

ПЕРЕДМОВА

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, добрі діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів і їх сплавів від корозії та спрацювання. Сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного устаткування в жорстких умовах, зокрема - робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і високих температурах, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів (КМ). Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним з основних завдань сучасного матеріалознавства.

На експлуатаційні характеристики полімеркомпозитних матеріалів впливають такі параметри:

- рухливість молекулярних ланцюгів, сегментів, радикалів, що забезпечує формування кінетичних параметрів системи, конформаційний набір і надмолекулярну організацію макромолекул;
- механізм взаємодії макромолекул матриці та активних центрів на поверхні наповнювачів, керувати яким

можливо введенням дисперсних часток різної активності відносно епоксидного зв'язувача (хімічної, магнітної, фізичної);

- температурно-часові режими формування композиту, які зумовлюють утворення матеріалу у стані зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), що, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання матриці.

При розробленні систем з регульованими властивостями, у тому числі і адгезійними, необхідно раціонально поєднувати властивості матриці, інгредієнтів систем та технологічні режими формування епоксикомпозитних матеріалів. Отже, створення полімеркомпозитних матеріалів у процесі структуроутворення охоплює увесь комплекс фізико-хімічних процесів взаємодії макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування на межі поділу фаз третьої фази – матеріалу полімера у стані ЗПШ. Ступінь зшивання шарів і їхній об'єм у полімері залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень, яку можна регулювати змінюючи природу і дисперсність наповнювача, модифікуючи його або застосовуючи термічну обробку як композитів, так і окремих інгредієнтів.

Одним зі способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних покриттів (КП) є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних і волокнистих наповнювачів. Адгезійна і когезійна міцність КП, суттєво залежать від хімічної активності поверхні наповнювача. Зміна конформаційного набору макромолекул у ЗПШ матриці навколо часток наповнювача залежить від багатьох факторів: активності поверхні наповнювача, реологічних властивостей зв'язувача, температурно-часових режимів формування КМ. Однак, при нормальних умовах зшивання для рівномірного диспергування наповнювача у матриці та належного змочування часток рідкою фазою олігомера необхідна висока сумісність компонентів зв'язувача. Адже лише в такому випадку відбуваються фізико-хімічні процеси на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”, “олігомер – основа”. Крім того, фізична взаємодія між

інгредієнтами КМ на початкових етапах полімеризації ускладнює агрегацію часток наповнювача, і не забезпечує умови формування у матриці ЗПШ значної густини та протяжності, що впливає на адгезійні та когезійні властивості КП.

Наповнення композитів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і придатне лише для обмеженої кількості дисперсних наповнювачів, які відзначаються активністю до олігомерного зв'язувача. Функціональні можливості епоксидних композитів дозволяють суттєво розширити області їх застосування і створити нові методи регулювання їхньої структури та властивостей. Найбільш важливими є питання впливу температури і тривалості полімеризації на ступінь зшивання матриці у ЗПШ та адгезійні властивості систем. Однак такі важливі моменти, як властивості КП, фізико-хімічна взаємодія часток наповнювача з макромолекулами олігомера, способи та інтенсивність теплового впливу залишаються нині ще не достатньо вивченими, відсутній єдиний науково-обґрунтований підхід до оцінки різних методів їх отримання. Виходячи з цього, створення нових матеріалів на основі епоксидних систем потребує глибокого вивчення механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх факторів, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазової взаємодії, а також конструкторсько-технологічне забезпечення процесів формування. У зв'язку зі складністю аналізу перебігу процесів структуроутворення у матеріалах необхідно враховувати вплив на швидкість процесів зшивання інерційних, електростатичних, магнітних, йонних сил взаємодії.

До теперішнього часу відомо ряд традиційних методів регулювання експлуатаційних характеристик полімерних композитів. Це зокрема: прогнозована зміна температури і часу полімеризації, тиску і вологості навколишнього середовища, співвідношення між компонентами у гетерогенних системах, активність наповнювачів відносно олігомерного зв'язувача. Однак, перспективними з наукової і практичної точки зору, є

способи модифікування як компонентів гетерогенних систем, так і композицій в цілому, енергетичними полями: радіаційним, магнітним, електростатичним, вібраційним і ультрафіолетовим опроміненням. Це дозволяє комплексно поліпшити фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, внаслідок активації міжфазової взаємодії і регулювання структурних процесів при формуванні композитів.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КМ – композитні матеріали

КП – композитні покриття

ТКЛР – температурний коефіцієнт лінійного розширення

ЗПШ – зовнішні поверхневі шари

МО – магнітне оброблення

МП – магнітне поле

УФО – ультрафіолетове опромінення, як обробка

ЧШ – червоний шлам

ПЕПА – поліетиленполіамін

ГС – газова сажа

КШ – коричневий шлам

ТГ – технічний графіт

f_k , ГПа – коефіцієнт пружно-пластичної деформації

ν – фактор, що враховує рівномірність прикладання зовнішньої сили

F_n – критерій зміни абсолютної величини сили навантаження

F_T – фактор, що враховує величину тертя між площиною зразка та вершиною опор

Δl – показник залежності зміни абсолютної деформації від навантаження

δ – критерій, що враховує зміну напруження на одиницю площі зразка залежно від величини залишкових напружень та когезійної міцності матеріалу

q , мас.ч.– вміст наповнювача,

$\sigma_{вн}$, МПа – залишкові напруження

σ_a , МПа – адгезійна міцність

E , ГПа – модуль пружності при згинанні

a , кДж/м² – ударна в'язкість

T , К – теплостійкість

РОЗДІЛ 1

Міжфазові явища при формуванні композитних матеріалів

Розвиток сучасною виробництва ставить ряд вимог до захисту технологічного обладнання від впливу агресивних середовищ, градієнта температур і динамічних навантажень [1-3]. Перспективними є покриття з полімеркомпозитів, які суттєво підвищують фізико-механічні, теплофізичні, антикорозійні властивості машин і механізмів, а також значно поліпшують їхню зносостійкість під впливом знакозмінних динамічних навантажень [4, 5]. Найчастіше використовують полімерні композитні матеріали (КМ) на основі епоксидних зв'язувачів і полідисперсних наповнювачів. Такі матеріали визначаються доброю технологічністю при нанесенні на габаритні деталі складного профілю, а також високими показниками експлуатаційних характеристик і розвинутою сировинною базою у межах України.

1.1. Вплив наповнювача на особливості формування композитів

Створення нових матеріалів з широким комплексом експлуатаційних характеристик не можливе без досліджень механізму проходження міжфазових явищ при структуроутворенні КМ [6-8]. Одним з важливих аспектів отримання КМ з високими експлуатаційними характеристиками є забезпечення значного адгезійного контакту між інгредієнтами гетерогенної системи на межі поділу фаз [9]. При цьому важливе значення має аналіз залишкових напружень після формування матеріалу та їх релаксація у процесі експлуатації композитів. Відомо, що залишкові напруження виникають внаслідок міжфазової взаємодії при утворенні фізичних і хімічних зв'язків між компонентами системи, а також внаслідок зменшення об'єму композитів під час усадки [10, 11]. Важливе значення має і різниця між термічним коефіцієнтом лінійного розширення

твердої фази наповнювача та рідкої фази олігомера. Встановлено, що залишкові напруження можуть змінюватися у процесі старіння полімерних композитних покриттів (КП), що пришвидшує процеси їхнього руйнування [12, 13]. Саме тому важливим є розроблення нових методів регулювання швидкості фізико-хімічних процесів структуроутворення матеріалу, які дозволяють впливати на величину залишкових напружень у КМ при експлуатації.

Виходячи з вище сказаного, актуальним є дослідження дифузійних явищ, що відбуваються на межі поділу фаз “олігомер-наповнювач” при структуроутворенні КМ [14-17]. Міжфазова взаємодія між адгезивом і субстратом не обмежується адсорбцією олігомерних макромолекул на поверхні твердої фази [18-20]. У таких системах відбуваються структурні перетворення на молекулярному рівні, що зумовлює формування зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) навколо наповнювача [21]. При цьому ступінь зшивання матриці у ЗПШ, залежить від впливу активності наповнювача та зміни конформаційного набору макромолекул біля його поверхні. Авторами показано, що в результаті введення дисперсного наповнювача олігомерна система переходить у термодинамічно і кінетично нерівноважний стан [22-24]. Такі процеси супроводжуються зростанням вільної енергії системи, а густина матеріалу зменшується внаслідок збільшення вільного об'єму у ній. Результати експериментальних досліджень релаксаційних процесів у КМ показують, що у присутності наповнювача відбувається обмеження рухливості макромолекул полімера біля поверхні наповнювача [25]. Підтверджено, що залежно від активності наповнювача вказані фактори зумовлені міжфазовою взаємодією та утворенням ЗПШ. Таке обмеження рухливості внаслідок взаємодії ланцюгів макромолекул з активними центрами на поверхні наповнювача призводить до зменшення густини зшивання полімера зі збільшенням відстані від поверхні наповнювача.

З точки зору термодинаміки при формуванні гетерогенних систем важливо враховувати здатність макромолекул зв'язувача до сорбції на поверхні твердої фази [26]. При цьому слід враховувати гнучкість макромолекул і їхню здатність до

зміни конформаційного набору під впливом зовнішніх факторів. Відомо, що у процесі експлуатації змінюється структура КМ внаслідок зміни конформаційного набору як макромолекул, так і надмолекулярних структур [27]. Поведінка матеріалу під впливом зовнішніх факторів залежить, в основному, від взаємодії компонентів на межі поділу фаз. Експериментальні дослідження структури КМ, що містять різні за своєю природою наповнювачі, методом електронної мікроскопії показали, що залежно від хімічної будови поверхні введених добавок формується матриця з різними ступенями зшивання [28, 29]. Отже, хімічна активність наповнювача впливає на процеси структуроутворення при формуванні КМ. Авторами доведено, що вплив поверхні активного наповнювача на процеси структуроутворення у матриці поширюється на відстань до 1,5мм (при дисперсності наповнювача 10-63 мкм) [30]. При цьому відзначено, що поверхнева енергія наповнювачів впливає і на структуроутворення ЗПШ як навколо дисперсного наповнювача, так і у об'ємі полімера в цілому. Встановлено, що відмінність адсорбційних потенціалів введених у зв'язувач добавок приводить до утворення глобулярних і фібрилярних надмолекулярних структур [30, 31]. Розміри вказаних структур таких утворень залежать від хімічної активності наповнювача, його дисперсності і топології поверхні часток. Доведено, що структура матеріалу, сформована у присутності часток наповнювача з високими показниками поверхневої енергії, є більш однорідною, що визначає фізико-механічні властивості КМ [32, 33]. Встановлено кореляцію між топологією поверхні введеної дисперсної фази, морфологією полімера після зшивання і фізико-механічними властивостями композитів [34]. Показано, що відносно не великі розміри надмолекулярних утворень, незначна межа поділу між наповнювачем і полімером, а також несуттєвий градієнт різниці між об'ємом утворених надмолекулярних агрегатів зумовлюють вищі показники фізико-механічних властивостей КМ. Встановлено, що ці ефекти залежать від питомої площі поверхні і поверхневої енергії введеного наповнювача.

Показано, що у процесі формування КМ зшивання тривимірної сітки полімера у присутності наповнювача відбувається в інший спосіб, ніж при відсутності межі поділу фаз [35, 36]. У випадку використання наповнювача з розвинутою поверхнею на початковій стадії зшивання швидкість руйнування ланцюгів олігомера зростає, у результаті чого густина сітки зменшується, а матеріал формується з більшою кількістю дефектів [37]. Поверхня наповнювача виконує функцію своєрідного інгібітора при формуванні сітки зв'язувача. При подальшому зшиванні спостерігали процеси структуроутворення, що призводять до збільшення дефектності структури полімера як у ЗПШ навколо наповнювача, так і в об'ємі матриці [38]. Внаслідок адсорбції ланцюгів полімера на поверхні наповнювача їх рухливість значно зменшується, що позначається на швидкості утворення полімерної сітки. Крім того, вплив твердої поверхні на кінетику процесу структуроутворення може позначатися і на підвищенні швидкості утворення тривимірної сітки. Такий ефект може виникати внаслідок ускладнення процесу руйнування макромолекул при зшиванні за рахунок зменшення рухливості ланцюгів у ЗПШ. Встановлено, що процес зшивання у цьому випадку може значно сповільнюватися внаслідок зниження рухливості макромолекул у адсорбційному шарі [39]. Вплив на такі процеси здійснює тверда поверхня наповнювача, котра активує адсорбційну взаємодію з макромолекулами у поверхневому шарі. Швидкість реакції зшивання зростає при значній активності як наповнювача, так і олігомерного зв'язувача відносно поверхні дисперсної фази. На основі результатів досліджень швидкості полімеризації зв'язувачів у присутності активного наповнювача авторами зроблено висновок, що під впливом поверхні твердої фази у ЗПШ молекулярні і міжмолекулярні зв'язки руйнуються, внаслідок чого реакційноздатні групи ланцюгів взаємодіють з активними центрами на поверхні наповнювача [40]. Очевидно, при формуванні аморфних полімерів вже на початку процесу зшивання утворюється достатньо розгалужена сітка полімера, яка характеризується обмеженим набором конформацій і, відповідно, значно меншою рухливістю. Це призводить до

обмеження можливості реакційноздатних груп вступати у реакцію полімеризації, внаслідок чого швидкість формування полімерної сітки зменшується.

У випадку формування сіткових полімерів, при введенні наповнювача у реакційноздатну систему, швидкість міжфазової взаємодії залежить від впливу поверхні наповнювача на перерозподіл молекулярних і міжмолекулярних зв'язків у олігомерному зв'язувачі. Важливе значення має початкова структура олігомерної системи, полярність макромолекул, їхня довжина та реакційна здатність до утворення надмолекулярних структур. Отже, наповнювач, не впливаючи на кінетику реакції зшивання, водночас може регулювати експлуатаційні властивості КМ. Показано, що вплив наповнювача на властивості зв'язувача виявляється лише тоді, коли макромолекула олігомера має достатньо високу молекулярну масу [41]. У такому випадку взаємодія лише незначної кількості активних груп ланцюга з кінетично активними центрами на поверхні наповнювача зумовлює суттєве поліпшення властивостей матеріалу.

Цікавими з наукової і практичної точки зору є результати досліджень динаміки зміни структури полімера під впливом поверхні наповнювача у процесі зшивання. З метою поліпшення міжфазової взаємодії авторами запропоновано способи модифікування наповнювача різними апретами [42]. Показано, що попереднє нанесення апретів на поверхню твердої фази з подальшим гідродинамічним змішуванням компонентів системи зумовлює підвищення швидкості фізико-хімічних процесів структуроутворення та зростання ступеня зшивання матриці у ЗПШ, що поліпшує фізико-механічні властивості і когезійну міцність КМ. Авторами доведено, що активний вплив модифікованого апретами наповнювача суттєвий і поширюється на значні віддалі від його поверхні [43].

Іншим методом поліпшення міжфазової взаємодії є використання наповнювачів з прищепленими до їхньої поверхні молекул мономерів чи олігомерів різної довжини. Наприклад, при модифікуванні поверхні твердої фази спиртами різної природи встановлено, що зі збільшенням довжини

прищепленої молекули зростає інтенсивність релаксаційних процесів, що підтверджує її власну рухливість [43]. Отже, при наповненні матеріалу модифікованими наповнювачами прищеплені молекули виконують функцію пластифікатора для зв'язувача. При цьому зростання довжини прищепленої молекули забезпечує підвищення температури склування, що свідчить про зростання жорсткості матеріалу матриці у ЗПШ навколо наповнювача. Можна стверджувати, що модифікування наповнювача макромолекулами олігомера зменшує вплив поверхні твердої фази на конформаційний набір ланцюгів зв'язувача у ЗПШ, зменшує термодинамічну неврівноваженість системи після введення твердої фази, що забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювачів у матеріалі, зменшує залишкові напруження у КМ. Відповідно, поліпшуються його експлуатаційні характеристики. Такий метод регулювання когезійних властивостей матеріалу є особливо актуальним при використанні неактивних відносно зв'язувача наповнювачів.

Важливим з технологічної точки зору формування композитів, є дослідження зміни в'язкопружних властивостей матеріалу на різних стадіях тверднення. Відомо, що в'язкопружні властивості КМ визначаються трьома факторами [44, 45]:

- властивостями зовнішніх поверхневих шарів полімера навколо наповнювача;
- додатковими зв'язками на межі поділу фаз “полімер - наповнювач”, які сприяють збільшенню густини сітки;
- структурою, утвореною частками наповнювача у композиті.

Дослідження в'язкопружних властивостей КМ є досить суттєвим для аналізу їхньої поведінки в умовах експлуатації при динамічних навантаженнях. Зокрема, зв'язок зміни механічних властивостей матеріалів під впливом зовнішніх навантажень у процесі експлуатації і в'язкопружних властивостей нині досліджено недостатньо.

Авторами показано, що у зшитих наповнених системах під впливом температури і зовнішньої деформації змінюється енергія активації релаксаційних процесів, які суттєво залежать

від когезійних характеристик матеріалу і визначаються впливом наповнювача на фізико-хімічні процеси структуроутворення КМ [46]. При цьому оцінювали вплив наповнювача на властивості полімерної матриці, виходячи з критичного вмісту наповнювача, при досягненні якого максимальний об'єм полімера переходить у стан ЗПШ. Введення поняття критичного вмісту дозволяє отримати залежності властивостей композитів від його вмісту, інваріантні до природи наповнювача. Як результат комплексного дослідження залежності фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитів від вмісту наповнювача, визначають критичний вміст дисперсного наповнювача у матеріалі [47,48]. Отже, керуючись результатами досліджень критичного вмісту дисперсних часток можна формувати матеріали з високими експлуатаційними характеристиками.

Оцінюючи властивості наповнених систем, необхідно враховувати наявність ЗПШ, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей матеріалу зв'язувача у об'ємі. Зміна структури ЗПШ є визначальним фактором у регулюванні фізико-механічних властивостей композитів. З цієї точки зору наповнену систему слід розглядати, як триелементну, яка складається з наповнювача, поверхневих шарів і безпосередньо – зв'язувача [49-65].

Навколо часток наповнювачів формуються ЗПШ, що складаються з поверхневих шарів (1-2мкм) і шарів матеріалу з високими залишковими напруженнями (20-30мкм). Об'єм ЗПШ характеризує вплив активності поверхні наповнювача на кінетику адсорбційних процесів, що визначають залишкові напруження у матриці навколо дисперсних часток. Це, у свою чергу, впливає на фізико-механічні властивості, у тому числі і когезійну міцність, епоксикомпозитів.

Саме тому для формування КМ перспективно використовувати епоксидні смоли, які мають здатність формувати ЗПШ з високим ступенем зшивання при введенні мінеральних наповнювачів різної хімічної природи [49]. Використання амінного твердника та оптимальних температурно-часових режимів формування, забезпечує високу

технологічність нанесення КМ на довговимірні поверхні складного профілю з використанням досить простого обладнання. З епоксидних олігомерів найчастіше використовують епоксидну діанову смолу ЕД-20, позаяк вона характеризується значною технологічністю, розвинутою сировинною базою та високими фізико-механічними властивостями, порівняно з іншими смолами [50].

Важливим у поліпшенні експлуатаційних характеристик епоксидних композитів є визначення оптимальних режимів тверднення. Це дозволяє забезпечити високі когезійні характеристики КМ внаслідок формування ЗПШ у матриці з високим ступенем зшивання. Відомо, що у результаті тверднення утворюється матеріал, просторова сітка якого сформована з макромолекул, що хімічно зв'язані між собою і характеризується, в основному, двома параметрами – молекулярною масою ланцюгів між вузлами сітки і температурою склування [6]. Вказані параметри визначають комплекс експлуатаційних і технологічних характеристик сформованого композиту [66-83].

Отже, для вивчення фізико-механічних процесів, які лежать в основі формування полімеркомпозитів при введенні наповнювачів, необхідно враховувати усю сукупність факторів, що впливають на структуроутворення композитів і їхні властивості у подальшому. При дослідженні міжфазової взаємодії виникає потреба з'ясувати механізм поверхневих явищ з точки зору термодинаміки і молекулярної фізики.

1.2. Вплив міжфазової взаємодії на основні властивості композитних матеріалів

Однією з характерних особливостей покриттів з КМ є виникнення залишкових напружень. Основною причиною виникнення залишкових напружень є обмеження деформації матеріалу при його зшиванні [51]. Крім того, напруження можуть виникати у матеріалі в результаті набрякання композитів. Важливим є врахування ефектів Ребіндера, які полягають у розклинюючій дії молекул агресивного середовища у проміжках вільного об'єму композитного

матеріалу та пластифікуючій дії поверхневого шару [52]. Під час експлуатації КМ як наслідок такої дії відбувається зародження та ріст мікротріщини у матеріалі, що суттєво пришвидшує його старіння та руйнування. У зв'язку з цим, контроль залишкових напружень на різних етапах експлуатації матеріалу має важливе практичне значення для прогнозування працездатності покриття. Крім того, відомо, що залишкові напруження в епоксиполімерах зумовлені здебільшого різницею термічних коефіцієнтів лінійного розширення матриці і наповнювача [28]. Регулювати показники залишкових напружень можна зміною температурно-часових режимів полімеризації матеріалу, а також модифікуванням композицій енергетичними полями. Це дозволяє з підвищенням когезійних характеристик композитів зберегти термодинамічну і кінетичну рівновагу системи, що зменшить залишкові напруження у КМ.

Враховуючи, що КМ працюють в умовах впливу динамічних навантажень, актуальним на теперішній час є дослідження їхньої поведінки в умовах повзучості. Особливо важливим є дослідження пружних характеристик КМ у склоподібному стані [54-56]. Специфіка формування КМ визначає їхню здатність до високоеластичної деформації, яка на відміну від пружної деформації, значно залежить від впливу теплового поля і когезійної міцності матеріалу. Високоеластична деформація розвивається зі зростаючою швидкістю і залежить від режиму навантаження з часом, а також температурного фактора. У зв'язку з цим, для дослідження повзучості композитів спочатку слід визначити домінуючий фактор, яким може бути величина навантаження, природа агресивного середовища, температура зовнішнього середовища, а також сукупність варіації цих факторів, які можуть бути суттєвими на даному етапі випробувань. Особливу увагу приділяють впливу домінуючих факторів на структурні процеси у матеріалі при повзучості. Не менш важливим є аналіз зміни напруженого стану системи під впливом зовнішніх навантажень, а також релаксації залишкових напружень у КМ в умовах повзучості.

Зазначимо, що сучасні проблеми міцності деталей машин і елементів конструкцій тісно пов'язані з аналізом їхнього

напружено-деформованого стану [58]. Найбільш надійним шляхом оцінки повзучості композиту з подальшим руйнуванням є експериментальне визначення значень нормальних і тангенціальних напружень у будь-якому напруженому стані та порівняння отриманих результатів з еквівалентними напруженнями [58, 59]. Вирішення такої задачі є не надто складним лише в окремих простих випадках. Зокрема, при одновісному розтягуванні критичне значення нормальних і тангенціальних напружень визначають безпосередньо для крихких і пластичних матеріалів [60]. Проте поділ матеріалів на крихкі та пластичні досить умовний і використовується лише при стандартних методах досліджень. Тому, при оцінюванні міцності різноманітних елементів конструкцій і деталей машин необхідно враховувати, що критичний стан матеріалу залежить від виду напруженого стану, а також інших факторів: температури, часу та способу навантажування, структури матеріалу. Такий підхід враховує значну кількість факторів для опису властивостей матеріалу у напружено-деформованому стані, сприяє проведенню комплексу експериментальних досліджень і трудомісткої практичної обробки інформації. Вказані обставини потребують створення такої методики розрахунку, яка дозволяла б оцінювати критичний стан матеріалу в будь-якому напруженому стані та ґрунтувалася б, переважно, на результатах дослідження механічних властивостей при розтягуванні чи стисканні. Відомо, що для системи “полімерне покриття – металева основа” виділяють переважаючий фактор (деформація, напруження, енергія), що є визначальним при руйнуванні чи виникненні течії матеріалу [59]. При цьому стверджують, що критичне значення напружень матеріалу буде досягнуте при певному напруженому стані, від якого не залежить вказаний фактор. Крім того, в механіці твердого деформованого тіла стверджують, що такий фактор повинен мати механічну природу і оцінюватись кількісно.

Враховуючи вище сказане, для оцінки одновісного напружено-деформованого стану системи “полімерне покриття – металева основа” вибрали перспективний метод “крихких покриттів” [58]. Цей метод ґрунтується на дослідженні

процесів відшарування чи розтріскування в результаті виникнення значних пластичних деформацій при розтягуванні основи. Основні переваги методу “крихких покриттів” полягають у:

- отриманні експериментальної інформації у широкому діапазоні впливу зовнішніх сил;
- можливості дослідження натурних об'єктів;
- простоті оброблення результатів експериментальних досліджень.

Суттєвою особливістю полімерних композитів є те, що явища на межі поділу фаз у системі “наповнювач – зв’язувач” значно впливають не тільки на характер структурних перетворень у ній, але й на швидкість перебігу релаксаційних процесів, які визначають властивості полімерів [27]. Досліджено і обґрунтовано значний вплив природи і вмісту пластифікаторів на формування структури полімеркомпозитів при зшиванні [61, 62]. Особливої уваги заслуговує залежність релаксаційних властивостей композитів і швидкості структуроутворення від вмісту пластифікуючих речовин [62]. При цьому гальмування релаксаційних процесів при формуванні композитів пояснюють виникненням локальних зв’язків між макромолекулами та їхньою адсорбційною взаємодією з поверхнею субстрату, що супроводжується виникненням і зростанням залишкових напружень. Авторами обґрунтовано вплив хімічної природи пластифікаторів на фізико-механічні і теплофізичні властивості, а також на залишкові напруження епоксинаповнених систем [27]. Залишкові напруження є одним з основних критеріїв, які характеризують специфіку структурних перетворень на межі поділу фаз “полімер – основа” та в об’ємі композиції на різних стадіях її зшивання.

Для кількісної оцінки сорбційно-дифузійних процесів у полімеркомпозитах використовують такі параметри: коефіцієнт дифузії, коефіцієнт розчинності і коефіцієнт проникності. Крім того відомо, що для більшості полімерів у результаті хімічних процесів, які відбуваються під впливом агресивних середовищ, характерне старіння [51]. Процеси старіння призводять до незворотних змін структури і молекулярної маси полімера, що

закінчується хімічною деструкцією. Найбільш поширеним її видом є термоокиснювальна деструкція, яка відбувається під впливом окиснювачів зовнішнього середовища при підвищеній температурі.

Відомо, що полімери, зазвичай, є діелектриками. Однак при наявності невеликої кількості вологи об'ємний опір композитів суттєво зменшується. При цьому у неполярних полімерних діелектриках виникає електронна поляризація. У полярних, в тому числі епоксикомпозитах, може виникати дипольна або міграційна поляризація – під впливом електромагнітного поля відбувається зміщення ділянок ланцюгів молекули у напрямку напруженості поля. Такий ефект дипольно-групової поляризації дозволяє регулювати характеристики матеріалу. Тому для отримання композитів з прогнозованими експлуатаційними характеристиками останнім часом широко застосовують матеріали на основі олігомерного зв'язувача і дисперсних активних наповнювачів. Цікавим з наукової і практичної точки зору є використання полярного епоксидного зв'язувача з феромагнітним наповнювачем. За допомогою зовнішнього модифікування таких композицій електромагнітним полем можна регулювати властивості КМ ще на стадії їх формування.

Діелектрична проникність суттєво залежить від двох основних зовнішніх факторів: температури і частоти зовнішнього поля. Встановлено, що в неполярних полімерах при підвищенні температури діелектрична проникність знижується внаслідок теплового розширення матеріалу. У полярних полімерах, навпаки, при підвищенні температури діелектрична проникність зростає аж до температури склування, а вже потім знижується. У зв'язку з цим, важливим є визначення основних теплофізичних характеристик композитних матеріалів, а саме – температури склування.

Отже, на сучасному етапі розвитку матеріалознавства актуальним є комплексне дослідження фізико-механічних, адгезійних, теплофізичних, діелектричних властивостей, корозійної стійкості і зносостійкості епоксидних композитних матеріалів. Особливо важливим є вибір активних наповнювачів для КМ. Зазначимо, що активність наповнювача слід

розглядати з точки зору термодинаміки і кінетики, враховуючи будову їхньої поверхні, її питому площу і хімічні властивості. Перспективним є використання феромагнітних наповнювачів, які відзначаються високими показниками магнітної сприйнятності. На наш погляд, це дозволить забезпечити високий ступінь зшивання матриці у ЗПШ внаслідок ефективної взаємодії часток з доменами ланцюгів макромолекул олігомера.

Отже, висока хімічна тривкість до впливу зовнішніх середовищ, високі діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широкий спектр застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів і сплавів від корозії та спрацювання. Важливим на попередньому етапі формування КМ і систем з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик є дослідження міжфазової взаємодії при структуроутворенні гетерогенних матеріалів. При формуванні систем з прогнозованими властивостями необхідно раціонально поєднувати властивості матриці та інгредієнтів матеріалу, досягати реалізації потенційних властивостей полімерної матриці і забезпечувати оптимальні технологічні режими зшивання композитних систем [63].

1.3. Вплив на властивості композитних матеріалів ультрафіолетового опромінення і магнітного оброблення

Поширеним методом поліпшення експлуатаційних характеристик епоксидних композитних покриттів є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних наповнювачів. Відомо, що структурні характеристики систем, які визначають адгезійну і когезійну міцність матеріалів, суттєво залежать від фізичної активності поверхні наповнювача [49]. При цьому зміна конформаційного набору макромолекул у ЗПШ матриці навколо часток наповнювача залежить від багатьох факторів: активності поверхні наповнювача, реологічних властивостей матриці, температурно-часових режимів полімеризації. Однак, при нормальних умовах зшивання, для рівномірного диспергування наповнювача у

матриці та значного змочування часток олігомером необхідна висока сумісність компонентів матриці. Лише у такому випадку інтенсивно відбуваються фізико-хімічні процеси взаємодії на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”, “олігомер – основа”.

Виходячи з вище сказаного можна стверджувати, що спосіб наповнення композитів методом гідродинамічного змішування компонентів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і придатний лише для обмеженої кількості дисперсних наповнювачів, які визначаються активністю до олігомерного зв'язувача. Зауважимо, що можливості епоксидних композитів дозволяють суттєво розширити області їх застосування і створити нові напрямки регулювання їхньої структури та властивостей. Одним з традиційних у цьому напрямку є питання впливу температури і тривалості полімеризації на ступінь зшивання матриці у ЗПШ і адгезійні властивості створюваних систем.

Останні досягнення у галузі матеріалознавства дозволяють створювати композитні матеріали і системи із заданим комплексом властивостей. Прогрес у цьому напрямку пов'язаний з використанням різних методів модифікування матеріалів. Це, зокрема, модифікування олігомерних композицій чи інгредієнтів матриці на попередній стадії формування композицій (до введення твердника) енергетичними полями. Відомо, що полімерні композити під впливом вібраційних, ультразвукових, магнітних, електростатичних полів, а також внаслідок радіаційного та ультрафіолетового опромінення, суттєво змінюють свої властивості, що дозволяє розглядати їх, як новий клас матеріалів – модифіковані полімерні композити [16, 40].

Варто зазначити, що особливо перспективними є ультрафіолетове опромінення (УФО) та оброблення магнітним полем (МП). У цьому плані останнім часом найбільш інтенсивно розвиваються нові методи механічної та термодинамічної активації фізико-хімічних процесів, що пов'язані з можливістю керування структуроутворенням композиту за рахунок використання ультрафіолетового опромінення. Залежно від хімічної природи та фізичного стану

системи встановлено основні перетворення на межі поділу фаз “зв’язувач – наповнювач” і хімічні реакції у композиціях під впливом опромінення [16, 17]:

- деструкція, що супроводжується зниженням молекулярної маси та утворенням вільних радикалів, йонів, вільних електронів, активних атомів, молекул з проміжними активними станами;
- активація хімічних процесів руйнування, заміщення, приєднання, що супроводжуються зниженням енергії активації компонентів системи після припинення дії опромінення;
- хімічна течія, яка супроводжується процесами руйнування та утворенням нових хімічних зв’язків після закінчення опромінення зовнішнім полем.

Відомо, що внаслідок впливу на полімери енергетичних полів у результаті нерівномірного розподілу залишкових напружень або локалізації енергії удару на окремих ділянках ланцюгів макромолекул виникають критичні напруження [17]. При цьому відбувається руйнування хімічних зв’язків, що призводить до утворення активних часточок (вільних радикалів, йонів або йон-радикалів). Вченими досліджено вже процеси полімеризації та поліконденсації під впливом енергетичних полів, процеси старіння і втомлюваності термореактивних матеріалів у процесі опромінення. Однак, фізико-хімічні процеси структуроутворення наповнених реактопластів під дією енергетичних полів, зокрема ультрафіолетового опромінення, до теперішнього часу практично не вивчено.

Цікавим, з наукової і практичної точки зору, також є модифікування зв’язувача і дисперсних наповнювачів зовнішнім МП на попередній стадії формування матеріалу (до введення твердника). Водночас важливим є вибір дисперсного наповнювача і врахування його фізичної природи, адже введення у матрицю феромагнітних часток при одночасному впливі МП забезпечить високу міжфазову взаємодію при структуроутворенні матеріалу [3].

По-перше. Внаслідок оброблення композицій МП підвищується температура зв’язувача, що значно знижує його

в'язкість. Відповідно, адгезив, маючи високий коефіцієнт змочування, краще заповнює нерівномірності і дефекти субстрату (поверхню основи та наповнювача). Це є умовою утворення більш повного контакту полімера і субстрату. Крім того, підвищення температури приводить до появи у адгезиві вільних функціональних груп (гідроксильних, карбоксильних, карбонільних), що збільшує кількість як фізичних, так і хімічних зв'язків між ними та поверхнею основи. Водночас ступінь зшивання матриці залежить і від хімічної природи наповнювачів.

По-друге. Дисперсні частки феромагнітної природи, на відміну від діамагнетиків, мають незкомпенсований магнітний момент значної величини (для парамагнетиків величина моменту є незначною). При накладанні зовнішнього МП абсолютна величина моменту зростає, а напрям його змінюється у напрямку напруженості магнітного поля. Відповідно, частка намагнічується. Якщо з точки зору фізики полімерів розглядати макромолекули епоксидного олігомера як домени, то навколо феромагнітних часток наповнювачів при накладанні МП формуються ЗПШ з доменів макромолекул у напрямку магнітного поля. Ступінь зшивання зв'язувача у зовнішніх поверхневих шарах, а відповідно і когезійна міцність КМ суттєво зростають після обробки композицій МП. При цьому зазначимо, що адгезійна і когезійна міцність КМ зростають більш суттєво після обробки МП матеріалів, які містять феромагнітні частки.

Вище наведені методи, порівняно з традиційними способами формування КМ, потребують менших енергетичних затрат, при цьому вони є екологічно чистими, а також менш енергомісткими. Завдяки простоті технологічного процесу ультрафіолетове опромінення композицій і їх оброблення у постійному магнітному полі отримало широке впровадження у промисловості України.