

УДК 667.64:678.026:620.19.541:13

П. Стухляк, докт. техн. наук; І. Добротвор, канд. фіз.-мат. наук

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

## ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ З ВОЛОКНИСТИМИ І ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

**Резюме.** Розроблено технологічні схеми формування епоксикомпозитних захисних покриттів з комбінованим наповненням мінеральними волокнами та дисперсними наповнювачами на робочі поверхні технологічного обладнання. Схеми побудовано на основі досліджень умов формування структур композитних матеріалів у зонах міжфазних взаємодій біля поверхні наповнювача.

**Ключові слова:** зв'язувач, наповнювач, олігомер, твердник, пластифікатор, композит, устаткування, змішувач, роувінг, розпилювач, волокнистий наповнювач, дисперсний наповнювач.

P. Stuhljak, I. Dobrotvor

## TECHNOLOGY OF EPOXY COMPOSITION COATINGS FORMING WITH FIBRE AND DISPERSED FILLERS

**Summary.** The development of polymer composite materials (CM) for components of the process equipment is based on the study of physical and chemical processes in the system, "the matrix-filler." In the solid state epoxy polymers possess complex of valuable technical properties: cohesive and adhesive strength, chemical resistance and dielectric performance. Modification of filler followed by UVR compositions provides increased speed of matrix stitching and significant increase in the degree of gel formation fraction with aluminum oxide and basalt fibers contain as compared with other studied materials.

Based on the performed studies, methods and ways of improvement of the wear resistance of the material were developed. A new polymer CM and coatings based on them to protect equipment from the surfaces of complex profile, as well as technologies for their formation were created. Increased performance of the developed coatings demonstrates their high efficiency and the need to broaden their production. The method of forming epoxy composite coatings and technological scheme of composite material with fiberfill and protective coatings manufacturing equipment is proposed in the paper. Flowsheet consists of 4 stations. Each station is connected respectively with each other in order to improve the quality of CM. Setting for external protective coating can be carried out in a mobile version.

Control of chemical and physical interaction mechanisms at the interface provides the ability to adjust the parameters of the structure of the matrix and as a result – their performance. That is why presented development of the technology combining the components in the composite for their implementation in the industrial production is of great importance as well the need to broaden implementation in enterprises of different industries in Ukraine.

**Key words:** binders, filler, oligomer, hardener, plasticizer, composite, equipment, mixer, rowing, sprayer, fibrous filler, dispersed filler.

Умовні позначення

*R* – радикал,*Me* – іон металу,*P* – полімерний ланцюг.

**Постановка проблеми.** Зростаюче застосування епоксидних матеріалів у промисловості України зумовлено структурними особливостями епоксидних полімерів; можливістю отримання їх як у рідкому, так і твердому стані, відсутністю летючих речовин при затвердінні, здатністю використання у широкому температурному інтервалі в шарах будь-якої товщини, незначною у порівнянні з іншими термореактивними полімерами усадкою, високими значеннями адгезійної і когезійної міцності, хімічною стійкістю до дії агресивних рідин, атмосферною стійкістю, можливістю фарбування й сумісністю з іншими полімерами. Розроблення полімерних композитних матеріалів (КМ) для вузлів технологічного устаткування ґрунтується на дослідженні фізико-хімічних процесів у системі “зв’язувач–наповнювач”. Важливе значення при формуванні КМ мають процеси структуроутворення зв’язувача у зонах міжфазної взаємодії (ЗМВ) навколо поверхні наповнювача. Саме тому дослідження їх на стадії формування є актуальним завданням при створенні КМ із наперед заданими експлуатаційними характеристиками [1, 2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Розроблено велику кількість матеріалів на основі епоксидних смол, які мають високі експлуатаційні характеристики [1–4]. Такі епоксикомпозити при зшиванні утворюють структуру, яка забезпечує високу хімічну тривкість в агресивних умовах експлуатації, що дозволяє використовувати їх як покриття для захисту вузлів машин і механізмів технологічного устаткування. Вітчизняна промисловість випускає велику кількість різновидів епоксидних смол з молекулярною масою від 170 до 3500. Проте найпоширеніші епоксидні діанові смоли, що отримуються з епіхлоргідрину і дифенілолпропану (табл. 1). Це смоли марок ЕД-24, ЕД-24Н, ЕД-22, ЕД-20, ЕД-16, ЕД-16р, ЕД-14, ЕД-14Д, ЕД-НВВ, ЕД-20СП, ЕД-10, ЕД-8. Випуск діанових олігомерів у загальному обсязі виробництва епоксидних смол складає понад 90%. Епоксидні смоли характеризуються щільністю 1150–1210 кг/м<sup>3</sup>. Вони добре розчиняються в таких органічних розчинниках, як ацетон, бензол, толуол, етилацетат, діоксан та ін. У процесі затвердіння епоксидні смоли переходять у неплавкий і нерозчинний стан, тобто в твердий продукт за рахунок створення в них просторової структури. У отверділому стані епоксидним полімерам притаманний комплекс цінних технічних властивостей: когезійна і адгезійна міцність, хімічна стійкість та діелектричні показники. Чим вищий ступінь полімеризації, тим густіша епоксидна смола. Чим меншим є номер у марці епоксидної смоли, тим вищий ступінь полімеризації. Якщо кількість *n* приблизно дорівнює 25, то епоксидна смола при кімнатній температурі буде твердим пластиком.

Таблиця 1. Деякі параметри епоксидних смол на основі дифенілолпропану

| Молекулярна маса епоксидної смоли | Вміст епоксидних груп, % за масою | Вміст гідроксильних груп, % за масою | Температура розм'якшення епоксидної смоли, °С | В'язкість епоксидної смоли, Па·с |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
|                                   |                                   |                                      |                                               |                                  |

|           |           |         |        |                 |
|-----------|-----------|---------|--------|-----------------|
|           |           |         |        |                 |
| 350–400   | 24,2–21,5 | 0,8–0,1 | -      | 0,8–2 при 40° С |
| 400–600   | 21,5–14,5 | 2,5–0,8 | -      | 20–60 при 40° С |
| 600–800   | 14,5–10   | 4,6–2,5 | -      | 2 при 100 ° С   |
| 800–1000  | 10–8      | 5,1–4,6 | 55–50  | -               |
| 1000–1400 | 8–6       | 6–5,1   | 70–55  | -               |
| 1400–1800 | 6–4       | 6,5–6   | 85–70  | -               |
| 1800–3500 | 4–2       | 6,8–6,5 | 100–85 | -               |

Тверднення епоксидних смол може відбуватися у результаті поліконденсації з поліфункціональними сполуками – отверджувачами, або у процесі іонної полімеризації за епоксидними групами. У якості затверджувачів використовуються аміни (аліфатичні і ароматичні), дикарбонові кислоти та їх ангідриди, третинні аміни, комплекси трифториду бору та ін. Таким чином, при затвердінні епоксидної смоли первинними амінами фрагменти просторової сітки містять атом азоту і гідроксильні групи. Полімеризація описується рівнянням

$$R_{ij} + M_n = R_{(i+n-1)(j+1)},$$

тобто відбувається послідовне приєднання одиничних ланок до зростаючого активного центру.

При затвердінні за механізмом іонної полімеризації реакційна система з самого початку двокомпонентна і в ній присутні мономер і полімер, кількість якого зростає у ході отвердіння епоксидної смоли. При цьому полімер, що утворюється на ранніх стадіях полімеризації, знаходиться в розведеному розчині свого мономеру, що призводить до швидкого розвитку реакцій внутрішньомолекулярної циклізації, що зумовлюють стиснення молекулярного клубка глобули, розвиток у його обсязі гелевого ефекту і формування фронту полімеризації (рис. 1).

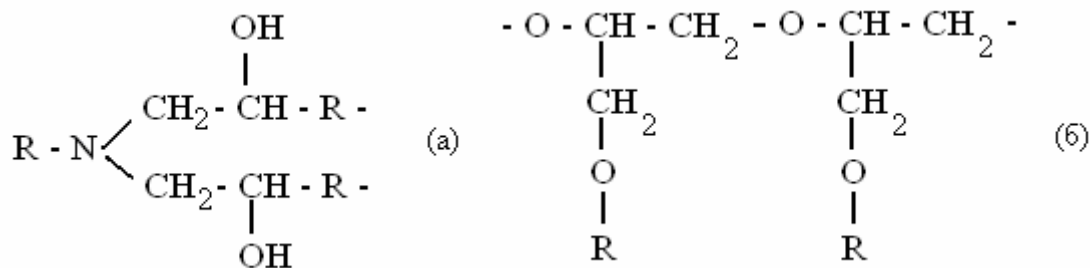


Рисунок 1. Структура полімеру при амінному отвердінні (а) епоксидних смол та при іонній полімеризації (б)

Figure 1. The structure of the polymer with amine hardening (a) epoxy resin and with ionic polymerization (b)

**Мета роботи.** На основі досліджень формування структур композитних матеріалів у зонах міжфазних взаємодій навколо поверхні наповнювача розробити технологічні схеми формування епоксикомпозитних захисних покриттів з комбінованим наповненням мінеральних волокон та дисперсних наповнювачів на поверхні технологічного обладнання.

**Постановка завдання.** Підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів досягають наповненням олігомерних зв'язувачів як волокнистими, так і дисперсними наповнювачами різної природи. Керування процесом структуроутворення у зонах міжфазної взаємодії при формуванні матеріалу дозволить додатково підвищити основні експлуатаційні характеристики КМ. Тому важливими є розроблення та удосконалення технології суміщення компонентів у композиті для їх реалізації у промисловому виробництві України.

**Матеріали та методика досліджень.** Об'єктом дослідження вибрано епоксидіановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується незначною усадкою, високою адгезійною та когезійною міцністю, технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвиненою сировинною базою. Більшість матеріалів на основі епоксидного зв'язувача використовують у вигляді покриттів. Епоксидну матрицю формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з використанням пластифікаторів – поліефірного лаку ПЕ-220 та полідіетил-акрилату ПДЕА-4. З метою визначення оптимального вмісту компонентів суміші було проведено дослідження властивостей КМ під впливом динамічних навантажень і підвищених температур при різному вмісті компонентів. Встановлено, що для поліпшення реологічних властивостей та адсорбційної взаємодії компонентів полімерної матриці в епоксидний олігомер слід вводити ПЕ-220 та ПДЕА-4 у співвідношенні: ЕД-20 : ПЕ-220 : ПДЕА-4 = 10 : 2 : 1.

З наукової і практичної точок зору є цікавою можливість використання амічних твердників, що дозволяє формувати покриття при кімнатних температурах. При їх затвердінні формується просторова сітка, параметри котрої можуть змінюватися під впливом твердої поверхні дисперсних наповнювачів з різною фізичною природою, а, отже, і різною активністю до епоксидного зв'язувача.

Тверднення матеріалу у дослідженнях здійснювали поліетиленполіаміном (ПЕПА) за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання протягом двох годин при температурі  $T=293\pm 2$  К; нагрівання зі швидкістю 3 К/хв до температури  $T=443$  К і витримання протягом часу  $\tau=2,0$  год; повільне охолодження до температури  $T=293\pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом часу  $\tau=24$  год на повітрі при температурі  $T=293\pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

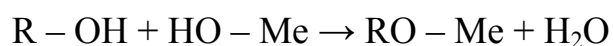
Як армуючі наповнювачі використовували базальтові та скляні тканини. Додатково у зв'язувач вводили дисперсний наповнювач: оксид міді та коричневий шлам (КШ) з дисперсністю часток 40 мкм. Уміст дисперсного наповнювача у матеріалі вибирали на основі попередніх досліджень фізико-механічних властивостей епоксидних КМ. Встановлено, що оптимальний вміст дисперсних наповнювачів у КМ,

які мають високу адгезійну і когезійну міцність, становить 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 [5]. З метою поліпшення когезійної міцності гетерогенних матеріалів на попередньому етапі їх формування епоксидний олігомер і окремо композиції з мінеральними частками опромінювали ультрафіолетом (УФО) за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача, що містить бактерицидну лампу ДРБ-8-1. Базальтоне волокно у якості наповнювача вибрано у зв'язку з їх покращеною адгезією з полімерною матрицею. Слід сказати, що базальтоне волокна, котрі виробляються із української сировини, є одними з кращих.

**Обговорення результатів випробувань.** Введення волокнистих та дисперсних наповнювачів в епоксидну матрицю призводить до виникнення структур зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) на межі поділу фаз значної протяжності. У період тверднення до 7,5 год. виявлено ріст ЗПШ, що корелює із модулем зсуву матеріалу (коефіцієнт кореляції 0,74 для базальтового та 0,86 для скловолокна). У випадках, додатково наповнених дисперсними наповнювачами, кореляція змінюється (дорівнює 0,70 та 0,90 відповідно), а при попередньому обробленні композиції до введення твердника ультрафіолетом досягає значень 0,88 для базальтового та 0,91 для скловолокна. Отримані результати є підтвердженням значущості протяжності ЗПШ для підвищення фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів із волокнистим наповнювачем.

Досліджено зміну фізико-механічних характеристик на різних етапах тверднення епоксикомпозитів із волокнистим наповнювачем: міграція макромолекул епоксидного олігомера до межі поділу фаз «олігомерний зв'язувач – волокно» та формування ЗПШ навколо волокнистого наповнювача (від 74,8% об'єму матриці для базальтового волокна до 75,2% для скловолокна), модуль зсуву зростає до 47 МПа. Далі формуються ділянки взаємопроникнення і мікроруйнування фізичних зв'язків макромолекул, що характеризує процес релаксації сегментів макромолекул матриці при її фізичному зшиванні, тобто при утворенні фізичних вузлів у результаті структуроутворення епоксикомпозитів (рис. 2). Це спричиняє зменшення на 5–10% об'єму ЗПШ у матеріалі, модуль зсуву зростає до 1190 МПа.

Етап після часу 240 хв з початку тверднення характеризується перегруповуванням окремих зон ЗПШ зі збільшенням їх об'єму на 10–20%, модуль зсуву досягає до 2460 МПа для КМ із базальтовими волокнами. Такий показник характеризує процес релаксації бокових груп основного ланцюга макромолекул матриці при її хімічному зшиванні й утворенні хімічних вузлів у результаті структуроутворення епоксикомпозитів (рис. 3). Наступний етап: кластеризація ЗПШ в об'ємі матриці зі збереженням протяжностей шарів, модуль зсуву досягає 2590 МПа для КМ із базальтовими волокнами. Таким чином, на кожен відсоток росту протяжності ЗПШ досягається зростання модуля зсуву від 0,8 МПа на початку тверднення і до 2,3 МПа наприкінці.



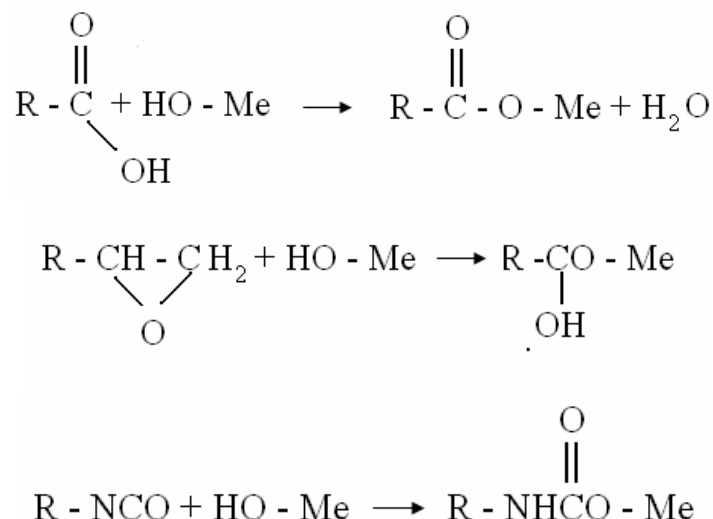


Рисунок 2. Можливі види реакцій активних груп молекул олігомера на поверхні базальтових волокон  
 Figure 2. Possible types of reactions active groups oligomer molecules on the surface of basalt fibers

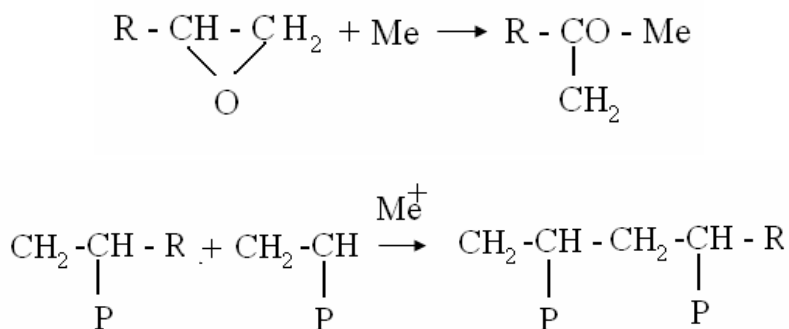


Рисунок 3. Можливі реакції з полімерними зв'язуючими в процесі ініціювання мономерів активними центрами на поверхні базальтових волокон  
 Figure 3. Possible reactions with polymer binding during initiation monomer active sites on the surface of basalt fibers

Ступінь зшивання матриці навколо модифікованого наповнювача зростає на 12%. Попередня модифікація наповнювача діановим олігомером з подальшою термообробкою дисперсних частинок забезпечує фізичну взаємодію епоксидної смоли з наповнювачем [6]. У результаті вже на початковому етапі, після гідродинамічного суміщення компонентів, інтенсивніше формуються ЗПШ. Підвищується ступінь гелеутворення у матриці, збільшується швидкість проходження процесів структуроутворення.

Модифікація наповнювача з подальшою УФО композицій забезпечує збільшення швидкості зшивання матриці й суттєве підвищення ступеня гелеутворення матеріалу, що містить оксид алюмінію і базальтові волокна, порівняно з іншими досліджуваними матеріалами. Такі результати пояснюють тим, що у процесі УФО у матриці утворюються активні вільні радикали, які інтенсивніше взаємодіють з поверхнею наповнювача та макромолекулами матриці, порівняно з вихідним зв'язувачем (рис. 4). Це, у свою чергу, пришвидшує структуроутворення у матеріалі,

що призводить до збільшення жорсткості композиту [6].

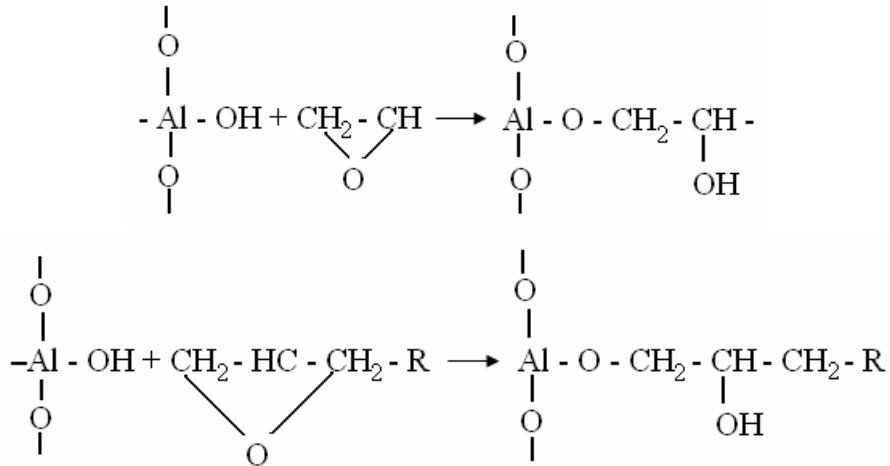


Рисунок 4. Реакції додаткової взаємодії активних центрів на поверхні наповнювача з епоксидними та гідроксильними групами макромолекул зв'язувача  
Figure 4. Reactions additional interaction active sites on the surface of the filler with epoxy and hydroxyl groups of the matrix macromolecules

Враховуючи весь спектр проведених випробувань фізико-механічних, теплофізичних властивостей КМ, а також аналізу результатів [7, 8] дослідження геометричних розмірів та структурних параметрів зовнішніх поверхневих шарів у композитах і результати математичного моделювання процесу формування зон міжфазної взаємодії матеріалів, що містять волокнисті та дисперсні наповнювачі різної фізичної природи, розроблено методи і способи підвищення стійкості до спрацювання матеріалу. Розроблено нові полімерні КМ та покриття на їх основі для захисту устаткування з поверхнями складного профілю, а також технології їх формування [9]. Підвищені експлуатаційні характеристики розроблених покриттів свідчать про їхню високу ефективність і необхідність розширення масштабів їх виробництва в Україні.

Пропонується алгоритм і технологічна схема (рис. 5, 6) виробництва композиційного матеріалу із волокнистим наповнювачем, яка складається із 4 ділянок. Кожна з ділянок взаємозв'язана послідовно з іншою з метою покращення якості КМ.

Перша ділянка (рис. 6) виконана для функціональної підготовки рідкої фракції. До її схеми входять такі вузли: 1 – ємність для зберігання епоксидної діанової смоли, 2 – ємність для пластифікатора. Подача рідкої фракції відбувається при допомозі шлюзових живильників у змішувач 8. Процес дозування даних компонентів забезпечували дозаторами 4, які безпосередньо змонтовані у конічній частині ємностей. Друга ділянка призначена для підготовки й оброблення дисперсного наповнювача. Сипучий наповнювач із бункера 6 під дією потоку повітря, прогрітого до необхідної температури, надходить у циклон-розвантажувач 7, де проходить ультрафіолетове оброблення поверхні часток дисперсного наповнювача для утворення додаткових активних центрів. Оброблений наповнювач через ваговий дозатор надходить до змішувача 8. На третій ділянці дозована рідина твердника із ємності 3 згідно зі встановленим складом композиції зважується і при допомозі електромагнітного

клапана 5 подається у ванну для неотверділої композиції 9. У ванні 9 мінеральне волокно роувінга 10 змочується і наноситься шляхом намотування на поверхню вузла 11, що обробляється, після чого вміщується на стелаж просушування та доотвердіння волокнистого композитного покриття 12. На четвертій дільниці (рис. 5, 6) рідка фракція з першої дільниці, змішана з твердником і вибраним дисперсним наповнювачем, надходить у змішувач 13, а потім – у ємність напilenня додаткового шару на поверхню вузла, покритого волокнистим композитом з допомогою пневматичного розпилювача 14.

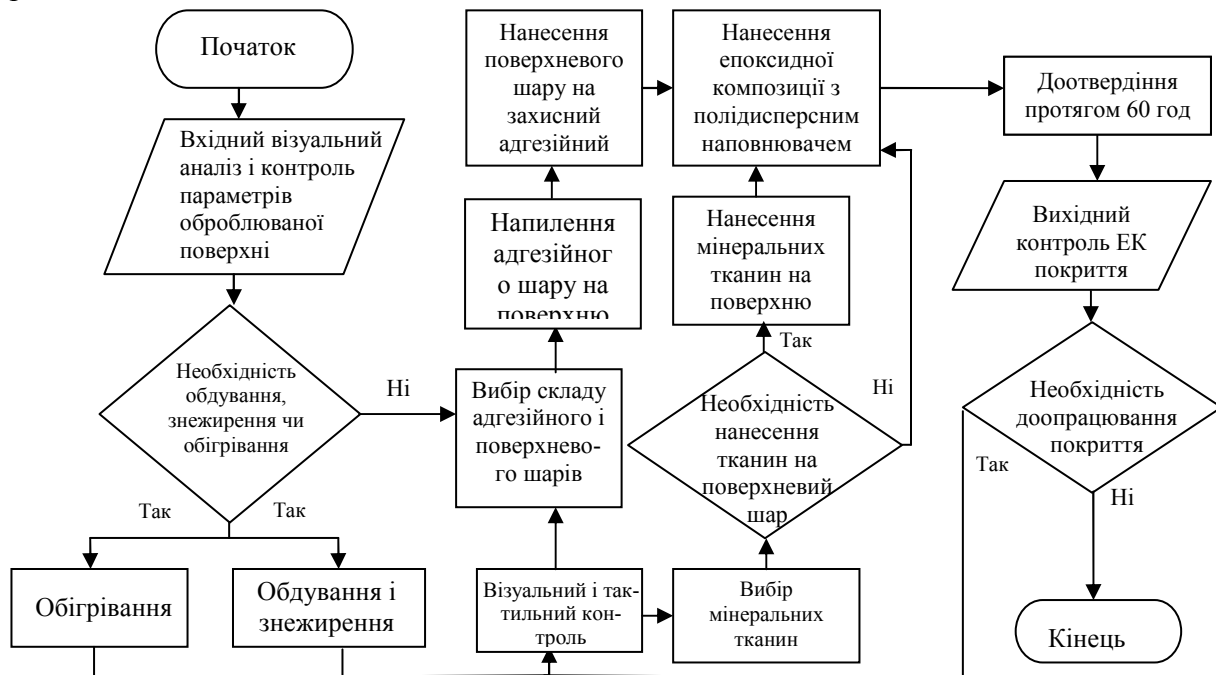


Рисунок 5. Алгоритм технологічної схеми формування епоксикомпозитних покриттів з комбінованим наповненням

Figure 5. Algorithm flow chart formation epoxy composition coatings with combined content

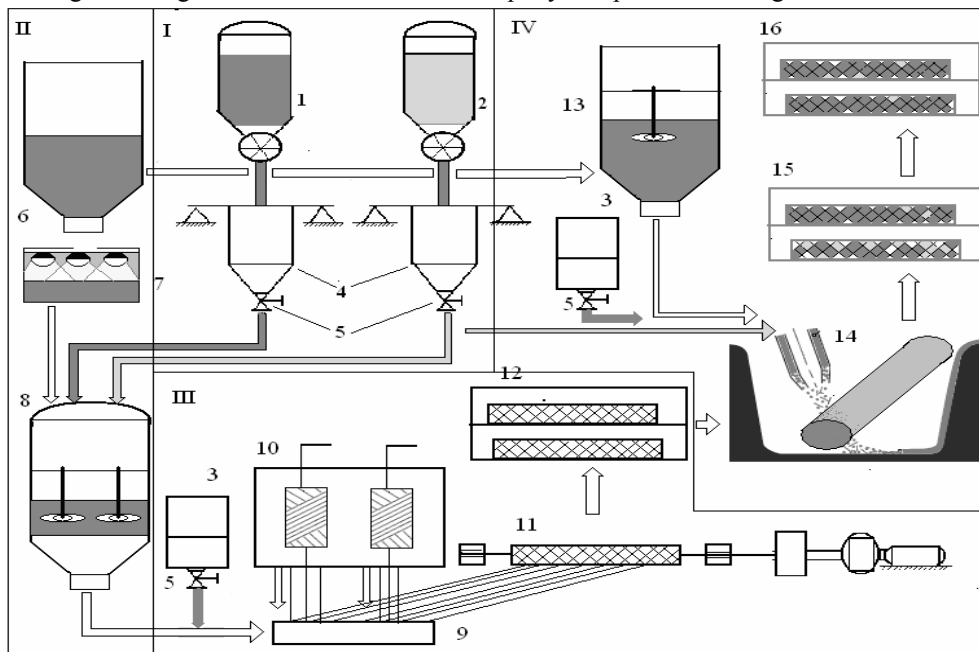


Рисунок 6. Технологічна схема отримання КМ для покриття й нанесення його на вузли, що підлягають захисту: 1 – ємність для зберігання епоксидної діанової смоли; 2 – ємність для

пластифікатора; 3 – ємність для твердника; 4 – ваговий дозатор; 5 – електромагнітний клапан; 6 – бункер для наповнювача; 7 – камера УФО; 8 – змішувач; 9 – ванна для неотверділої композиції; 10 – базальтовий чи скляний роувінг; 11 – нанесення змоченого у композиції волокнистого покриття; 12 – стелажі для просушування; 13 – змішувач зовнішнього шару покриття; 14 – напилення додаткового шару на поверхню; 15 – стелаж розбракування; 16 – стелаж доотвердіння

Figure 6. Flow sheet of CM receiving to cover and causing it to nodes to be protected: 1 – storage capacity of epoxy dian resin; 2 – tank plasticizer; 3 – tank hardener; 4 – weigher; 5 – solenoid valve; 6 – tank filler; 7 – UVR camera; 8 – Mixer; 9 – bath uncured composition; 10 – or basaltic glass roving; 11 – wet deposition in the fiber coating compositions; 12 – racks to dry; 13 – mixer outer layer coating; 14 – spraying an additional layer to the surface; 15 – grading rack; 16 – hardening rack

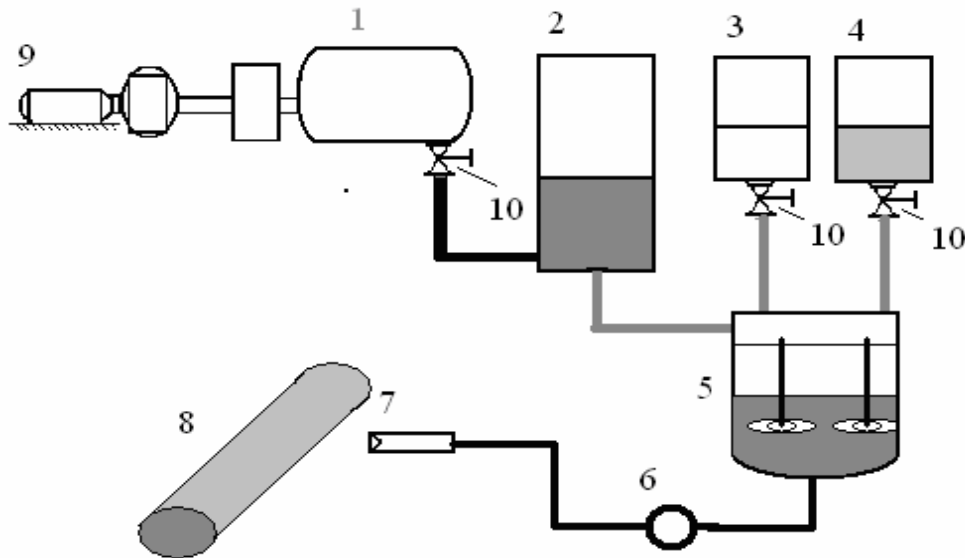


Рисунок 7. Принципова схема мобільної установки для отримання захисного покриття: 1 – ресивер; 2 – барботажна ємність; 3 – ємність для розчинника; 4 – ємність для твердника; 5 – змішувач; 6 – насос; 7 – розпилювач; 8 – вузол, що підлягає покриттю; 9 – компресор; 10 – електромагнітний клапан

Figure 7. Schematic diagram of the mobile unit for protective coatings: 1 – receiver; 2 – bubbling tank; 3 – container of solvent; 4 – tank hardener; 5 – mixer; 6 – pump; 7 – sprayer; 8 – node to be covered; 9 – compressor; 10 – solenoid valve

Після проходження розбраковки і виявлення дефектів на стелажі 15 вироби надходять на стелажі доотвердіння захисного покриття 16 протягом 60 годин.

Установка для отримання зовнішнього захисного покриття може виконуватись і в мобільному варіанті. На ділянці напилення (рис. 7) в ємність 2 завантажується напівфабрикат у вигляді частково розчиненої епоксидної смоли, пластифікатора і наповнювача із ємностей 3 і 4, яка змішується за рахунок барботажу повітря, що надходить під тиском із ресивера 1 з метою попередження осідання суспензії. Зі змішувача 5 з допомогою насоса 6 підготовлене покриття для захисту вузла 8 подається на розпилювач 7, куди також подається редуковане повітря із ресивера. Отриману композицію протягом 60–80 хв наносять на попередньо знежирену поверхню методом пневматичного розпилення. Полімеризовані покриття витримують протягом 24 год при температурі  $293 \pm 3 \text{ K}^\circ$ .

**Висновки.** Керування механізмами хімічної та фізичної взаємодії на межі поділу фаз надає можливість регулювання параметрів структури зв'язувача і як наслідок – їхніми експлуатаційними характеристиками. Тому важливою є представлена розробка технології суміщення компонентів у композиті для її реалізації у промисловому виробництві й необхідності розширення масштабів упровадження на підприємствах різних галузей промисловості України.

**Conclusions.** The management of chemical and physical interaction mechanisms on verge of division of phases gives possibility of binding parameters structure adjusting and as a result – by their operating descriptions. Therefore important is the presented development of components combination technology in a composition for their realization in an industrial production and necessity of expansion of scales of introduction on the enterprises of different industries branches of Ukraine.

### Список використаної літератури

1. Sahraie, A.J. Metal Matrix Composites Reinforced with Nano-sized Reinforcements. An analytical method for predicting cutting forces in orthogonal machining of unidirectional composites / A. Sahraie Jahromi, B. Bahr // *Composites Science and Technology*. – Vol. 70, Issue 16, 31 December 2010. – P. 2290–2297.
2. Перепелкин, К.Е. Принципы материаловедения в процессах формования, переработки химических волокон и эксплуатации волокнистых материалов на их основе. Новейшие исследования [Текст] / К.Е. Перепелкин // IV Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров»: Тезисы докладов. – Иваново, 5–8 октября 2009. – С. 9–13.
3. Дубенець, В.Г. Розсіяння енергії у композиційних матеріалах, армованих волокнами [Текст] / В.Г. Дубенець, О.О. Яковенко // *Вісн. Черніг. держ. технолог. ун-ту*. – 2007. – №28. – С. 5–11.
4. Graciani, E. Numerical analysis of debond propagation in the single fibre fragmentation test / E. Graciani, V. Mantič, F. París, J. Varna // *Composites Science and Technology*. – Vol. 69, Issues 15–16, December 2009. – P. 2514–2520.
5. Стухляк, П.Д. Торсіонний маятник для дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів [Текст] / П.Д. Стухляк, А.Г. Микитишин, М.М. Митник // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2000. – №3. – С. 82–83.
6. Вплив ультразвукової обробки на фізико-хімічні процеси у поверхневих шарах епоксикомпозитів [Текст] / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра, В.З. Сай // *Процеси механічної обробки в машинобудуванні*. – Житомир: ЖДТУ, 2005. – Вип. 1. – С. 3–19.
7. Дослідження корозійної тривкості за показниками повзучості в агресивних середовищах, опромінених ультрафіолетом епоксикомпозитів [Текст] / І.Г. Добротвор, П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, В.В. Левицький // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск №8. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів"*. – Львів, 2010. – С. 755–760.
8. Hbib, M. Interfacial damage in biopolymer composites reinforced using hemp fibres: Finite element simulation and experimental investigation / M. Hbib, S. Guessasma, D. Bassir, N. Benseddig // *Composites Science and Technology*. – Vol. 71, Issue 11, 28 July 2011. – P. 1419–1426.
9. Патент № 33135. Україна, МПК C09D 163/00. Спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття [Текст] / І.Г. Добротвор, А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, М.І. Чирка, О.Л. Ляшук, К.Є. Марченко; заявник і патентовласник Тернопільський нац. економіч. унів; заявл. 08.02.2008, Бюл. № 11.

Отримано 03.09.2012