрослых изд., перераб. и доп. ЗАО Издательство Центрполиграф, Москва (2016)
240. Колесов С.Н., К.И.С.: Материаловедение и технология конструкционных материалов: Учебник для вузов 2-е изд., перераб. и

- доп. Высш. Шк., Москва (2007)
241. Браїло, М.В.: Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачів. Вісник Житомирського державного технологічного університету. Сер. Технічні науки. 3–12 (2013)
242. Сапронов, О.О.: Дослідження природи хімічних і фізичних зв'язків епоксидних нанокompозитів методом ІЧ-, ЕПР-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії. Наукові нотатки. 187–198 (2013)
243. Букетов, А., Сапронов, О.: Дослідження властивостей епоксикompозитів, наповнених нанодисперсним алмазом, методом ІЧ-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії. Вісник Тернопільського національного технічного університету. 190–198 (2013)
244. Buketov, A. V, Sapronov, O.O., Brailo, M. V: Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler. *Strength Mater.* 46, 717–723 (2014)
245. Doyle, C.D.: Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. *Anal. Chem.* 33, 77–79 (1961)
246. Elbyli, I.Y. and Piskin, S.: Thermal analysis and calorimetry. Presented at the (2006)
247. Barkia, H., Belkbir, L. and Jayaweera, S.A.A.: Thermal analysis and calorimetry. 86, 121 (2006)
248. 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)
249. Zatsepin A. F., Fotiyev A. A., D.I.A.: About assessment of apparent activation energy of exothermic processes on derivatographic data. *Mag. Inorg. Chem.* 2883–2885 (1973)
250. Broido, A.: A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 7, 1761–1773 (1969)

251. 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)
252. Prabhu, T.N., Demappa, T., Harish, V.: Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites. *OSR J. Appl. Chem. (IOSRJAC)*.-2012.-1 (1).-P. 39–44 (2012)
253. Шилов, Н.В.: Верификация шаблонов алгоритмов для метода отката и метода ветвей и границ. Моделирование и анализ информационных систем. 18, 168–180 (2011)
254. Буч, Г., Якобсон, А., Рамбо, Д.: UML. 2-е изд. СПб. Питер. (2006)
255. Алгоритмы сортировки слиянием и быстрой сортировки [Электронный ресурс]:
256. Якобсон, А., Буч, Г., Рамбо, Д.: Унифицированный процесс разработки программного обеспечения. СПб. Питер. 496, 3 (2002)
257. 16. Алгоритм. Свойства алгоритма [Электронный ресурс]:
258. ГОСТ 19.701–90 (ИСО 5807–85) [Электронный ресурс] «Единая система программной документации».
259. Раздьяконова, Г.И., Лихолобов, В.А., Моисеевская, Г.В., Петин, А.А., Караваев, М.Ю.: Инновационный углерод. От идеи до технологии.- Научное издание. Омск Изд-во ОмГТУ. 98 (2014)
260. Салахов, И.И., Калугина, Е.В., Моисеевская, Г.В., Маслеников, И.И., Камаев, Д.В., Закиров, И.Ф., Фатыхов, М.Г.: Влияние характеристик технического углерода на свойства концентратов полиэтиленового компаунда и труб на его основе. *Пластические массы*. 30–35 (2017)
261. Хмелев, В.Н., Леонов, Г.В., Барсуков, Р.В., Цыганок, С.Н., Шалунов, А.В.: Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального ..., Бийск (2007)
262. Brennen C.E.: *Cavitation and bubble dynamics*. Oxford University Press,

- New York (1995)
263. Brennen, C.E.: Cavitation and bubble dynamics. Cambridge University Press (2014)
264. Барамбойм, Н.К.: Механохимия высокомолекулярных соединений. Издание 3-е. Химия, Москва (1988)
265. Huang, Y.D., Liu, L., Qiu, J.H., Shao, L.: Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites. *Compos. Sci. Technol.* 62, 2153–2159 (2002)
266. Пахомов, К.С., Антипов, Ю.В., Симонов-Емельянов, И.Д.: Реологические свойства вязкого эпоксидного олигомера. *Пластические массы.* 13–14 (2016)
267. Анпилогова, В.С., Кравченко, Т.П., Николаева, Н.Ю., Ней, З.Л., Осипчик, В.С.: Реологические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности. *Пластические массы.* 9–11 (2016)
268. Ермаханова, А., Исмаилов, М.: Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы. *Kompleks. ispol'zovanie Miner. syr'â/Complex Use Miner. Resour. shikisattardy Keshendi Paid.* 307, 105–114 (2018). <https://doi.org/10.31643/2018/6445.36>
269. Пол, Д., Бакнелл, К.: Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства. *Научные основы и технологии* (2009)
270. Griffith, A.A., Gilman, J.J.: VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character.* 221, 163–198 (1921). <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>
271. Griffith, A.A., Gilman, J.J.: The phenomena of rupture and flow in solids. *Trans. ASM.* 61, 855–906 (1968)
272. Трофимов, Н.Н., Канович, М.З.: Прочность и надежность композитов. М.: Наука, Москва (2014)
273. Buketov, A., Stukhlyak, P., Maruschak, P., Panin, S. V., Menou, A.: Regularities of Impact Failure of Epoxy Composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microfiller

- and their Analysis on the Basis of External Surface Layer Concept. *Key Eng. Mater.* 712, 149–154 (2016).  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.712.149>
274. Buketov, A. V., Sapronov, O.O., Brailo, M. V.: Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler. *Strength Mater.* 46, 717–723 (2014).  
<https://doi.org/10.1007/s11223-014-9605-z>
275. Ahmed, M.A., Ebrahim, M.I.: Effect of zirconium oxide nano-fillers addition on the flexural strength, fracture toughness, and hardness of heat-polymerized acrylic resin. *World J. nano Sci. Eng.* 2014, (2014)
276. Thomas, A.G.: The Development of Fracture Mechanics for Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* 67, 50–67 (1994). <https://doi.org/10.5254/1.3538688>
277. Журков, С.Н., Куксенко, В.С., Слуцкер, А.И.: Образование субмикроскопических трещин в полимерах под нагрузкой. *Физика твердого тела.* 11, 296 (1969)
278. Stukhlyak, P.D., Buketov, A. V., Panin, S. V., Maruschak, P.O., Moroz, K.M., Poltaranin, M.A., Vukherer, T., Kornienko, L.A., Lyukshin, V.A.: Structural fracture scales in shock-loaded epoxy composites. *Phys. Mesomech.* 18, 58–74 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1029959915010075>
279. Барсуков, Р.В.: Исследование процесса ультразвукового воздействия на технологические среды и повышение эффективности технологических аппаратов, (2005)
280. Стрэтт, Д.В.: Теория звука. Т. 1. М, пер. с англ. изд. П.Н. Успенский, С.А Каменецкий. ГИТТЛ, Москва (1940)
281. Розенберг, Л.Д.: Физические основы ультразвуковой технологии. Наука, Москва (1970)
282. Tiwari, S.K., Mishra, J., Hatui, G., Nayak, G.C.: Conductive Polymer Composites Based on Carbon Nanomaterials. 117–142 (2017).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9_4)
283. Bertasius, P., Meisak, D., Macutkevicius, J., Kuzhir, P., Selskis, A., Volnyanko,

- E., Banys, J.: Fine Tuning of Electrical Transport and Dielectric Properties of Epoxy/Carbon Nanotubes Composites via Magnesium Oxide Additives. *Polymers (Basel)*. 11, 2044 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11122044>
284. Blanco, M., Kortaberria, G., Jimeno, A., Arruti, P., Tercjak, A., Mondragon, I.: 5 Nanocomposites based on polymer matrix and carbon nanotubes as studied by dielectric spectroscopy. , Kerala, India (2009)
285. Buketov A.V., Smetankin S.A., Akimov A.V., K.A.G.: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* 26, (2019). <https://doi.org/10.15407/fm26.02.403>
286. Kremer, F., Schönhals, A.: *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media (2002)
287. Sinha, S., Chatterjee, S.K., Ghosh, J., Meikap, A.K.: Analysis of the dielectric relaxation and ac conductivity behavior of polyvinyl alcohol-cadmium selenide nanocomposite films. *Polym. Compos.* 38, 287–298 (2017). <https://doi.org/10.1002/pc.23586>
288. Rebeque, P.V., Silva, M.J., Cena, C.R., Nagashima, H.N., Malmonge, J.A., Kanda, D.H.F.: Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. *Polym. Compos.* 40, 7–15 (2019). <https://doi.org/10.1002/pc.24588>
289. McCullen, S.D., Stevens, D.R., Roberts, W.A., Ojha, S.S., Clarke, L.I., Gorga, R.E.: Morphological, Electrical, and Mechanical Characterization of Electrospun Nanofiber Mats Containing Multiwalled Carbon Nanotubes. *Macromolecules*. 40, 997–1003 (2007). <https://doi.org/10.1021/ma061735c>
290. Klepko, V. V, Lysenkov, E.A.: Features of percolation transition in systems on the basis of oligoglycols and carbon nanotubes. *Ukr. J. Phys.* 60, 944 (2015)
291. Kirkpatrick, S.: Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-Medium Theories. *Phys. Rev. Lett.* 27, 1722–1725 (1971). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1722>

292. Efros, A.L., Shklovskii, B.I.: Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold. *Phys. status solidi*. 76, 475–485 (1976). <https://doi.org/10.1002/pssb.2220760205>
293. Clerc, J.P., Giraud, G., Laugier, J.M., Luck, J.M.: The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models. *Adv. Phys.* 39, 191–309 (1990). <https://doi.org/10.1080/00018739000101501>
294. Lysenkov, E.A., Klepko, V. V.: Analysis of Percolation Behavior of Electrical Conductivity of the Systems Based on Polyethers and Carbon Nanotubes. *J. Nano- Electron. Phys.* 8, 01017-1-01017–7 (2016). [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01017)
295. Lysenkov, E.A., Klepko, V. V.: Features of percolation transition in nanocomposites based on polyethers and carbon nanotubes. *J. Phys. Stud.* 20, 3702 (2016). <https://doi.org/10.30970/jps.20.3702>
296. Macutkevic, J., Kuzhir, P., Paddubskaya, A., Maksimenko, S., Banys, J., Celzard, A., Fierro, V., Stefanutti, E., Cataldo, A., Micciulla, F., Bellucci, S.: Epoxy Resin/Carbon Black Composites Below the Percolation Threshold. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 5434–5439 (2013). <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7547>
297. Antunes, R.A., de Oliveira, M.C.L., Ett, G., Ett, V.: Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *J. Power Sources*. 196, 2945–2961 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>
298. Zhang, L., Wang, W., Wang, X., Bass, P., Cheng, Z.-Y.: Metal-polymer nanocomposites with high percolation threshold and high dielectric constant. *Appl. Phys. Lett.* 103, 232903 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4838237>
299. Macutkevic, J., Seliuta, D., Valušis, G., Banys, J., Kuznetsov, V., Moseenkov, S., Shenderova, O.: High dielectric permittivity of percolative composites based on onion-like carbon. *Appl. Phys. Lett.* 95, 112901 (2009).



- <https://doi.org/10.1063/1.3224187>
300. Wang, L., Dang, Z.-M.: Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold. *Appl. Phys. Lett.* 87, 042903 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1996842>
  301. Macutkevic, J., Kuzhir, P., Paddubskaya, A., Maksimenko, S., Banys, J., Celzard, A., Fierro, V., Bistarelli, S., Cataldo, A., Micciulla, F., Bellucci, S.: Electrical transport in carbon black-epoxy resin composites at different temperatures. *J. Appl. Phys.* 114, 033707 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4815870>
  302. Abdelaziz, M.: The effects of carbon nanoparticles on thermal and dielectric properties of bisphenol A polycarbonate. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 28, 1026–1046 (2015). <https://doi.org/10.1177/0892705713495436>
  303. Хамханов, К.М.: Основы планирования эксперимента./Хамханов КМ Методическое пособие. ВСГУТУ (2001)
  304. Реброва, И.А.: Планирование эксперимента. , Омск (2010)
  305. Сидняев, Н.И., Вилисова, Н.Т.: Введение в теорию планирования эксперимента. In: учеб. пособие. p. 463. Изд-во МГТУ им. НЭ Баумана, Москва (2011)
  306. Brailo, M. V, Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., Yakushchenko, S. V: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ. Math. Ser.* 88–100 (2019)
  307. 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)
  308. Peruzzi, V.V., da Silva, G.A., Renaux, C., Flandre, D., Gimenez, S.P.: Using Statistical Student’s  $t$ -Test to Qualify the Electrical Performance of the Diamond MOSFETs. In: 2018 33rd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). pp. 1–4. IEEE (2018)
  309. Basu, D.: Randomization analysis of experimental data: the Fisher randomization test. In: *Selected Works of Debabrata Basu.* pp. 305–325. Springer (2011)

310. McCrum-Gardner, E.: Which is the correct statistical test to use? *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.* 46, 38–41 (2008)
311. Napitupulu, D.: Cochran Q-Test for Criteria Validation of PeGI Framework. In: *Journal of Physics: Conference Series*. p. 12037. IOP Publishing (2020)

## ДОДАТКИ

Додаток А. Акт впровадження

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Представник Avrey Commerce Ltd.

  
К.І.Тарасюк  
19.12.2019 р.  
Company No. 2018

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з науково-педагогічної роботи  
Херсонської державної морської академії,  
к.т.н., доцент

  
А.П. Бонь  
23.12.2019 р.  
55219930

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений у тому, що у 2019 р. співробітниками Херсонської державної морської академії проводилось дослідження складу (їх оптимізації), структури, властивостей, технології формування і нанесення композитного матеріалу на основі композиції із модифікатором з метою підвищеної стійкості до корозії та гідроабразиву технологічного устаткування.

Розроблений матеріал містить: адгезійний шар, що забезпечує значне підвищення адгезійної міцності полімеру до основи; функціональні шари, які за рахунок високих показників фізико-механічних властивостей і незначної собівартості забезпечують надійність у процесі експлуатації з метою підвищення зносостійкості деталей.

Підготовка до відновлюваних робіт та нанесення покриття складається із наступних операцій: демонтаж деталей; видалення з поверхонь знежирювачем. Далі наносять адгезійно - функціональний шар покриття.

Склад захисного покриття:

Адгезійно - функціональний шар для низьковуглецевих сталей складається з наступних компонентів:

- |  |             |
|--|-------------|
| - епоксидний діановий олігомер ЕД-20   | 100 мас.ч.  |
| - твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)   | 10 мас.ч.   |
| - модифікатор 4,4 – сульфонилбис(4,1–фенилен)бис(N,N – диетилдитиокарбамат),<br>формула якого має вид: $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ | 1,50 мас.ч. |

Адгезійно - функціональний шар для алюмінієвих деформованих сплавів складається з наступних компонентів:

- |  |             |
|--|-------------|
| - епоксидний діановий олігомер ЕД-20   | 100 мас.ч.  |
| - твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)   | 10 мас.ч.   |
| - модифікатор 4,4 – сульфонилбис(4,1–фенилен)бис(N,N – диетилдитиокарбамат),<br>формула якого має вид: $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ | 1,75 мас.ч. |

Адгезійно - функціональний шар наносять методом пневматичного розпилення, який дозволяє сформувати рівномірні за товщиною шари матеріалу на довговимірних поверхнях низьковуглецевої та алюмінієвих деформованих сплавів будь-якої конфігурації.

Впровадження розроблених матеріалів і технологічного регламенту їх формування забезпечує отримання значного економічного ефекту та водночас зменшення затраченого часу на операції, пов'язаних із періодичним нанесенням покриття, а також дозволяє:

- підвищити корозійну та гідроабразивну стійкість деталей у 1,9...2,4 рази;
- зменшити періодичність відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.


Від Avrey Commerce Ltd.


  
\_\_\_\_\_  
К.І.Тарасюк



Від Херсонської державної морської академії

  
\_\_\_\_\_  
А.В. Букетов

  
\_\_\_\_\_  
С.О. Сметанкін

  
\_\_\_\_\_  
В.М.Яцюк

Додаток Б

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д., Шарко, О.В., Наговський, Д.А., Скирденко, О.І.: Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності і експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. Вісник ХНТУ. **4** (55), 203–208 (2015). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів та участь у проведенні експериментальних досліджень адгезійних властивостей й залишкових напружень).
2. Букетов, А.В., **Сметанкін, С.О.**, Юренін, К.Ю., Алексенко, В.Л.: Автоматизований модульний дилатометр з вертикальним розташуванням камер. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. **1**, 127–133 (2016). (Внесок дисертанта: участь у проектуванні, формуванні матеріалів та виготовленні установки).
3. Букетов, А.В., Зінченко, Д.О., **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д.: Дослідження поведінки антифрикційних епоксикомпозитів при зростанні температури. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. **1**, 69–81 (2016). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень трибологічних властивостей).
4. **Сметанкін, С.О.**, Нігалатій, В.Д., Букетов, А.В., Шарко, О.В., Скирденко, О.І., Баглюк, Г.А.: Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортних систем. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. **1** (14), 252–261 (2016). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей та структури композиту).
5. Букетов, А.В., Нігалатій, В.Д., **Сметанкін, С.О.**, Зінченко, Д.О.: Використання модифікатора бензен-1, 3-діаміну для поліпшення теплофізичних властивостей епоксидного композиту. Наукові нотатки. **56**, 18–27 (2016) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google*

*Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень тепло-фізичних властивостей та участь в обговоренні отриманих результатів).

6. Buketov, A.V, Zinchenko D.A., **Smetankin S.O.**: Temperature impact upon structural and thermal physical properties of epoxy composites modified with 4, 4-sulfonil bis (4, 1-phenylene) bis (n, n-diethyldithiocarbamate). *J. Hydrocarb. POWER Eng.* **3, 2**, 52–64 (2016). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).

7. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., **Сметанкін, С.О.**, Акімов, А.: Дослідження впливу парааміноазобензолу на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту. Вісник Національного технічного університету ХП. Серія Механіко-технологічні системи та комплекси. **50** (1222), 42–46 (2016). (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень адгезійних властивостей)

8. Алексенко, В.Л., Шарко, А.А., Юренін, К.Ю., **Сметанкін, С.О.**, Степанчиков, Д.М.: Влияние степени деформации на параметры сигналов акустической эмиссии стали СТЗсп. Наукові нотатки. **60**, 8–21 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).

9. Букетов, А.В., Кулініч, В.Г., **Сметанкін, С.О.**, Андрійчук, В.А., Алексенко, В.Л.: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. **60**, 69–74 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обговорення одержаних результатів).

10. Алексенко, В.Л., Шарко, А.А., **Сметанкин, С.А.**, Степанчиков, Д.М., Юренин, К.Ю.: Обнаружение акустико-эмиссионных эффектов при повторном нагружении образцов из стали СТЗсп. Техническая диагностика и неразрушающий контроль. **4**, 25–31 (2017). (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обговорення одержаних результатів).

11. Букетов, А.В., Кулініч, А.Г., Гусев, В.М., **Сметанкін, С.О.**, Яцюк, В.М.: Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-

механічні властивості епоксидних композитних матеріалів. Вісник Херсонського національного технічного університету. **2 (65)**, 19–26 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей модифікованого композиту та обговорення одержаних результатів).

12. **Сметанкін, С.О.**, Стухляк, Д.П., Яцюк, В.М., Барановський, В.С.: Теплофізичні властивості модифікованих 2, 4-діамінотолуеном епоксидних матриць. Вісник Херсонського національного технічного університету. **2 (65)**, 41–55 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та обробка результатів експерименту)

13. Букетов, А.В., Кулініч, А.Г., Гусев, В.М., **Сметанкін, С.О.**, Яцюк, В.М.: Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів. Наукові нотатки. **63**, 34–39 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.

14. 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. **66**, 37–45 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та аналізу результатів досліджень, щодо впливу модифікатора на механічні властивості матеріалів).

*Статті у наукових фахових виданнях України,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

1. Buketov, A.V., **Smetankin, S.A.**, Akimov, A.V., Kulinich, A.G.: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* **26 (2)**, 403–411 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science* (<https://doi.org/10.15407/fm26.02.403>) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження енергії активації термічної деструкції модифікованих композитів).



*Статті у наукових виданнях інших держав,  
які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

1. Buketov, A.V., Zinchenko, D.O., **Smetankin, S.O.**: Nanomodified dispersed particles- and synthetic fibers-filled epoxy composite materials for the metal- polymer tribosystems of transport vehicles. *Nanomechanics Sci. Technol. An Int. J.* **8**, 41–54 (2017). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v8.i1.40)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень трибологічних властивостей композитів)
2. Zinchenko, D.O., **Smetankin, S.O.**: Nanomodified epoxy composite materials for metal–polymer tribosystems of transport vehicles. *Nanosci. Technol. An Int. J.* **9**, 9–17 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018025426)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень трибологічних властивостей композитів)
3. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Saprionov, 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). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1080/20464177.2018.1530171)* (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження ударних навантажень на властивості композитів).
4. Akimov, A.V., Buketov, A.V., Saprionov, A.A., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., **Smetankin, S.A.**: Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **10**, 117–134 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026989)* (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження тепло-фізичних властивостей композитів).
5. 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 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

6. Buketov, A. V., Kulinich, V.G., **Smetankin, S.A.**, Yatsyuk, 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. An Int. J. **11**, 77–98 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031230)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту, обробки результатів та обговоренні результатів досліджень)

7. Buketov, A. V., Kulinich, A.G., Akimov, A. V., **Smetankin, S.A.**, Gusev, V.N., Levkivskiy, R.N.: Research of activation energy of thermal breakdown of polymer composites modified by 4-aminobenzoic acid. Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J. **11**, 99–112 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.20)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту, обробки результатів та обговоренні результатів досліджень)

8. Buketov, A., **Smetankin, S.**, Lysenkov, E., Yurenin, K., Akimov, O., Yakushchenko, S., Lysenkova, I.: Electrophysical Properties of Epoxy Composite Materials Filled with Carbon Black Nanopowder. Adv. Mater. Sci. Eng. 2020, 1–7 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1155/2020/6361485)* (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження електрофізичних властивостей композитів наповнених нанодисперсною сажею).

#### Патенти

1. Корозійнотривке епоксидне покриття: пат. 127445 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00. №u201803745; заявл. 06.04.2018; опубл. 25.07.2018, бюл. № 14. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

2. Епоксидний композит з нанодисперсним наповнювачем: пат. 128830 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № u201803754; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

3. Епоксидне покриття із підвищеною когезійною міцністю: пат. 129620 Україна, МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00; № u 201803764 заявл. 06.04.2018; опубл. 12.11.2018, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

4. Модифікований епоксидний композит: пат. 128827 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00; №a201803716; заявл. 06.04.2018; опубл. 10.10.2018, бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

5. Спосіб визначення модуля поздовжньої пружності зразків матеріалів та готових виробів: пат. 130254 Україна, МПК (2018.01) G01N 3/00, G01N 3/42 (2006.01). №u201807099; заявл. 23.06.2018; опубл. 26.11.2018, бюл. № 22. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

6. Епоксидний композит із підвищеною пружністю: пат. 136153 Україна, МПК (2019.01) C09D 5/00, C09D 163/00. №u201901258; заявл. 01.02.2019; опубл. 12.08.2019, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

7. Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем: пат. 136154 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 5/16, C09D 163/10. №u201901270; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту)

8. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними характеристиками: Пат. 137918 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00. №u201904335; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

9. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137919 Україна, МПК (2019.01) C08L

63/00. №u201904339; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

10. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними теплофізичними властивостями: пат. 137922 Україна, МПК (2019.01) C08L 63/00. №u201904344; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

11. Заявка u 202001975 Україна, МПК (2006.01) G01N 3/08. Зразок для випробування композитних матеріалів на розтяг. № u 202001975; заявл. 23.03.2020. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

*Тези наукових доповідей:*

1. Сапронов, О.О., **Сметанкін, С.О.**: Дослідження перебігу термічної деструкції у епоксидних композитах, наповнених карбонатом срібла.: Збірник тез доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій“. р. 69. ТНТУ, Тернопіль, 25-26 листоп. (2015) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень тепло-фізичних властивостей).

2. **Сметанкін С.О.**, Нігалатій В.Д.: Адгезійні властивості модифікованих бензен-1,3-діаміном епоксидних композитів.: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук»: тези доп., рр. 209–212. Миколаївський нац. ун-т ім. В.О. Сухомлинського, Миколаїв, 22 - 24 верес. (2016) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних властивостей композитів).

3. Букетов А.В., **Сметанкін С.О.**, Нігалатій В.Д., Яцюк В.М., Ярема І.Т.: Модифіковані полімерні композити для ремонту деталей СЕУ.: Матеріали 7-мої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування»: тези доп., рр. 163–164. Херсонська державна морська

академія, Херсон, 22-23 верес. (2016) (Внесок дисертанта: обробка результатів експерименту).

4. Алексенко В.Л., **Сметанкин С.А.**, Юренин К.Ю.: Определение нагрузок на гидродинамический тормоз подводного якоремётного устройства.: «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (СЕУТТОО) [Збірка матеріалів 7-мої Міжнародної науково-практична конференції, pp. 123–124. Херсонська державна морська академія, Херсон, 22-23 вересня (2016) (Внесок дисертанта: участь в обговоренні одержаних результатів).

5. Smetankin, S., Sapronov, A., Leschenko, O.: Adhesive strength of modified 4, 4,-sulfonilbis (4, 1-phenylene) bis (N, N diethyldithiocarbamate) ероху matrix Contemporary state and perspectives. Международна научна конференція.: Сборник с доклади от международна научна конференция. Том 1. «Съвременно състояние и перспективи». pp. 39–41. Наука и экономика «Украйна – България – Европейски Съюз, Варна (2016) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних властивостей композитів).

6. Букетов А.В., Зінченко Д.О., Акімов О.В., **Сметанкін С.О.**: Вплив антифрикційної добавки на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 310–311. Херсонська державна морська академія, Херсон 24-26 травня (2016) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні одержаних результатів дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів).

7. Алексенко В.Л., Зинченко Д.А., **Сметанкин С.А.**, Сердюк Н.В.: Безокислительный нагрев стальных заготовок под термообработку и обработку давлением.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 295–297. Херсонська державна морська академія,

Херсон, 24-26 травня (2016) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

8. Букетов А.В., Акимов А.В., Зинченко Д.А., **Сметанкин С.А.**: К вопросу оптимизации ингредиентов композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы методом математической статистики.: материалы международной научной конференции «Современные проблемы математики, механики и информатики». р. 79. Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда (2016) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

9. Нігалатій В.Д., **Сметанкін С.О.**, Зінченко Д.О.: Використання модифікатора бензен-1,3-діаміну для поліпшення теплофізичних властивостей епоксидного композиту.: «Актуальні задачі сучасних технологій» : зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. Молодих учених та студентів, р. 83. Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя, Тернопіль, 17–18 листоп. (2016) (Внесок дисертанта: підготовка зразків та обробка результатів експерименту).

10. Алексенко В.Л., **Сметанкін С.О.**, Зінченко Д.О., Яцюк В.М., Акімов О.В., Тарасов П.Є.: Кварцові наповнювачі для полімерних вінілефірних композитів.: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Обладнання і технології сучасного машинобудування» присвяченої пам'яті професора Нагорняка Степана Григоровича. рр. 32–34. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль (2017) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

11. Алексенко В.Л., **Сметанкин С.А.**, Юренин К.Ю., Гиренко А.А.: К вопросу определения модуля Юнга оксиферов.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT ) [Збірка матеріалів ІХ Міжнародної науково-практичної конференції, рр. 282–284. Херсонська державна морська академія, Херсон, 23-25 травня (2017) (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).

12. Алексенко В.Л., Шарко А.А., Юренин К.Ю., **Сметанкин С.А.**: Изучение влияния степени деформации на параметры сигналов акустической

емиссии.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 108–109. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017) (Внесок дисертанта: участь у підготовці зразків та обробці результатів експерименту).

13. **Сметанкин С.А.**: Влияние модификатора 4,4 - сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбамата) на физико-механические свойства эпоксидной матрицы.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 127–128. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих композитів).

14. **Сметанкин С.А., Кулинич В.Г., Андрейчук В.С.**: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы.: Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство. Міжнародна науково-технічна конференція, pp. 129–130. Херсонська державна морська академія, Херсон, 21-22 вересня (2017)

15. **Букетов А.В., Кулинич В.Г., Сметанкин С.А., Андрейчук В.С.**: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на физико-механические свойства эпоксидной матрицы.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 171–174. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей)

16. **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.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 174–178. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз, обробка та обґрунтування результатів дослідження)

17. Алексенко В.Л., Шарко А.А., **Сметанкин С.А.**, Степанчиков Д.Н., Юренин К.Ю.: Метод диагностики разрушения материалов с применением сигналов акустической эмиссии.: Суднова енергетика: стан та проблеми: Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. pp. 396–398. НУК, Миколаїв (2017) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні одержаних результатів)

18. Букетов А.В., **Сметанкин С.А.**, Кулинич А.Г., Амелін М.Ю.: Анализ процессов термической деструкции модифицированных эпоксикомпозитов.: Венгер Є.Ф, Паль-Валь П.П, Мозговий О.В. (ed.) Структурна релаксація у твердих тілах :матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 170–172. ТОВ «Нілан – ЛТД», Вінниця, 22-24 травня (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на теплофізичні властивості матеріалів).

19. 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. (MINTT) [Збірка матеріалів X Міжнародної науково-практичної конференції, pp. 276–277. Херсонська державна морська академія, Херсон, 29–31 травня (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на адгезійні властивості композитів).

20. 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):. Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100-річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100-річчя з дня смерті), р. 32. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль, 23–24 травня (2018) (Внесок дисертанта: математична обробка результатів експерименту та аналіз отриманих даних).



21. Букетов А.В., **Сметанкин С.А.**, Сапронов А.А., Юренин К.Ю., Кулинич В.Г., Кулинич А.Г., Безбах О.Н., Негруца Р.Ю.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N- диэтилдитиокарбаматом): матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. [«Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»], 12 – 16 вересня. р. 96. Херсонський національний технічний університет, Херсон (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз та обґрунтування результатів досліджень теплофізичних властивостей).

22. Buketov A., **SmetankinS.**, SapronovA., YureninK, Kulinich'V., Kulinich A., BezbakhO., N.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles.: 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies, p. 74. China, Ninghai 24-26 oct. (2018) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень)

23. Алексенко В.Л., Романов Б.В., **Сметанкин С.А.**, Соценко В.В., Юренин К.Ю.: Образец со съёмными головками для испытания материалов на растяжение.: «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: тези доп. (MINTT) [Збірка матеріалів XI Міжнародної науково-практичної конференції, 28–30 травня. pp. 323–326. Херсонська державна морська академія, Херсон (2019) (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень)

24. **Сметанкин С.А.**: Исследование ударной вязкости эпоксидных композитов, наполненных нанодисперсной сажей.: Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики: материалы международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича,. р. 196. КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, 12-13 июня (2019) (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів впливу ударних навантажень на властивості композитів).

25. Горобець В.Г., Букетов А.В., Богдан Ю.О., **Сметанкін С.О.**, Юренін К.Ю., Богдан А.П.: Розробка захисного теплопровідного покриття поверхонь теплообміну газо-водяних теплообмінних апаратів.: Суднова енергетика стан та проблеми: Міжнародна науково-технічна конференція. pp. 259–264. НУК, Миколаїв (2019) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів дослідження)

26. **Сметанкін С.О.**, Юренін К.Ю., Алексенко В.Л.: Діелектричні властивості епоксидних композиційних матеріалів наповнених нанодисперсною сажею.: Науковий секретар: Золотий Р.З. (ed.) Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя, **1**. pp. 38–39. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль (2020). (Внесок дисертанта: підготовка зразків, обробка результатів експерименту, формування матеріалів, аналіз та обґрунтування результатів дослідження електрофізичних властивостей композитів наповнених нанодисперсною сажею).