

Тернопільський державний технічний університет
імені Івана Пулюя

На правах рукопису

Микитишин Андрій Григорович

УДК 678.64:678.026

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ
ПАРАМЕТРІВ ФОРМУВАННЯ ВИРОБІВ З
ЕПОКСИНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ**

05.17.06 - технологія полімерних і композиційних матеріалів

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата
технічних наук

Науковий керівник:

Стухляк Петро Данилович

доктор технічних наук, професор

Тернопіль – 2002

ЗМІСТ

Вступ	<u>4</u>
1. Стан питання і технологія формування епоксиполімерних матеріалів	<u>11</u>
1.1. Технологічні аспекти створення полімеркомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі.....	<u>11</u>
1.2. Аналіз кінетики затвердження епоксидних композитів через їх динамічні механічні характеристики	<u>17</u>
1.3. Технологічність епоксикомпозитних матеріалів.....	<u>22</u>
1.4. Висновки і постановка завдань досліджень.....	<u>25</u>
2. Методика експериментальних досліджень.....	<u>28</u>
2.1. Дослідні матеріали і зразки.....	<u>28</u>
2.2. Методи досліджень.....	<u>30</u>
2.2.1. Дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів.....	<u>30</u>
2.2.2. Визначення питомої поверхні наповнювачів	<u>35</u>
2.2.3. Фізико-механічні властивості	<u>37</u>
2.2.4. Крайовий кут змочування.....	<u>38</u>
2.2.5. Реологічні властивості	<u>39</u>
2.2.6. Теплофізичні властивості	<u>39</u>
2.2.7. Дослідження структури і міжфазної взаємодії.....	<u>40</u>
2.2.8. Корозійна стійкість.....	<u>40</u>
2.2.9. Дослідження впливу УЗ обробки на властивості ПКМ.....	<u>41</u>
2.3. Оптимізація складу полімеркомпозиційного покриття методом математичного планування.....	<u>42</u>
2.4. Статистична обробка результатів	<u>44</u>
3. Визначення оптимальних режимів формування епоксикомпозитів ..	<u>45</u>
3.1. Моделювання кінетики процесу затвердження полімерних композитів за допомогою математичних моделей в'язкопружних тіл.....	<u>45</u>

3.2.Визначення механічних характеристик просторово-зшитих полімерів при використанні математичних моделей в'язкопружних тіл.....	47
3.3.Дослідження кінетики затвердження епоксидних композитів	53
3.4.Визначення оптимальних режимів затвердження епоксидних композитів	63
3.5.Вплив ультразвукової обробки на формування епоксидних композицій.....	69
3.6.Оптимізація технології формування епоксикомпозитів методом математичного планування експерименту	73
3.7.Висновки.....	77
4. Фізико-механічні та теплофізичні характеристики полімеркомпозитних матеріалів	79
4.1.Дослідження фізико-механічних характеристик наповнених епоксикомпозитів.....	79
4.2.Теплофізичні дослідження полімеркомпозитів	87
4.3.Дослідження впливу ультразвуку на властивості полімеркомпозиційних покриттів	102
4.4.Реологічні властивості наповнених епоксидних композитів	106
4.5.Особливості формування полімеркомпозитних матеріалів	112
4.6.Висновки.....	123
5. Застосування полімеркомпозитних покриттів	125
5.1.Залежність корозійної стійкості полімерних композитів від вмісту і природи наповнювачів	125
5.2.Використання полімеркомпозиційних покриттів в магістральних перекачувальних агрегатах	130
5.2.1. Умови роботи і зношування відцентрових насосів.....	130
5.2.2. Підвищення зносостійкості ущільнюючих елементів відцентрових насосів застосуванням полімеркомпозитних покриттів ..	135
5.2.3. Техніко-економічна ефективність застосування полімеркомпозиційних захисних покриттів	140

5.3.Технологія формування та економічна ефективність застосування захисних полімеркомпозиційних покриттів в вузлах антенної техніки.....	143
5.4.Висновки.....	148
Основні висновки.....	150
Список використаних джерел	152
Додатки	165

ВСТУП

Актуальність теми. Підвищення надійності і довговічності обладнання магістральних газопроводів і виробів радіотехнічного призначення, які працюють в умовах підвищеної вологості, сонячної радіації, перепаду температур та інших зовнішніх факторів, набуває все більшого значення в умовах розвитку промисловості України. Особливо важливим є збільшення ресурсу роботи вузлів і механізмів вказаних галузей промисловості, оскільки більше 50 % агрегатів, що працюють в них, виходять з ладу внаслідок фізико-механічної, теплофізичної дії та впливу агресивних середовищ. Цю проблему можна вирішити шляхом створення полімерних композитних матеріалів (ПКМ) з широким комплексом фізико-механічних і теплофізичних властивостей. У цьому напрямі перспективним є створення нових технологій формування ПКМ на основі епоксидних зв'язуючих, армованих дисперсними та волокнистими наповнювачами.

Водночас, потенційні можливості епоксидних зв'язуючих, які випускаються крупнотонажно, та композицій з наповнювачами при відомих технологіях формування практично вичерпані. Ще є багато не розв'язаних питань пов'язаних з підвищенням експлуатаційних характеристик епоксиолімерів, які можуть бути вирішені шляхом використання нових технологічних методів і прийомів при їх формуванні у виробі. У цьому напрямі перспективною є розробка нових режимів ізотермічної обробки при формуванні ПКМ, яка ґрунтується на результатах дослідження кінетики затвердження епоксидних композитів на початкових стадіях. Заслуговує на увагу, з наукової точки зору, вивчення впливу ультразвукових полів на початковій стадії формування композитів для поліпшення їхніх властивостей та інтенсифікації процесу полімеризації. В зв'язку з цим, покращення цілого комплексу експлуатаційних властивостей композитних матеріалів шляхом запровадження нових технологічних способів формування, є перспективною задачею у галузі технології полімерних та композиційних матеріалів.

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

Дисертаційні дослідження виконано автором згідно з планами науково-дослідної роботи Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя “Створення та дослідження полімерних конструкційних матеріалів на основі термо- та реактопластів для вузлів газотранспортного обладнання” (№ держреєстрації 0100U000782).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка технології формування та вивчення основних закономірностей виготовлення високонаповнених ПКМ на основі епоксидних олігомерів з дисперсними та волокнистими наповнювачами для створення нових ПКМ і покриттів для обладнання магістральних газопроводів і вузлів радіотехнічного призначення з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

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

1. Розробити нову технологію формування високонаповнених композиційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів.
2. Визначити технологічні режими формування ПКМ на основі результатів дослідження процесів, які виникають при структуруванні епоксикомпозитів, зокрема, під дією ультразвуку.
3. Вивчити вплив волокнистих і дисперсних наповнювачів з різною поверхневою активністю до полімерної матриці на кінетику затвердження та фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз “полімерна матриця-наповнювач” і запропонувати нові режими формування ПКМ.
4. Розробити алгоритм для визначення динамічних характеристик ПКМ, застосовуючи модельний підхід.
5. Дослідити вплив нових режимів формування, природи та дисперсності наповнювачів на фізико-механічні, теплофізичні та реологічні властивості епоксидних композитів.
6. Розробити методику та прилад для визначення динамічних механічних характеристик (дійсної G' і уявної G'' частин динамічного

модуля зсуву, а також тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$) ПКМ, що дозволить виявити кінетику затвердження полімерів на початкових стадіях.

7. Оцінити ефективність роботи розроблених покриттів у промислових умовах і впровадити процес нанесення їх на поверхні ущільнень насосів магістральних газопроводів і на рефлектори параболічних антен.

Об'єкт дослідження – полімеркомпозиційні матеріали на основі епоксидної смоли ЕД-20 з дисперсними та волокнистими наповнювачами.

Предмет дослідження – технологічні аспекти і закономірності створення полімерних композитних матеріалів при новій ізотермічній та ультразвуковій обробці на стадії формування.

Методи дослідження – динамічні механічні характеристики композитних матеріалів в процесі структурування вивчали за допомогою розробленого приладу, який працює за методом *TBA (Torsional Braid Analysis)*; визначення питомої площі поверхні дисперсних сполук здійснювали за допомогою приладу Товарова; внутрішні напруження у полімеркомпозиційних покриттях визначали консольним методом; дослідження взаємодії на межі поділу фаз “епоксидне зв’язуюче - наповнювач”, а також вивчення властивостей наповнених епоксидних композитів проводили із використанням методів електронної мікроскопії, ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, диференційно-термічного та термогравиметричного аналізів, імпедансної спектроскопії. Оптимізацію технологічних режимів формування епоксикомпозитів проводили методом математичного планування експерименту.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше запропоновано режими ізотермічної обробки при формуванні ПКМ на основі результатів дослідження їхніх динамічних механічних характеристик в процесі затвердження за допомогою торсійного маятника: витримка протягом 20 хв. після суміщення компонентів системи при температурі 290-293 К, нагрів до температури 333 К і витримка 40 хв., далі витримка 50 хв. при температурі 290-293 К з подальшим нагрівом до 313 К протягом 30 хв. Режими

встановлено завдяки виявленню двох екстремумів на кривих залежності тангенса кута динамічних втрат і температури структурування від часу затвердження.

Виявлено, що у присутності базальтового волокна як наповнювача, порівняно зі скловолокном, прискорюється початок желатинізації на 12-17 хв. Таке зміщення пояснюється додатковими структуроутворюючими ефектами в матриці (площа екзотермічних екстремумів кривих змінюється). Підтверджено подальше прискорення структурування матриці при ізотермічній обробці введенням додатково оксидів металів і аеросилів.

Встановлено, що введення наповнювачів з більшою питомою площею поверхні зменшує площу екстремуму та прискорює час прояву структуруючих ефектів і, як наслідок, час формування ПКМ.

Встановлений синергічний ефект підвищення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів при використанні комплексу полідисперсних наповнювачів різної природи у комбінації з армуванням волокном.

Доведено, що формування епоксидної композиції під дією ультразвукового поля протягом 3-4 хв. при $f=22$ кГц та $A=15-20$ мкм призводить до поліпшення фізико-механічних та теплофізичних властивостей наповнених епоксидних композитів внаслідок збільшення поверхні контакту наповнювача з полімером, тиксотропії та дегазації матеріалу.

За результатами аналізу спектру три- та чотириелементних моделей в'язкопружних тіл обґрунтовано вибір математичної моделі для визначення механічних характеристик аморфних полімерних матеріалів. На основі вибраної моделі запропоновано математичний вираз для визначення рівноважного модуля просторово-зшитих полімерів.

Практична цінність результатів роботи. На основі проведених досліджень запропоновано нові режими формування ПКМ, які дозволили поліпшити їхні фізико-механічні та теплофізичні властивості відповідно на 45-60%, та 60-80%, порівняно з вітчизняними та зарубіжними матеріалами

аналогічного призначення. Розроблено технологію нанесення ПКМ на довговимірні деталі зі складним профілем поверхні. Розроблено нові ПКМ на основі епоксидної смоли ЕД-20, армованої бідисперсним та волокнистим наповнювачами, а також установку для дослідження їхніх динамічних механічних характеристик у процесі затвердження. Нові матеріали та технологія нанесення покриттів пройшли дослідно-промислову перевірку на Гусятинській КС-38Б (Тернопільська область) та в НДВП “Промінь” (м.Тернопіль). Економічний ефект від впровадження результатів роботи на Гусятинській КС-38Б в 2000-2001 р.р. склав 80 тис. 364 грн., а на перший квартал 2002 року – 27 тис. 405 грн.; в НДВП “Промінь” за період 2000-2002 рр. економічний ефект становить 39 тис. 280 грн.

Особистий внесок автора. Дослідження, результати яких вміщені в дисертації, здійснено за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автору належать вибір об’єктів і методик дослідження їх, а також теоретичне обґрунтування результатів. Автором виготовлено та досліджено експериментальні зразки ПКМ і виробів з них, а також дослідну установку для вивчення кінетики затвердження композицій, зроблено узагальнення та тлумачення отриманих результатів, розроблено технічну документацію на виготовлення та використання створених ПКМ, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розробленої технології у виробництво. Аналіз результатів та оформлення публікацій і доповідей здійснено у творчій співпраці з науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на науково-технічній конференції “Автоматизація 99” (Севастополь, 1999), Міжнародному науковому семінарі “Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів” (Луцьк, 1999); IV, V та VI науково-технічних конференціях “Прогресивні матеріали, технології та обладнання в машино- та приладобудуванні” (Тернопіль, 2000, 2001, 2002); Міжнародній науково-технічній конференції “Композиційні матеріали в промисловості” (м. Ялта, 2000);

Міжнародній науково-практичній конференції “Автоматизація виробничих процесів” (м. Хмельницький, 2002)

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 7 статтях і 6 тезах доповідей на наукових конференціях. Отримано позитивні рішення за 2-ма заявками на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, основних висновків, списку використаних джерел і 10 додатків. Роботу викладено на 145 сторінках друкованого тексту, вона вміщує 20 таблиць, 42 рисунки і 172 посилання на праці вітчизняних і зарубіжних авторів. Загальний обсяг дисертації 199 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ПО ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Технологічні аспекти створення полімеркомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі

Розвиток сучасної промисловості ставить вимоги до розробок нових технологій формування матеріалів з цілим комплексом високих експлуатаційних властивостей, таких як: технологічність, міцність, жорсткість, теплопровідність, теплостійкість, довговічність, термостійкість, та ін [1-2].

Перспективним напрямком підвищення міцносних характеристик деталей машин є застосування полімерів і композитів на їх основі у вигляді захисних покриттів [3-5]. Найчастіше для створення зносостійких покриттів використовують поліуретан, пентапласт, фторопласт, поліетилен, поліаміди [6-10]. Проте використання ненаповнених полімерів зараз зустрічається досить рідко [11-14]. У більшості випадків потрібні полімери з новим комплексом властивостей. Вирішити дану проблему краще шляхом пошуку оптимальних технологій формування для наявних крупнотонажних полімерів, наповнювачів, пластифікаторів з подальшим створенням композитних матеріалів (ПКМ).

При створенні полімерних ПКМ вирішується ряд складних завдань, пов'язаних з вибором типу наповнювача, ступеня наповнення і диспергування, режиму полімеризації наповненої композиції [15-17]. У даний час розроблена достатньо суворя система вирішення таких завдань. Вона оснований на використанні сучасних методів планування експерименту і оптимізації технологічних процесів формування ПКМ [18, 19].

Більшість ПКМ мають цілий комплекс властивостей, які зумовлюють можливість їх застосування в різних вузлах [20-22]. Вдало поєднуючи комплекс позитивних властивостей, характерних для полімерних матеріалів з

міцносними властивостями наповнювачів, можна успішно вирішувати поставлені завдання технології композитних матеріалів на сучасному етапі науково-технічного прогресу. Варіюючи тип наповнювача і в'язучого, їх співвідношення, режими затвердження, умови взаємодії між інгредієнтами системи можна отримати матеріали із заданим поєднанням властивостей [18].

Однією з основних умов одержання композитів з високими технологічними і експлуатаційними характеристиками є забезпечення міцного і стійкого зв'язку між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею з мінімальними внутрішніми напруженнями [23, 24], що забезпечується правильним вибором типу наповнювача, та режимами затвердження. Характер взаємодії між компонентами в композитах набирає вирішального значення і визначає властивості одержаних матеріалів. Вивчення явищ на межі поділу фаз включає в собі такі питання, як адгезія полімерів до твердих поверхонь, структуру і властивості міжфазних прошарків, що знаходяться в контакті з твердими тілами та ін. [25-28].

Різноманітність полімерних зв'язуючих, можливість їх поєднання, наявність різних армуючих волокон і методів їх попередньої обробки, технологічні прийоми виготовлення композицій і їх переробки забезпечує одержання практично необмеженого ряду матеріалів із заданими властивостями [29-34].

В якості зв'язуючого для ПКМ застосовують різні синтетичні смоли. Найбільший інтерес представляють широко використовувані покриття з композицій на основі епоксидних олігомерів [32-34]. Це зумовлено високою адгезією до різних матеріалів, достатніми механічними властивостями, світлостійкістю, стійкістю до агресивних середовищ, підвищеними діелектричними властивостями, невеликою усадкою та технологічністю при переробці. Використовуючи амінний затверджувач та різні приспосіблення [35-37] можна покращити технологічність нанесення ПКМ на довговимірні та складного профілю поверхні. Із епоксидних матеріалів найчастіше використовують епоксидну смолу ЕД-20, так як вона характеризується

високими питомими фізико-механічними характеристиками в порівнянні з іншими епоксидними олігомерами та випускається крупнотонажно [33].

При формуванні ПКМ вирішальну роль відіграють такі фактори як утворення хімічних зв'язків між наповнювачем і матрицею, змочування поверхні наповнювача полімерною матрицею, утворення на поверхні наповнювача шарів з іншим значенням модуля пружності, ніж у матриці [38, 39]. Згідно відомої теорії [39], зміцнюючий ефект наповнювачів в ПКМ пов'язаний з їх орієнтуючою дією і переходом полімеру в стан тонких прошарків на поверхні частинок наповнювача [40]. ПКМ можна розглядати як пошарову систему, складену із шарів наповнювача, які чергуються з орієнтованими адсорбованими шарами полімеру. Запропонована модель підтверджується експериментально: міцність композитів підвищується з ростом величини активної поверхні композитів до певного максимуму, що відповідає граничному орієнтованому бімолекулярному прошарку в'язучого.

Вагомим впливом на поліпшення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів є визначення оптимальних режимів затвердження. Відомо, що температурно-часові режими процесу затвердження епоксидних полімерів залежать від будови вихідних епоксидних олігомерів, затверджувачів, інших добавок і їх співвідношення [21]. В результаті затвердження утворюється просторова сітка хімічних зв'язків, яка характеризується, в основному, двома параметрами – молекулярною масою ланцюгів між вузлами сітки (M_C) і температурою склування (T_C), які визначають комплекс експлуатаційних та технологічних характеристик затвердженого композиту. При збільшенні, наприклад M_C , знижуються модуль пружності, тепло- і термічна стабільність, але покращуються релаксаційні властивості епоксикомпозитів. Однак, при визначенні режимів затвердження практично не враховувались ізотермічні ефекти, які виникають в процесі затвердження.

Властивості ПКМ значною мірою залежать від умов їх взаємодії з частинками наповнювача ще в розчині, тобто від природи полімеру, умов

структурування і, Отже, від умов формування поверхневого прошарку. Особливе місце серед фізико-хімічних явищ, що відбуваються на межі поділу фаз, відводиться змочуванню [24-27]. Добре змочування поверхні наповнювача зв'язуючим є необхідною умовою для створення ПКМ з високими експлуатаційними властивостями. Для забезпечення доброго змочування поверхні наповнювача полімером в останній вводять поверхнево-активні речовини, піддають наповнювач апретуванню або обробляють фізичними полями [41]. Апрети – це органічні сполуки, в яких є функціональні групи, що здатні реагувати з полімерною матрицею в процесі її затвердження, і реакційно здатні групи, що спроможні реагувати з активними групами на поверхні наповнювача. Незначна кількість поверхнево-активних речовин, яка введена в систему, дозволяє змінювати умови взаємодії фаз, регулювати адгезію між полімером і твердим тілом, а також змінювати протікання фізико-хімічних процесів не тільки в поверхневих прошарках, але і в об'ємі полімеру [42-45]. Досить перспективним є застосування високонаповнених полімерних матеріалів, коли практично весь полімер переходить в стан міжфазного прошарку. Але кількісний зв'язок між властивостями міжфазного шару і комплексом властивостей композиту в цілому ще повністю не встановлений [42]. Залишається дискусійним і питання про структуру межового прошарку і його протяжність.

Відомо, що введення в склад полімеру наповнювачів різної природи і концентрації може підвищити міцність і жорсткість системи, а також покращити експлуатаційні характеристики матеріалів [46-50]. Проте, дослідження впливу ізотермічних ефектів, які проявляються при затвердженні наповнених полімерних композитів, на фізико-механічні і теплофізичні характеристики практично не проводилось [46-47]. Відомо, зокрема, що при різних температурах на тангенс кута механічних втрат та динамічний модуль пружності ПКМ істотно впливає як тип зв'язуючого, так і тип використовуваних наповнювачів [46]. Однак, мало уваги приділено

вивченню впливу даних параметрів на динамічні механічні характеристики ПКМ в процесі затвердження. Це дозволило б керувати вихідними властивостями матеріалів через зміну їх режимів формування.

Однією з основних характеристик ПКМ є внутрішні напруження ($\sigma_{\text{вн.}}$). Основним джерелом виникнення $\sigma_{\text{вн.}}$ є обмеження деформації полімера, які виникають в результаті нагрівання чи поглинання води наповнювачем. Внутрішні напруження в епоксиполімерах, які мають невелику усадку при затвердженні, викликані, основним чином, різницею у величині термічних коефіцієнтів лінійного розширення матриці і наповнювача.

Вивченню $\sigma_{\text{вн.}}$, які виникають при отриманні і експлуатації полімерних матеріалів, в останній час приділяється багато уваги. Однак, залежність їх від режиму затвердження епоксидних полімерів і часу вимірювання вивчена недостатньо. Більша частина робіт в цій області виконана при затвердженні полімерів по ступінчатих температурних режимах, без приділення уваги до ізотермічних ефектів, що виникають при затвердженні.

Якщо в умовах звичайних видів навантаження від матеріалу вимагаються певні твердість, міцність, ударна в'язкість та інші фізико-механічні властивості, то в умовах динамічної дії середовища і впливу теплових полів потрібно використовувати матеріали, що додатково мають низький коефіцієнт лінійного розширення та високу теплостійкість і теплопровідність [51].

Відомо декілька методів регулювання властивостей полімерних композитів. Одним з таких методів поліпшення технічних характеристик полімерів є їх об'ємна модифікація [52-55]. Модифікація полімеру пов'язана перш за все з пошуком нових рецептур, які відрізняються від відомих тим, що в склад полімерного композиту вводять компоненти або наповнювачі, які істотно впливають на експлуатаційні властивості полімерних виробів. Але необхідні компоненти і наповнювачі не завжди можуть бути введені в композит в кількостях, необхідних для одержання потрібного ефекту. Крім того, модифікація полімерів знижує їх демпфуючі характеристики.

Перспективним напрямом є формування на робочих поверхнях виробів тонкого (0,1-0,5 мм) поверхневого шару полімеркомпозиційного покриття з підвищеними експлуатаційними характеристиками [56-61]. Товщина поверхневого шару із заданим комплексом властивостей може бути невеликою. Це дозволяє звести до мінімуму можливі несприятливі дії внутрішніх напружень поверхневого шару на міцність або демпфування покриттів в цілому.

На актуальність створення і вивчення властивостей композитів з пошаровим розташуванням матеріалів вказує і наявний досвід застосування багатошарових покриттів у різних галузях народного господарства. За властивостями такі покриття, як правило, перевищують властивості вихідних матеріалів [62, 63]. Так, міцність багатошарового матеріалу перевищує значення, розраховане по співвідношенні властивостей шарів по руйнівному напруженню [62].

Отже, фізико-хімічні процеси, які лежать в основі одержання полімеркомпозитів при введенні наповнювачів, досить складні і різноманітні. Для вивчення цих процесів потрібно враховувати всю сукупність факторів, що впливають на властивості композиту: хімічну природу полімеру і наповнювача, адгезію полімеру до поверхні наповнювача, фазовий і фізичний стан полімеру, умови затвердження зв'язуючого. Особливо детального вивчення потребують фізико-хімічні процеси, які проходять на межі поділу фаз “наповнювач-полімер” При розгляді цих процесів виникають проблеми, які пов'язані з необхідністю кількісного опису явищ, що спостерігаються з позиції термодинаміки і молекулярної фізики, неясністю механізмів утворення слабких межових шарів і інших факторів. Ефективне використання високонаповнених полімерних композицій в якості захисних покриттів у різних галузях промисловості можливе лише за умови комплексного вирішення завдань як в області розробки матеріалів із заданими властивостями, так і в області технології їх формування.

1.2. Аналіз кінетики затвердження епоксидних композитів через їх динамічні механічні характеристики

Для отримання необхідної інформації про механічні властивості полімерних систем та їх структуру широко використовуються динамічні методи дослідження [64-69]. Чільне місце серед таких випробувань займають низькочастотні дослідження, так як при низьких частотах зручніше вивчати перетворення в полімерах, які мають релаксаційну природу [66, 67].

Для таких досліджень використовують торсійні маятники. Торсійний маятник є механічною системою жорстко з'єднаних між собою зразка, інерційної маси і торсіона, функціональне виконання яких визначає його конфігурацію. Дані маятники можуть працювати в режимі вільнозгасних або вимушених коливань.

Найбільше розповсюдження отримали маятники, що працюють в режимі вільнозгасних коливань [65, 66] (додаток А.1). Вони дозволяють реалізовувати діапазони досліджувальних частот від 10^{-2} до 25 Гц у широкому інтервалі температур для матеріалів із модулями пружності від 10^3 до 10^{10} Па і практично придатні для досліджень полімерів у всіх їх фізичних станах від текучого до склоподібного. Типові криві, що реєструються при коливаннях торсіонного маятника, являють собою зміну амплітуди коливань рухомої системи торсіона у часі [67–73]. З даних кривих визначається декремент затухання і період коливань. Для вимірювання останніх у перших приладах такого типу використовувались нескладні оптичні пристрої – світловий промінь від дзеркала, яке закріплене на рухомому затискачі зразка, відбивався на відкалібровану шкалу із поділками [71 –73]. Цей метод реєстрації давав великі похибки і вимагав великих затрат часу, що обмежувало діапазон вимірювань. Крім того, при частотах коливань більших за 0,5 Гц практично неможливо слідкувати за відхиленнями світлового променя. Тому в наступних конструкціях торсійних маятників модифікування йшло перш за все по лінії удосконалення системи реєстрації, що приводило до збільшення чутливості цих приладів і розширення діапазонів

вимірювальних величин [67]. Але в більшості випадків вимірювання механічних характеристик полімерів проводять на зразках, які не змінюються в процесі випробування.

Так, автори [70] розробили торсійний маятник, за допомогою якого можна вимірювати динамічні характеристики полімерів із модулями пружності при зсуві від 5×10^7 до 10^{10} Па в діапазоні частот від 10^{-2} до 5 Гц та інтервалі температур від 123 К до 473 К. В даному торсійному маятнику передбачається два варіанти закріплення зразків. При випробуванні твердих полімерів (з модулями пружності вище 10^7 Па), які добре зберігають свою форму, зразки у вигляді циліндрів чи пластин кріпляться безпосередньо в цангових затискних механізмах маятника. Для “м’яких” полімерів (з модулями пружності нижче 10^7 Па) зразки у вигляді циліндрів встановлюються між двома металевими дисками. Зчеплення матеріалу із робочими поверхнями диску проходить за рахунок сил адгезії. При невеликій величині останніх зразок приклеюють.

Торсійний маятник ТМ-2 [71] працює за принципом згасних коливань в діапазоні частот від 10^{-2} до 3 Гц і дозволяє вимірювати динамічні характеристики полімерів із в’язкістю від 50 до 10^7 Па·с в інтервалі температур від 123 К до 573 К. Особливістю конструкції даного маятника є змінні робочі вузли, виконані у вигляді двох коаксіальних циліндрів. Для малов’язких систем (від 50 до 10^3 Па·с) використовується робочий вузол, в якому центрування коаксіальних циліндрів здійснюється за допомогою підшипника з газовим змащуванням, що дозволяє звести до мінімуму втрати на власне тертя. При випробуванні полімерів із в’язкістю від 10^3 до 10^5 Па·с використовується робочий вузол, центрування в якому здійснюється двома торсіонами, закріпленими співвісно по обидві сторони внутрішнього циліндра. Для матеріалів з високою в’язкістю (більше 10^5 Па·с) центрування робочого вузла здійснюється за допомогою двох однорядних радіальних реверсивних кулькових підшипників із малими втратами на тертя, невеликим стартовим моментом і низькою чутливістю до коливань температури.

Автором [72] сконструйовано крутильний маятник, який дозволяє вимірювати динамічні характеристики полімерів з модулями пружності при зсуві $10^4 - 10^9$ Па в діапазоні частот $5 \times 10^{-2} - 5$ Гц, в інтервалі температур від 123 К до 473 К. Прилад також може бути використаний для вимірювання динамічної в'язкості полімерів, що знаходяться у в'язкотекучому стані і мають в'язкість більше 60 Па·с. Для цього, як і авторами [71], використана система коаксіальних циліндрів. Особливістю даного маятника є постійне використання підшипника із газовим змащуванням.

У всіх вищезгаданих приладах використовується фотоелектрична система вимірювання, яка складається із джерела випромінювання, дзеркала, розміщеного на інерційній масі, фотоприймача і самописця.

Поширеною є також індуктивна система реєстрації коливань, але її використання обмежується склоподібним станом полімера [69].

Велике зацікавлення являють собою спостереження за змінами механічних характеристик полімерного матеріалу в процесі затвердження (структурування), коли в ході досліджень проходить безперервний перехід від початкового мономеру (чи олігомеру) до твердого матеріалу.

Одним з небагатьох розроблених методів таких вимірювань є метод використання торсійного маятника у вигляді пучка волокон (коси), що промочуються досліджуванним полімером [73-75]. Цей метод відомий під назвою *Torsional Braid Analysis (TBA)*. Вперше запропонований Дж. Гіллхемом (США) на початку 60-тих років метод ТВА отримав розповсюдження і розвиток для дослідження як термічно нестабільних і неплавких матеріалів, із яких неможливо чи важко виготовити зразок певної форми, так і для дослідження інших полімерів в тому числі і звичайних термопластів. Вибір методу ТВА в багатьох випадках обумовлюється можливістю проводити випробування, використовуючи дуже малі зразки (масою до 0,1 г). Такі зразки наносять на торсіон, занурюючи його в розчин, що містить до 20% полімера, а потім випаровують розчинник [73].

Необхідність проведення великої кількості вимірювань для спостереження за перетворенням досліджуваного матеріалу заставляє перейти до автоматизованої системи обробки експериментальних даних. Цей перехід ідентичний здійсненню механічної спектроскопії матеріалу із скануванням по температурі при її програмній зміні з часом [67].

На відміну від використання традиційного крутильного маятника [69-72], що дозволяє отримати абсолютні значення механічних характеристик досліджувальних матеріалів, метод ТВА, як правило, дає тільки відносні результати і застосовується для порівняльних випробувань. Це пов'язано із невизначеністю форми і розмірів зразка нанесеного на торсіон [73].

Сконструйований авторами [73] торсійний маятник із використанням методу ТВА дозволяє проводити вимірювання в діапазоні температур від 93К до 923 К із відхиленням вздовж восьмидюймового зразка ± 1 К. Робоча частина приладу розміщена в термостатичній камері із програмованим регулятором температури. Для вимірювання коливань використовується оптична система із парою поляризаторів, один з яких є одночасно інерційною масою маятника. Для усунення поперечних коливань торсіона з диском використана магнітна система центрування за допомогою магніта, закріпленого на нижньому (вільному) кінці торсіона.

Наступне удосконалення методу ТВА пов'язане із автоматизацією обробки результатів вимірювань, що є загальним напрямком розвитку приладів, в яких використовується метод вільнозгасних коливань [67].

Торсійні маятники, які працюють в режимі вимушених коливань дозволяють вимірювати динамічні характеристики полімерів в діапазоні частот від 10^{-6} до 25 Гц для матеріалів з модулями пружності $10^4 - 10^9$ Па (додаток А.2). Реалізація такого широкого частотного діапазону є великою перевагою цього методу [68]. Іншою перевагою, у порівнянні із маятниками, що працюють в режимі вільнозгасних коливань, є можливість дослідження динамічних характеристик при строго фіксованих частотах. Найбільші труднощі при конструюванні приладів цього типу пов'язані із визначенням фазового кута між збуджуючим моментом і відхиленням маятника (δ), похибки у вимірюванні

якого ростуть із його зменшенням, тому метод застосовують лише для матеріалів із $tg\delta > 0,1$ [68].

Одним із перших приладів, що працюють в режимі вимушених коливань, є торсійний маятник Морісона, Запаса і Де Віта [76]. Він застосовується для вивчення твердих і текучих матеріалів з модулями пружності від 10^5 до 10^{10} Па і динамічними в'язкостями від 10 до 10^6 Па·с в інтервалі частот 3×10^{-4} - 15 Гц при температурах 193 – 373 К.

Інерційною масою даного приладу служить привідна котушка, яка розміщена в полі постійного магніту. При проходженні через котушку електричного синусоїдного струму низької частоти, який подається від синусоїдного потенціометра, рухома система торсіон-котушка-зразок здійснює вимушені коливання. Реєстрація коливань – оптична. Два світлових промені, один з яких направлений на дзеркало, яке закріплене на рамці котушки, а інший – на дзеркало гальванометра, проектується на скляну шкалу, де порівнюються амплітуди – задана і реєстрована. Для вимірювання фазового кута використовуються два щілинних фотоелемента. Один встановлений в центрі коливань оптичного сигналу, що йде від рамки, інший - таким же чином по відношенню до гальванометра. Із запису коливань гальванометра і привідної котушки розраховують період коливань і фазовий кут.

На оптичному приладі можна також вимірювати динамічні характеристики методом вільно згасних коливань і повзучість матеріалу при крученні. Це в якійсь мірі розширює робочий діапазон приладу і дозволяє проводити дослідження (хоча і у вузькому діапазоні частот) на матеріалах із $tg\delta < 0,1$.

Прилад Морісона, Запаса і Де Віта згодом був реконструйований. Так, в роботі [77] була змінена система реєстрації. Дзеркала маятника і гальванометра освітлювались ртутною лампою, що дозволяло проектувати відбиті промені безпосередньо на фотореєструючій пристрій.

Пізніше для вимірювання амплітуди кутового відхилення була використана високочутлива система із детектором нуля – рефрактосин із роздільною здатністю меншою $1''$ [78, 79]. Застосування такої високочутливої

системи привело до деяких конструктивних змін приладу (для зменшення вібрації). Так, на відміну від приладів описаних в роботах [78, 79], де застосовувалось рідке термостатування зразків, що викликає вібрацію приладу, Форгач використав термоелемент. Це дозволило надійно підтримувати температуру зразка в межах від 193 К до 373 К із похибкою, яка не перевищує 1К. Прилад дозволяє проводити дослідження в діапазоні частот від 3×10^{-6} до 3 Гц при дуже малих амплітудах відносної деформації зсуву (до 10^{-7}).

Із інших конструкцій торсіонних маятників цього типу необхідно зазначити прилад Кокса, Нільсена і Кіннея [80] – леластовіскозиметр із концентричними циліндрами, де збуджуючий крутний момент передається ексцентриковим механізмом, який приводиться в обертання електродвигуном через редуктор. Прилад використовується для вивчення динамічних властивостей розплавів і розчинів полімерів при частотах від 0,05 до 5 Гц і температурах до 493 К. Реєстрація коливань рухомої системи - електрична, за допомогою двох диференційних трансформаторів, осердя яких зв'язані з осями внутрішнього і зовнішнього циліндрів. Похибка вимірювання приладу [80] - $\pm 5\%$.

На основі проведеного аналізу літературних даних для дослідження механічних динамічних характеристик процесу затвердження епоксидних композитних матеріалів визначено метод ТВА, так як він дозволяє проводити дослідження динамічних характеристик під час структурних перетворень полімерної системи. Проте, для підвищення точності вимірювання динамічних характеристик необхідно розробити прилад, який би дозволив автоматизувати процес зняття і обробки результатів дослідження.

1.3. Технологічність епоксикомпозитних матеріалів

Реологічні властивості полімерних композитів мають важливе значення при виборі оптимальних умов формування захисних гетерогенних покриттів. В'язкість і текучість композитів значно залежать від концентрації наповнювача і форми його частинок. Відомо, що в гетерогенній системі формується матеріал із структурою, яка утворена частинками наповнювача, і реологічні властивості

визначаються, в значній мірі, тиксотропними властивостями системи, а також параметрами і характеристиками полімерної матриці [81].

Важливим фактором, що впливає на реологічну поведінку наповнених систем, є регулювання властивостей полімерного середовища внаслідок адсорбційної взаємодії частинок дисперсної фази з полімером, що зумовлює обмеження молекулярної рухливості ланцюгів в адсорбційному шарі. Отже, в'язкість композиту визначається не тільки гідродинамічними ефектами, але й механічним підсиленням матриці, внаслідок взаємодії з наповнювачем.

Однією з важливих структурних характеристик полімерної матриці, що визначає фізико-хімічні і механічні властивості захисного покриття є концентрація та природа наповнювача. При дослідженні релаксаційних процесів, що протікають в полімеркомпозиційних матеріалах встановлено, що в присутності наповнювача відбувається обмеження рухливості молекул полімеру в поверхневому шарі на межі поділу фаз [81]. В процесі формування композиційного матеріалу взаємодія молекул або молекулярних агрегатів полімеру з поверхнею наповнювача змінює умови протікання релаксаційних процесів. Обмеження рухливості полімерних ланцюгів поблизу поверхні наповнювача пов'язане з виникненням адсорбційних зв'язків макромолекул з поверхнею дисперсної фази вже в процесі формування композиту, що спричиняє виникненню додаткового структуроутворення системи. Зв'язування макромолекул і молекулярних агрегатів з поверхнею наповнювача та їх орієнтація в поверхневому шарі забезпечує встановлення рівноважного стану композиту, що призводить до зниження показників фізико-хімічних та механічних властивостей захисних покриттів.

При дослідженні властивостей композитів слід розрізняти шари, які виникають в результаті прямої адсорбції полімеру на межі поділу фаз і поверхневі – з адсорбційним шаром в якості своєї складової. Адсорбційний шар має товщину, рівну декільком молекулам, тоді як поверхневий, або граничний шар, може поширюватися на значно більші відстані [81]. Для наповнених полімерних систем під поняттям “поверхневий” розуміють шар,

властивості якого відмінні від властивостей полімеру. Такий шар характеризується ефективною товщиною, за межами якої відхилення його властивостей від властивостей матеріалу в об'ємі різко міняються.

Реологічні властивості наповнених систем, в значній мірі, визначаються структуроутворенням у полімерному середовищі частинок наповнювача і зв'язуванням їх через адсорбовані на поверхні молекули. Автори [20], вивчаючи структурно-механічні властивості полімерів, показали, що навіть незначне введення активного наповнювача до “безструктурного” розчину спричиняє виникнення в ньому структурної сітки дисперсних частинок. В той час при введенні неактивних наповнювачів рівномірно розподіленої структури не виявлено. Дані свідчать про те, що частинки наповнювача є центрами утворення просторової структурної сітки, яка виникає в результаті орієнтації молекул полімеру під впливом силового поля частинок активного наповнювача. Фіксування молекул полімеру на поверхні частинок призводить до утворення навколо наповнювача тонкого шару з полімерних молекул, який характеризується підвищеними показниками механічних властивостей.

При дослідженні полімерних систем з високою концентрацією наповнювача встановлена можливість структуроутворення системи за рахунок взаємодії між частинками [20]. Частинки активного наповнювача є центрами утворення просторової структури, яка має тиксотропні властивості [20, 24]. Поверхневі шари, знижуючи міцність системи, забезпечують її здатність до пластичних деформацій – пластичної текучості, без значного руйнування структури, і до можливого її відновлення після повного чи часткового руйнування.

Отже, частинки наповнювача відіграють роль додаткових вузлів вже існуючої в композиті структурної сітки, при цьому адсорбційний шар на поверхні дисперсних частинок забезпечує утворення міцних зв'язків між наповнювачем і полімером. Конкуренція за активні центри на поверхні наповнювача між макромолекулами зв'язуючого призводить до того, що вплив

наповнювача на в'язкість більш помітний у високонаповнених композитах, де у взаємодії беруть участь не окремі молекули, а надмолекулярні утворення. Крім того, суттєвий вплив незначної кількості наповнювача на в'язкість пов'язаний із більш рівномірним розподілом частинок в композиті, при більших концентраціях наповнювача відбувається взаємодія частинок, в результаті чого частина дисперсної фази не взаємодіє з полімером і не бере участі в утворенні додаткової сітки.

Особливістю реологічних властивостей наповнених композицій є також існування межі текучості, яка проявляється, починаючи з певної критичної концентрації наповнювача [20]. Напруження, що відповідають межі текучості, зростають з підвищенням вмісту наповнювача в системі, але не залежать від в'язкості вихідного полімеру. При напруженнях, нижче даної межі, текучість наповнених систем незначна, але в'язкість при цьому велика і не залежить від молекулярної маси полімеру [81].

Отже, реологічні властивості композитів визначаються їх функціональними властивостями: хімічною будовою, від якої залежить гнучкість, полярність, молекулярними характеристиками, міжмолекулярною взаємодією. Суттєвий вплив на технологічні властивості мають температура переробки полімеру, тиск, швидкість деформації, а також – форма і концентрація дисперсних наповнювачів. Тому регулювання структури та кінетики взаємодії полімеру з поверхнею частинок наповнювача дозволяє знаходити ефективні шляхи прогнозованого керування механізмом формування композиту та властивостями захисних покриттів.

1.4. Висновки і постановка завдань досліджень

Перспективним напрямком вирішення завдання захисту перекачуючого обладнання магістральних газопроводів і вузлів антенної техніки від корозії та підвищення стійкості деталей до впливу зовнішніх факторів (перепад температури, сонячна радіація і ін.) є застосування захисних покриттів. Існує багато традиційних і нових способів їх створення. Однак, враховуючи великі

габаритні розміри і масу, складний профіль, умови експлуатації ряду деталей машин і обладнання, найбільш перспективними є композиційні покриття на основі наповнених епоксиполімерів холодного затвердження. За основу полімерної матриці покриттів доцільно використати епоксидіановий олігомер ЕД-20. Такі покриття - відзначаються технологічністю їх нанесення, високими адгезійними, захисними і експлуатаційними характеристиками, низькою вартістю вихідних матеріалів порівняно з іншими ефективними видами захисних покриттів.

Для поліпшення експлуатаційних характеристик ПКМ доцільним є дослідження впливу ізотермічних ефектів, які проявляються при затвердженні наповнених полімерних композитів, на фізико-механічні і теплофізичні властивості. Це дасть можливість визначати наймовірнішу природу релаксаційних явищ в наповненому композиті та запропонувати технологічні прийоми, що дозволять максимально реалізувати потенційні можливості епоксидного зв'язуючого, що у свою чергу дозволить створити ПКМ з заданими характеристиками. Виходячи з літературних даних та вимог промисловості України, подальше поліпшення властивостей ПКМ, у яких використані відомі наповнювачі, можливе при обробці композиції фізичними полями. Найбільш перспективним для вирішення цієї проблеми є введення у технологію формування ПКМ операції по обробці композиції УЗ полем певної частоти та тривалості.

Розробити полімеркомпозитні захисні покриття із заданим комплексом експлуатаційних характеристик можна шляхом створення багатошарових композитів, що складаються із різних за призначенням шарів. Ефективне використання таких покриттів можливе за умов комплексного вирішення завдань як в області розробки матеріалу із заданими властивостями, так і в області технології одержання покриттів на їх основі. Тому в даній роботі необхідно вирішити такі наукові і прикладні завдання:

1. Дослідити процеси, які виникають при структуруванні полімеркомпозитних матеріалів.

2. Розробити, на основі вивчення кінетики затвердження, режими ізотермічної обробки епоксикомпозитів.
3. Дослідити вплив природи наповнювача на фізико-механічні, теплофізичні та реологічні властивості композитів.
4. Дослідити структуроутворення та фізико-хімічну взаємодію на межі фаз “полімерна матриця - наповнювач”.
5. Розробити математичну модель в’язкопружного тіла для пояснення механізму затвердження досліджуваних композитних матеріалів.
6. Розробити методику і прилад для визначення динамічних механічних характеристик (дійсної G' і уявної G'' частин динамічного модуля зсуву, а також тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$) ПКМ.
7. Вивчити вплив ультразвукової обробки на структуру і властивості високонаповнених епоксидних композитів і покриттів на їх основі.
8. Перевірити ефективність роботи розроблених покриттів в промислових умовах та впровадити процес їх нанесення на безконтактні ущільнюючі елементи насосів магістральних газопроводів та на поверхні рефлекторів параболічних антен.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі викладено обґрунтування вибору зв'язуючого і наповнювачів для покриттів з епоксидних композитів, принципові схеми експериментального обладнання і режими випробувань композитів. Описано методи вивчення структури та фізико-механічних властивостей матеріалів. Представлена розроблена оригінальна методика дослідження динамічних характеристик епоксикомпозитів. Описано методики визначення питомої площі наповнювачів, фізико-механічних та теплофізичних властивостей покриттів з композитів, що досліджуються і методика статистичної обробки експериментальних даних.

2.1. Дослідні матеріали і зразки.

Як базовий компонент полімеркомпозитів вибрана епоксиднодіановий олігомер ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується цілим комплексом властивостей в порівнянні з іншими реактопластами: висока адгезійна міцність; можливість затвердження при низьких температурах у випадку використання як затверджувача поліетиленполіаміну (ПЕПА); мала усадка; відсутність виділення летючих речовин; технологічність при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинута сировинна база [35, 42]. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхонь ряду деталей, зокрема корпусів відцентрових насосів, вузлів антенної техніки, умови нанесення покриттів і з метою поліпшення формування покриттів на вказаних поверхнях для затвердження епоксидних композицій використаний затверджувач ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє формувати зразки при кімнатних температурах. Як наповнювачі використовували оксид хрому Cr_2O_3 (ГОСТ 2912-79) дисперсністю до 30 мкм, оксид алюмінію Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) з розміром частинок 30 і 100 мкм, аеросил марки А-175 і модифікований аеросил γ -амінопропілаеросил, обидва з дисперсністю до 5 мкм.

Як армуючі волокнисті матеріали використовували безперервні скляні [82] та базальтові волокна [83], кручені нитки та тканини із скловолокна і базальту [84]. Властивості безперервних базальтових і скляних волокон наведено в табл. 2.1.

Композити, що включали різні дисперсії, готували методом гідродинамічного суміщення компонентів до отримання однорідної суміші, а ті, що включали волокнисті наповнювачі, просочували матеріалом відповідного складу. Для вивчення властивостей композитів частину зразків готували таким чином. Поверхню наповнювача перед введенням в матрицю обробляли поверхнево-активною рідиною по відношенню до наповнювача. Така рідина є розчинником полімерної матриці. Після цього наповнювач вводили у зв'язуюче. В якості поверхнево-активної речовини використовували ацетон (ГОСТ 2768-81), який випаровували із зв'язуючого перед введенням затверджувача. Видалення розчинника контролювали по втраті маси. Така обробка наповнювача дозволяє сформувати композит без порот і газових включень, котрі можуть бути викликані поганим змочуванням наповнювача зв'язуючим при суміщенні компонентів.

Для дослідження динамічних характеристик композитів використовували торсійний маятник. Зразок, який виготовляли із скляних і базальтових волокон, просякували досліджуванним матеріалом. Такий зразок називали торсіоном. Нанесення полімеру на торсіон проходило при зануренні останнього у ванну із досліджуванним матеріалом при температурі 293-295 К.

Для вимірювання фізико-механічних і теплофізичних характеристик блочні зразки отримували вільною заливкою в пресформи при температурі 293-313 К. Формоутворюючі поверхні виготовляли з політетрафторетилену (промислова марка “фторопласт-4” ГОСТ 10007-78). Після затвердження площини зразків притирали на шліфувальній плиті з метою надання їм необхідної форми і розмірів.

Для дослідження полімерів методом ІЧ-спектроскопії зразки формували у вигляді таблеток розміром 52×6×2 мм. Таблетки готували розтиранням

дрібнодисперсного порошку KBr з тонко подрібленим полімеркомпозитом до отримання однорідної суміші з наступним вакуумуванням в спеціальній прес-формі і пресуванням під тиском.

Таблиця 2.1

Властивості скляних і базальтових волокон

Характеристики	Скляне волокно	Базальтове волокно
Густина, кг/м ³	2500	2700
Діаметр елементарного волокна, мкм	10-12	9-11
Міцність при розриванні, МПа	2200-2600	2200-2800
Збереження міцності, %		
при 473 К	100	100
при 673 К	50	80
при 973 К	-	50
Модуль пружності, ГПа	70	100-110
Водопоглинання, %	0,2	0,01
Термостійкість, К	873-973	1023-1073
Питомий об'ємний електроопір, Ом·м	$4,0 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
Поверхневий електроопір, Ом	$3,1 \cdot 10^{15}$	$5,0 \cdot 10^{11}$
Діелектрична стала при 10^6 Гц	6,3	4,4
Тангенс кута діелектричних втрат при 10^6 Гц	0,0015	0,0039

При вивченні корозійної стійкості покриттів з ПКМ використовували бензин марки А-76 (ГОСТ 2084-67), сірчану (ГОСТ 4204-77) і соляну кислоту (ГОСТ 3118-77).

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів

Динамічні характеристики зразків досліджували за допомогою розробленої в Тернопільському державному технічному університеті ім. Івана Пулюя конструкції торсійного маятника [85], який працює за методом ТВА (*Torsional Braid Analysis*) (в якості торсіону маятника використовували пучок волокон (коса), який просякували досліджуваним полімером [73]) в режимі

вільнозгасних коливань і дозволяє вимірювати динамічні характеристики полімерів з модулями пружності при зсуві 10^4 - 10^9 Па і в'язкістю від 50 до 10^6 Па·с. Шість ниток заплітали в тугу косу із кроком біля одного сантиметра. Кожна нитка складається із 3000-4000 елементарних, що дозволяє утримувати відносно велику кількість досліджуваного матеріалу. Це пов'язано із капілярними явищами і великим відношенням площі розміщення полімера до об'єму коси.

На рис.2.1. приведена схема приладу. На плиті 1 кріпиться стакан 2, який призначений для ізоляції зразка 3 від навколишнього середовища, а також для кріплення на ньому крокового двигуна 4. До вихідного валу крокового двигуна безпосередньо кріпиться зразок 3, який є тугою косою, сплетеною з ниток, що просякнуті поліепоксидною композицією.

Встановлення торсійного маятника у вихідне положення здійснюється за допомогою крокового двигуна, який програмно керується персональним комп'ютером (ПК) 5, через плату вводу–виводу дискретних сигналів з гальванічною розв'язкою 6. Цикл вимірювання починається при виведенні із положення рівноваги інерційного диску 7.

Промінь із лазера 8, проходячи через поляризаційну пару (поляризатор 9 – аналізатор 10) потрапляє на вимірювач для лазерної дозиметрії (ІЛД-2М) 11, аналоговий сигнал з якого, після необхідного підсилення, вимірюється і перетворюється платою 5 (за допомогою цифро-аналогового перетворювача ЦАП) в цифровий код. Зразу ж, по програмі, що записана в ПК, здійснювали запис даних (амплітуди коливань) в пам'ять комп'ютера з дискретністю 10^{-2} с аж до повного затухання коливань торсійного маятника. Після цього, по програмі, з ПК на кроковий двигун, через порт виводу цифрових сигналів і силові ключі, подається сигнал про встановлення торсійного маятника в початкове положення. Далі здійснюють наступний цикл випробувань. Один цикл випробувань продовжується 30 сек. Керування початком наступного циклу здійснювали за допомогою ПК. Час випробувань зразка від 3 до 24 год.

Алгоритм роботи програми вимірювання наведений на рис.2.2, а текст програми - в додатку Б.

Центрування торсіонного маятника відбувається за допомогою постійного магніту 12. Прилад встановлювали на масивній сталевій плиті 13 в чітко горизонтальному положенні (регулювання проводили трьома гвинтами 14).

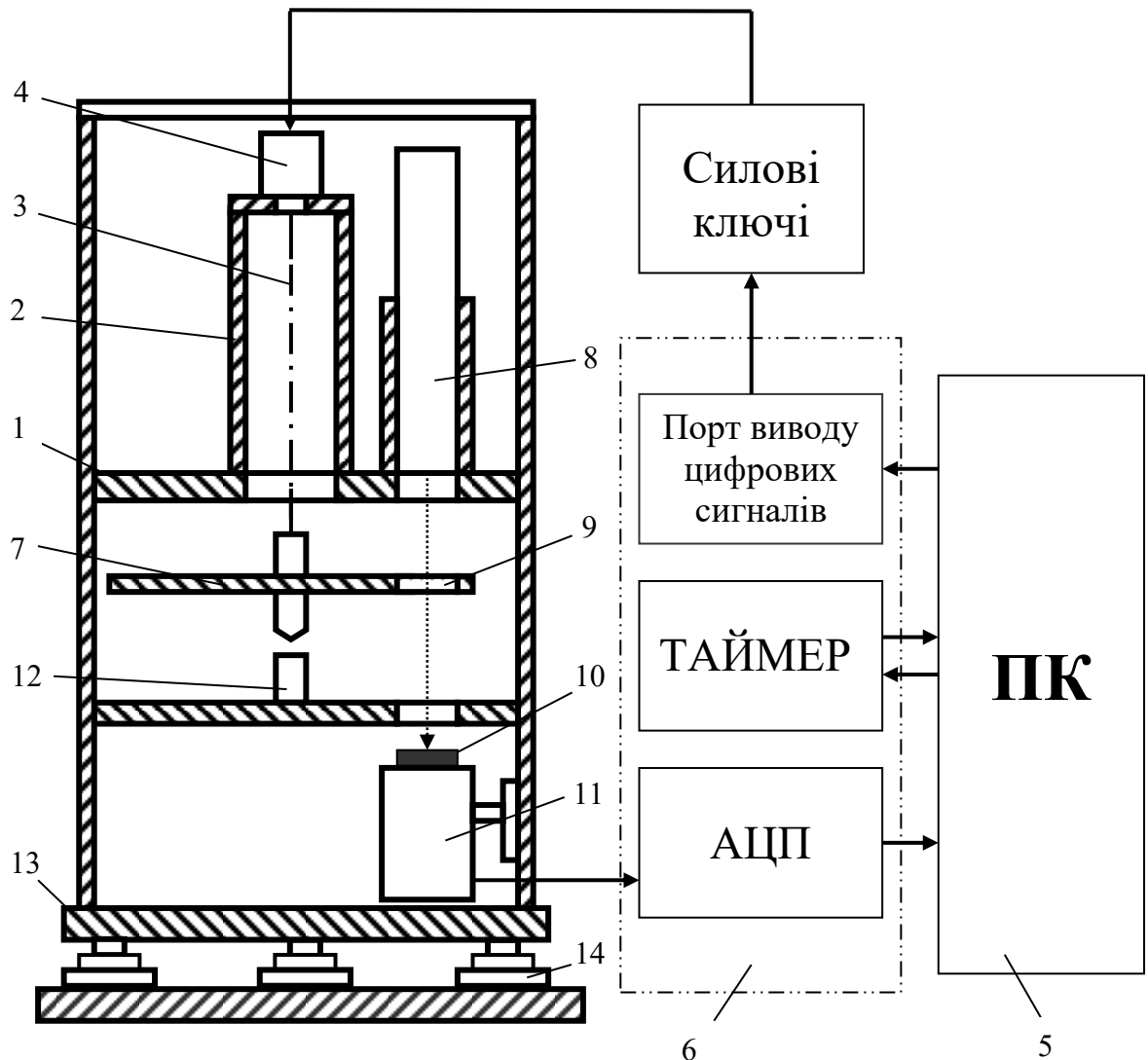
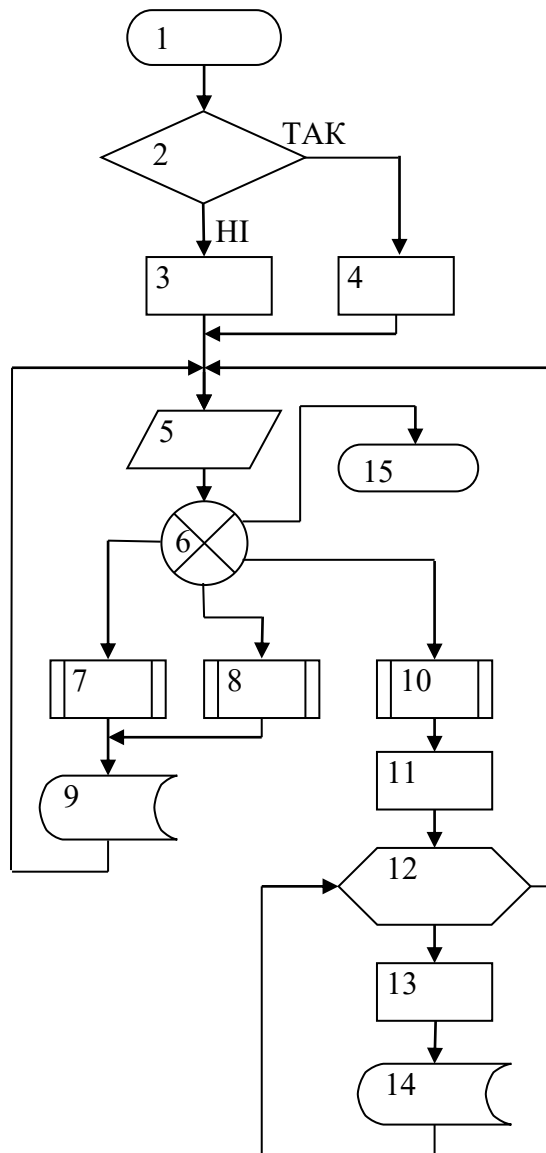


Рис.2.1. Схема приладу для дослідження динамічних характеристик зразків:
1 – плита; 2 – стакан; 3 – зразок; 4 – кроковий двигун; 5 – ПЕОМ; 6 – плата вводу-виводу дискретних сигналів; 7 – інерційний диск; 8 – лазер;
9 – поляризатор; 10 – аналізатор; 11 - вимірювач для лазерної дозиметрії;
12 – постійний магніт; 13 – плита; 14 – регулюючі гвинти.

Торсіон, який просякували поліепоксидним компаундом, виготовляли із скляних і базальтових волокон. Просякнення полімером торсіона (коси), проходить при зануренні останнього у ванну із досліджуванним матеріалом.

Довжина зразка (тобто проживленої частини торсіона) складає 20 см. Особлива геометрія коси дозволяє використовувати волокна із відносно низькою жорсткістю і деформувати полімер навіть при відсутності достатньої адгезії. Можливість балансування прогинів нитки є ще однією перевагою мультиниткової коси.



1. Початок.
2. Перевірка умови на наявність файлу конфігурації.
3. Встановлення конфігурації по замовчуванню.
4. Завантаження файлу конфігурації.
5. Вивід пунктів меню.
6. Ввід в меню режиму роботи програми.
7. Режим редагування конфігурації.
8. Режим встановлення параметрів процесу вимірювання (частоти зчитування сигналу, часів затримки таймера).
9. Збереження зміненого файлу конфігурації.
10. Режим запуску процесу вимірювання на основі файлу конфігурації.
11. Ввід імені файлу для запису результатів вимірювання.
12. Задання кількості циклів вимірювання.
13. Проведення одного циклу вимірювання.
14. Запис інформації в файл.
15. Кінець

Рис.2.2. Алгоритм роботи програми вимірювання.

Метод вільнозгасних коливань дає можливість вимірювати значення дійсної G' і уявної G'' частин динамічного модуля пружності, а також тангенс кута механічних втрат $tg\delta$ рухомої системи торсіон-інерційна маса [107]:

$$G' = \frac{I\omega^2}{M} \left[\left(1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right) - \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right) \right]; \quad (2.1)$$

$$G'' = \frac{I\omega^2}{M} \frac{\Delta}{\pi} = \frac{k}{M} \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \frac{\Delta}{\pi}; \quad (2.2)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{\Delta}{\pi}}{\left[1 + \left(\frac{\Delta}{2\pi} \right)^2 - \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \right]}, \quad (2.3)$$

де

I – момент інерції системи, що коливається;

k – жорсткість торсіона при крученні;

M – форм-фактор, який залежить від прийнятої схеми вимірювання;

ω – частота коливань системи зразок-торсіон;

ω_0 – власна частота коливань торсіона;

Δ – логарифмічний декримент затухання.

Форм-фактор M для крутильних коливань циліндричного зразка визначають за формулою:

$$M = \frac{\pi R^4}{2h}, \quad (2.4)$$

де R – радіус зразка; h – довжина зразка.

Величина $\omega_0 = k/I$, що входить у формули, має зміст власної частоти коливань підвіски вимірювальної системи. Цей параметр знаходили по частоті коливань торсіона з інерційною масою без зразка (використовувалась “чиста” коса без поліепоксидного композиту). Вимірювання ω_0 складає перший етап експерименту. Потім експеримент проводять із зразками (нанесеними на торсіон) і знаходять ω і Δ , за якими знаходять шукані характеристики.

Величину частоти коливань системи зразок-торсіон ω визначали за відомим періодом коливань T по формулі:

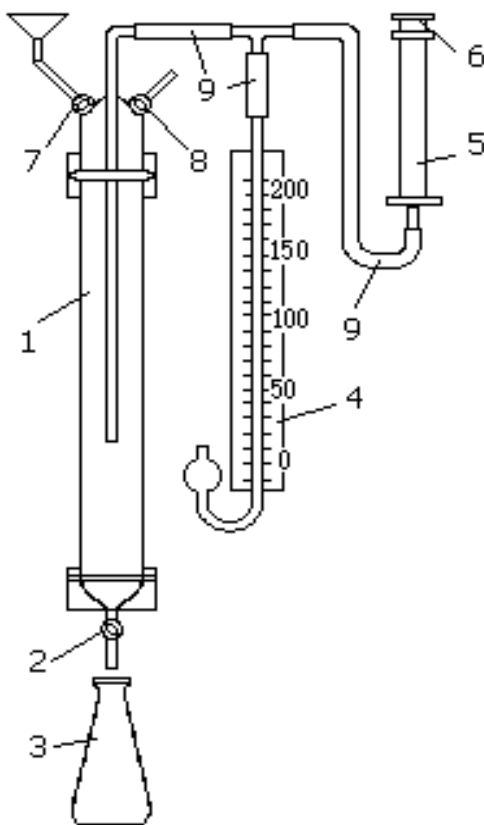
$$\omega = \frac{2\pi}{T}. \quad (2.5)$$

Логарифмічний декримент Δ є відношення натурального логарифму відношення двох амплітуд (A_0 і A_N) до числа коливань, за яке амплітуда зменшується у заданих межах від A_0 до A_N

$$\Delta = \frac{\ln \frac{A_0}{A_N}}{N}. \quad (2.6)$$

2.2.2. Визначення питомої поверхні наповнювачів

Визначення питомої поверхні наповнювачів здійснювали за допомогою приладу Товарова (рис.2.3) [86, 87], в якому реалізований метод, що базується



на вимірюванні газопроникності шару порошку. В даному приладі використовується постійний потік газу через зразок, який підтримується за допомогою аспілятора 1, з якого рівномірно витікає вода через кран 2 в колбу 3. Перепад тиску на зразку вимірювали одноколінним водяним манометром 4. При вимірюванні перепад тиску завжди був постійним.

Правильність показів приладу перевіряли контрольним виміром питомої поверхні еталонного порошку (аеросил А-380) з відомою питомою поверхнею [11]. По отриманій величині S_{on} і відомій величині питомої поверхні еталонного порошку (S_{em}) визначається поправочний коефіцієнт

$$\alpha = \frac{S_{em}}{S_{on}}, \quad (2.7)$$

Рис.2.3.Схема установки для дослідження питомої площі наповнювачів: 1 – аспіратор; 2, 7, 8 – крани; 3 – колба; 4 – манометр; 5 – контейнер; 6 – плунжер; 9 – гумові трубки.

Для аналізу в контейнер приладу 5, що є алюмінієвою гільзою, вкладали перфоровану бронзову решітку, на яку клали кружельце фільтрувального паперу. Потім без попереднього зважування засипали досліджувану пробу, висушену до повітряно-сухого стану. Ущільнення порошка здійснювали за рахунок легкого постукування кювети. На порошок накладали друге кружельце фільтрувального паперу і у кювету вставляли плунжер 6 так, щоб він своїми упорами доходив до верхнього краю кювети, після чого останню за допомогою гумової трубки приєднували до наповненого водою аспіратора, при цьому крани 2, 7 і 8 були закриті. Потім плунжер забирали і відкривали кран 2, підставивши під нього стакан.

Коли рівень рідини на манометрі встановився постійним, під струмінг води ставили зважену суху колбу 3 і включали секундомір. Витікання води продовжувалось до тих пір, поки її рівень не дійшов, знижуючись, до 1-2 см від відкритого кінця внутрішньої труби аспіратора. Тривалість досліду 15-30 сек. В момент закінчення відмічали величину перепаду тиску по манометру, виключали секундомір і закривали кран 2. Кількість води в колбі визначали по масі зважуванням. Порошок висипали із кювети, зважували із точністю до 0,01г і визначали пористість шару зразка за формулою:

$$\delta = 1 - \frac{\rho_z}{\rho_p}, \quad (2.8)$$

де ρ_z - густина зразка, кг/м³;

ρ_p – насипна густина порошку; кг/м³;

Густина зразка визначається з виразу:

$$\rho_z = \frac{g}{V}, \quad (2.9)$$

де g - вага порошкової проби в кюветі; кг;

V – об'єм порошку в кюветі, м³.

На підставі цих визначень обчислювали питому поверхню порошку по формулі:

$$S_0 = \frac{14K}{\rho_p} \sqrt{\frac{h\tau}{V_p}} \sqrt{\frac{1}{\eta}} \sqrt{\frac{\delta^3}{(1-\delta)^2}}, \quad (2.10)$$

де S_0 - питома поверхня порошку, м²/кг;

h - перепад тиску по манометру в момент досліду, см вод. ст.;

τ - час витікання води, с;

V_p – об'єм повітря, що пройшов через зразок (дорівнює об'єму води в колбі), м³;

δ - пористість зразка в частках одиниці;

η - в'язкість повітря при температурі повітря, Па·с;

K - константа приладу.

Значення $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$ вибирали в залежності від температури, [85].

Константу приладу визначали із виразу:

$$K = \sqrt{\frac{\pi d^2}{4h}}, \quad (2.11)$$

де d - фактичний внутрішній діаметр кювети в мм;

h - висота шару порошку в кюветі, мм.

2.2.3 Фізико-механічні властивості

Руйнівне напруження і модуль пружності композитів при згинанні визначали згідно ГОСТ 4648-71 і 9550-81 відповідно. Руйнівне напруження при стисканні визначали згідно ГОСТ 11262-80.

Міцність покриття при ударі досліджували при допомозі маятникового копра згідно ГОСТ 4765-80. Шкала вимірюваного приладу відградуєвана так, що нуль знаходиться внизу, а максимальне значення відповідає висоті підйому маятника після руйнування зразка. При відомому куті підйому шкала вимірювального приладу фіксує робочий кут проходження маятника після руйнування зразка, розміри якого становили 60x10x8 мм.

Для визначення внутрішніх напружень ПКМ використовували консольний метод [87]. Величину $\sigma_{вн}$ визначали за формулою:

$$\sigma_{вн} = \frac{HE\delta^3}{3L^3(\delta + \delta^*)\delta^*}, \quad (2.12)$$

де H – відхилення пластинки-підкладки від початкового положення, м;

E – модуль пружності пластини-основи ($E = 2 \times 10^5$ МПа);

L – довжина пластини-основи з покриттям, м;

δ – товщина пластини-основи, м;

δ^* – товщина покриття, м.

Внутрішні напруження в покритті визначали в залежності від природи та концентрації наповнювачів [88]. Покриття формували на сталій основі, товщиною 0,3 мм. З метою стабілізації структурних процесів, зразки після витримки протягом 2 годин при 293 ± 2 К та двочасової термообробки при $T=443 \pm 2$ К витримували 48 год на повітрі. Для визначення релаксації внутрішніх напружень зразки поміщали в сушильну шафу з повітряним середовищем і нагрівали зі швидкістю 3 К/хв. При температурах 323, 353, 383, 413 К проводили 20-ти хвилинне термостатування з наступним вимірюванням величини внутрішніх напружень. Значення температур відповідали режимам експлуатації захисних корозійностійких покриттів технологічного устаткування.

2.2.4. Крайовий кут змочування

Для визначення крайових кутів змочування використаний метод нерухомої краплі, найбільш поширений при вивченні змочування твердих тіл рідинами [89]. Він відзначається простотою, дає відносно високу точність вимірювання, не потребує складної апаратури. Для проведення експериментів достатньо невеликої кількості досліджуваного матеріалу. Вимірювання крайових кутів можливе як у вакуумі, так і в різних газових середовищах. Поряд з крайовими кутами метод нерухомої краплі дозволяє визначити поверхневий натяг рідкої фази.

Вимірювання крайових кутів змочування полімерною матрицею поверхні матеріалу наповнювача виконували за допомогою мікроскопа МБС-9 з фотокамерою «Зеніт-Е». Точність вимірювання крайового кута змочування становила ± 1 град.

2.2.5. Реологічні властивості

Умовну в'язкість ПКМ визначали методом вимірювання довжини сліду порції матеріалу матриці або композиту з різним вмістом наповнювача, що стікає по похилій скляній площині. На горизонтальну площину розміром $400 \times 300 \times 6$ мм наносили однакову кількість ($5,0 \text{ см}^3$) полімерної матриці і композитів на її основі. Кут нахилу площини змінювали в межах $30\text{-}90^\circ$. При довжині сліду порції матриці – 200 мм вимірювали величину стікання усіх композицій. Ступінь відносної в'язкості композицій оцінювали у процентному відношенні кількісних значень слідів наповнених систем та полімерної матриці.

Ступінь відносної седиментації наповнювача в процесі затвердження визначали за зміною концентрації частинок по висоті полімеризованого зразка діаметром 15 мм і висотою 20 мм з допомогою мікроскопа марки МБС-9.

2.2.6. Теплофізичні властивості

Важливими теплофізичними властивостями, що впливають на експлуатаційні характеристики полімеркомпозиційних покриттів, є термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), теплостійкість і теплопровідність [90].

ТКЛР визначали за допомогою дилатометра при зміні температури в стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Довжина досліджуваних зразків складала 50 ± 5 мм. Кількість зразків для кожної партії вибирали не менше трьох. Абсолютне видовження визначали як різницю видовжень зразків і кварцових наконечників.

Теплостійкість (за Мартенсом) ПКМ визначали згідно ГОСТ 21341-75.

Визначення теплопровідності композитів здійснювали за допомогою вимірювача теплопровідності ИТ- λ -400 (ТУ 25-11.1487-79), в якому

реалізований метод динамічного калориметра.

Структурні зміни в наповнених полімерах при їх нагріванні досліджували методом ДТА за загальноприйнятими методиками. Криві ДТА знімали на дериватографі Q-1500 D системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей [91], який дає можливість для одного зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметрія (ТГ)), швидкість зміни маси (диференційна термогравіметрія (ДТГ)) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз (ДТА)). Дослідження здійснювали в динамічному режимі у атмосфері повітря. Величина наважки досліджуваного матеріалу складала 50 мг, швидкість нагрівання – 5 К/хв.

2.2.7. Дослідження структури і міжфазної взаємодії

Структурні дослідження виконували на оптичних мікроскопах “МБС-9”, “МІМ-8” при збільшенні до 100 разів у відбитому світлі. Фрактографічні дослідження проведені методом електронної мікроскопії на рентгенівському мікроаналізаторі “Superprobe 733” фірми “Jeol” (Японія) у відбитих електронах, що дозволило виявити характер руйнування полімеркомпозиту, визначити морфологію зерен і пор, а також провести якісний мікрорентгено-спектральний аналіз.

Для дослідження молекулярної взаємодії при структурованні полімеркомпозитів, а також для виявлення впливу наповнювачів на хімічні і структурні перетворення полімеру на межі поділу фаз використовували метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрометрі марки “Spekord 75” в області частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ двопроменевим методом у відбитому світлі. Зразки виготовлялися у вигляді таблеток розміром $5 \times 26 \times 2$ мм, наважка досліджуваної композиції складала 1 мг, а KBr – 300 мг.

2.2.8. Корозійна стійкість

Корозійну стійкість покриттів з ПКМ визначали шляхом занурення зразків у воду, бензин, ацетон, мінеральні оливи, а також у лужний розчин натрію, розчини сірчаної та азотної кислот [89]. Тривалість витримки зразків розміром

60 × 10 × 10 мм, поміщених в агресивне середовище, становив 720 год, температура випробувань – 293 ± 2 К. Зразки до і після витримки в агресивному середовищі зважували на аналітичних вагах марки ВЛР-200 з точністю до ± 0,0001 г.

При збільшенні маси зразків розрахунок стійкості проводили за формулою:

$$\chi = \frac{b - a}{a} \cdot 100, \quad (2.13)$$

а при зменшенні маси за формулою:

$$\chi = \frac{a - b}{a} \cdot 100, \quad (2.14)$$

де χ – корозійна стійкість, %;

a – маса зразка до випробовування, г.;

b – маса зразка після випробовування, г.

Одним з перспективних електрохімічних методів антикорозійних випробувань покриттів з ПКМ є метод імпедансу, який дає можливість дослідити системи покриттів з високим електричним опором, виявити корозійний процес вже на ранніх стадіях досліджень та оцінити ефективність використання антикорозійних наповнювачів [92, 93].

Для імпедансних досліджень при фіксованих частотах використовували автоматичний міст змінного струму Р-5083. Імпедансні спектри знімали на приладі “Солатрон 1250” із застосуванням триелектродної схеми вимірювань.

Як корозійне середовище використовували 3%-ний розчин хлориду натрію. Покриття товщиною 100-120 мкм наносили на зразки із Ст.3 методом пневматичного напилення. Площа досліджуваного зразка становила 3,14 см². Для одержання середніх значень опору та ємності для кожного варіанту покриттів використовували не менше 5 зразків.

2.2.9. Дослідження впливу УЗ обробки на властивості ПКМ

У роботі досліджено вплив УЗ обробки на властивості і процес затвердження покриттів на основі епоксидної смоли. З метою дослідження

механізму процесів УЗ обробці епоксидний олігомер та затверджувач з наступним їх механічним змішуванням, а також УЗ змішування компонентів полімерної матриці.

Підведення ультразвукових коливань здійснювали на стадії одержання полімерної композиції. Основними параметрами УЗ обробки була частота і амплітуда коливань магнітострикційного перетворювача і час дії УЗ на полімерну композицію. Частоту коливань при дослідженнях змінювали в межах 17-24 кГц, амплітуда коливань становила 10-40 мкм, а час обробки - до 8 хвилин. Критерієм оцінки впливу УЗ обробки вибрані руйнівне напруження при згинанні, руйнівне напруження при стисканні, модуль пружності при згинанні і ударна в'язкість.

2.3. Оптимізація складу полімеркомпозиційного покриття методом математичного планування

Для досягнення високого рівня фізико-механічних та теплофізичних властивостей ПКМ використовували метод математичного планування експерименту, який дозволив одночасно врахувати співвідношення компонентів і технологічні параметри одержання та обробки ПКМ при значному скороченні експериментальних робіт [94-97].

Для постановки експериментів реалізована репліка повного факторного експерименту 2^3 . Рівні факторів та інтервали варіювання вибирались на основі попередніх експериментів. Середнє квадратичне відхилення для коефіцієнтів визначали за формулою:

$$S(a_i) = \sqrt{S^2(a_i)} = \frac{S^2(y)}{\sum_l x_{il}}, \quad (2.15)$$

$$S^2(y) = \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n (Y_l - y_{il})^2, \quad (2.16)$$

$$S^2(Y) = \frac{S^2(y)}{n}, \quad (2.17)$$

де $S^2(y)$ – дисперсія відтворення;

$S^2(Y)$ – середня дисперсія відтворення;

N – кількість дослідів згідно плану;

n – кількість паралельних дослідів;

x_i – кодова змінна.

Значущість коефіцієнтів рівняння визначали за критерієм Ст'юдента:

$$t_i = \left| \frac{d_i}{S(a_i)} \right|, \quad (2.18)$$

де a_i - значення коефіцієнту.

Умови значущості коефіцієнтів рівняння має вигляд $t_i > t_p$. Для рівня значущості $p = 0,05$ t_p визначали з таблиці [94]. Адекватність опису процесу одержання полімеркомпозиту перевіряли, використовуючи критерій Фішера:

$$F_i = \frac{S_R^2}{S^2(y)}, \quad (2.19)$$

$$S_R^2 = \frac{\sum_l^N Y_l^2 - \sum_i^N a_i \sum_l^N x_{il} y_l}{f_1}, \quad (2.20)$$

де S_R^2 - залишкова дисперсія;

f_1 – число ступенів вільності.

Число ступенів вільності f_1 та f_2 визначали за формулами:

$$f_1 = N - (k + 1), \quad (2.21)$$

$$f_2 = N(n - 1), \quad (2.22)$$

де k – кількість коефіцієнтів поліному.

Для 5%-ного рівня значущості, враховуючи f_1 та f_2 , знаходили табличне значення F – критерію F_p [94]. За умови $F_i < F_p$ вважали, що поліном адекватно описує досліджуваний процес.

2.4. Статистична обробка результатів

З метою зменшення похибки при дослідженнях властивостей та пошуку оптимальних величин проводили п'ять-шість паралельних вимірювань на базі яких знаходили середнє арифметичне значення:

$$Y = \frac{y_1 + \dots + y_n}{n}, \quad (2.23)$$

де $y_1 + \dots + y_n$ – результати окремих дослідів;

Y – середнє арифметичне значення всіх паралельних дослідів;

n – кількість паралельних дослідів.

Для виключення хибних значень застосовували критерій Ст'юдента [94]:

$$\frac{y_i - Y}{S} \geq t, \quad (2.24)$$

де y_i – результати окремо взятого досліду;

Y – середнє арифметичне усіх результатів;

S – квадратична помилка;

t – табличне значення критерію Ст'юдента.

Квадратичну помилку визначали за формулою:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - Y)^2}}{n}, \quad (2.25)$$

Дослід вважали хибним, якщо експериментальне значення критерію більше табличного значення: $|t_{\text{експ.}}| \geq t_{\text{табл.}}$

РОЗДІЛ 3

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Одним з шляхів керування експлуатаційними характеристиками ПКМ є введення різних з точки зору активності по відношенню до полімерної матриці наповнювачів. Крім цього на фізико-механічні характеристики ПКМ, в тому числі і епоксидних, суттєво впливають релаксаційні процеси на стадії затвердження. Дослідження таких процесів і молекулярну рухливість матеріалів описано в працях [98-102]. При цьому у більшості випадків проводили дослідження полімерів в склоподібному стані, коли спостерігаються релаксаційні переходи, що пов'язані з рухливістю дрібномаштабних кінцевих, бокових груп і з переміщенням окремих ділянок полімерної сітки. Однак природа релаксаційних явищ в епоксидному полімері з врахуванням впливу граничних прошарків при введенні дисперсного наповнювача на кінетику процесу затвердження (структурування) вивчена недостатньо, що не дозволяє використати у повній мірі потенційні можливості системи “полімерне зв’язуюче – дисперсний наповнювач”.

3.1. Моделювання кінетики процесу затвердження полімерних композитів за допомогою математичних моделей в'язкопружних тіл

При дослідженнях експлуатаційних характеристик матеріалів, в тому числі і ПКМ, важливим для прогнозування властивостей є процес затвердження при формуванні у виробі. Тому особливо важливим є вивчення першого етапу формування полімерної просторової сітки для ПКМ. Так як вони можуть бути описані в'язкопружними математичними моделями, то на перших етапах дослідження полімерних матеріалів слід було б розглянути побудову і опис в'язкопружних тіл за допомогою три- і чотириелементних математичних моделей. Конструктивно пружний

елемент можна представити у вигляді пружини. Її видовження δ_{np} пропорційне прикладеній силі P [64, 66, 69]:

$$\delta_{np} = k_1 P \quad (3.1)$$

В'язкий елемент може бути зображений у вигляді циліндра, заповненого рідиною, в середині якого переміщується поршень так, що рідина витікає через зазор між циліндром і поршнем. Швидкість переміщення δ_B поршня відносно циліндра пропорційна прикладеній силі P [66, 69]:

$$\frac{d\delta_B}{dt} = k_2 P \quad (3.2)$$

Найпростішими є двоелементні моделі, що є послідовним з'єднанням пружного і в'язкого елементів (модель Максвелла) та їх паралельне з'єднання (модель Фойгта). Рівняння, які описують в'язко-пружні моделі Максвелла і Фойгта, мають відповідно наступний вигляд:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.3)$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (3.4)$$

Як відомо, моделі Максвелла і Фойгта лише якісно відображають деякі сторони складних процесів деформування матеріалів в часі. Так елемент Максвелла описує тільки процес релаксації напружень, а модель Фойгта – лише процес повзучості.

Для опису початкових етапів затвердження полімерних епоксидних композитів, коли відбувається процес гелеутворення, цього явно недостатньо. Тому логічним було б розглянути більш складні три- і чотириелементні моделі.

В додатку В подано розрахунок три- та чотириелементних моделей в'язкопружних тіл. Дані моделі дають можливість моделювання динаміки процесів затвердження ПКМ з початкового моменту суміщення компонентів до гелеутворення і переходу композиту у в'язкопружний стан.

3.2. Визначення механічних характеристик просторово-зшитих полімерів при використанні математичних моделей в'язкопружних тіл

В процесі формування полімерних матеріалів у виробі під дією напружень виникають три типи деформації: миттєва пружна деформація, запізнююча (конфігураційна) деформація і течія [65, 66].

Модель Максвела (рис. 3.1) може враховувати дві з них: миттєву пружну деформацію і течію, але вона зовсім не враховує наявності запізнюючої пружності. Виникнення останньої пов'язане із зміною

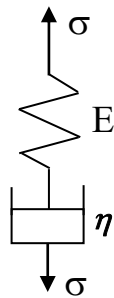


Рис. 3.1 Модель
Максвела

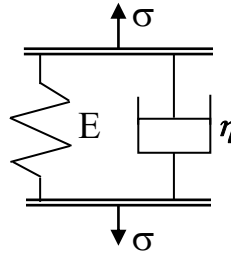


Рис. 3.2 Модель
Фойгта

конформаційного набору макромолекул (зміна положення макромолекул у просторі). Основною особливістю цього виду пружності є необхідність певного проміжку часу для її розвитку, подібно до того, коли пружина деформується у в'язкому середовищі. Така запізнююча пружна реакція може бути представлена моделлю Фойгта (рис. 3.2). Послідовно з'єднавши ці дві моделі отримаємо “об'єднану модель” (рис. 3.3) [65].

У “об'єднаній моделі” три типи деформації зображені відповідно елементами G_1 , G_2 і η_2 , η_3 ($G_1 \equiv E_1$, $G_2 \equiv E_2$). Аналітичний вираз кривої залежності деформації від часу при постійному напруженні зсуву для “об'єднаної моделі” має загальний вид [66]:

$$\varepsilon = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t \quad (3.5)$$

У випадках, коли можна знехтувати тим чи іншим членом цього виразу, залежність відповідно спрощується. Так, наприклад, при дуже низьких

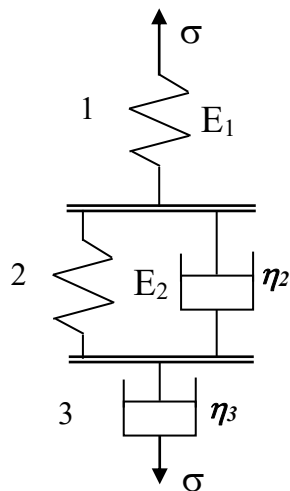


Рис. 3.3. Об'єднана модель

температурах постійні η_2 і η_3 стають настільки великими, що реагувати на дію зовнішніх сил може тільки елемент 1. Полімер веде себе подібно ідеально пружному матеріалу з модулем G_1 . Якщо напруження діє протягом тривалого часу, спостерігається так звана “холодна течія”. В високополімері ця холодна течія є головним чином гальмованою пружною деформацією, зображеною елементом 2, так як можна чекати, що η_3 набагато більша η_2 . При дуже високій температурі матеріал веде себе подібно простій рідині з в'язкістю η_3 . При цьому елементи 1 і 2 продовжують працювати, але їх дія зводиться нанівещь значною величиною течії, що обумовлена малим значенням η_3 . При низьких температурах течія (елемент 3) не зможе повністю стримувати запізнюючу пружність (елемент 2). Протягом деякого інтервалу таких температур η_2 буде як і раніше досить малою, тобто пружна деформація (елемент 2) помітно перекрита не буде. Зрозуміло, що течія повністю перекриває миттєву пружну деформацію (елемент 1). Отже, полімер веде себе подібно рідині, що має пружні властивості. При навантаженні полімер поступово тече. Єдині аномалії проходять в момент зміни напруження, коли знову з'являється невелика пружна деформація, і течія припиняється. Якщо температура продовжує знижуватись, то пружна деформація починає відігравати все помітнішу роль, і на межі, замість “рідини із пружними властивостями”, полімер перетворюється у “пружний матеріал, що має течію”.

При ще більш низьких температурах вступає в дію елемент 2, що передає запізнюючі пружні властивості. Якщо час запізнення досить великий у порівнянні із часом спостереження, то цей елемент, в основному, заморожений і майже зовсім не реагує на діюче навантаження. При

однаковому порядку цих часів проявляється звичайна запізнююча пружність. Якщо час запізнення дуже малий у порівнянні із часом спостереження, то елемент проявляє ідеальну, що не залежить від часу, пружність.

Позначимо час експерименту символом t^* . Тоді можна зробити наступні узагальнення: якщо $\tau \ll t^*$, то елемент запізнюючої пружності (G_2 , η_2) поводить себе, як при деформації, так і при встановленні, подібно елементу миттєвої пружності із модулем G_2 . Якщо $\tau \gg t^*$, то елемент запізнюючої пружності робить видимість течії із в'язкістю η_2 . Лише в тому випадку, коли τ має порядок величини t^* , елемент запізнюючої пружності проявляє свої істинні властивості.

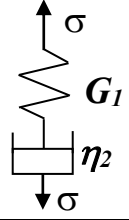
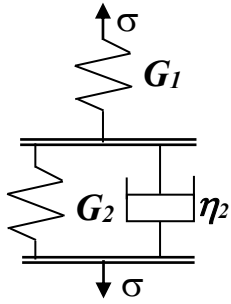
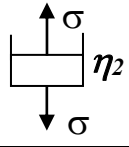
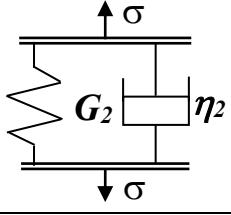
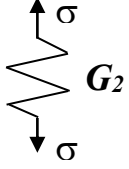
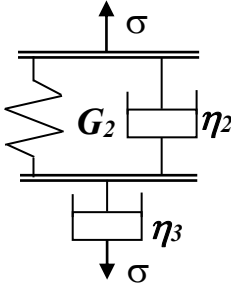
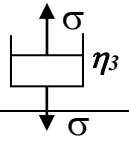
Розвиток розглянутих вище міркувань призводить до наступного ряду часових випадків поведінки “об’єднаної моделі”, що зображують істинну миттєву пружність (G_1), запізнюючу пружність (G_2 , η_2) і течію (η_3). Припустимо, що $G_2 \ll G_1$, $\eta_2 \ll \eta_3$. Якщо $(\eta_2/G_1) \gg t^*$, то “об’єднана модель” відображає лише пружну поведінку зразка, що визначається величиною модуля G_1 . Якщо $(\eta_3/G_2) \ll t^*$, переважає течія з в’язкістю η_3 . Нарешті, при умові, що $(\eta_2/G_2) \ll t^*$ і $(\eta_3/G_2) \gg t^*$, проявляються лише миттєвопружні властивості “об’єднаної моделі”, що визначаються модулем, рівним $1/(1/G_1 + 1/G_2)$, який без особливої помилки можна вважати рівним G_2 . Якщо η_3/G_2 або η_2/G_1 має такий же порядок, як і t^* , полімер веде себе як максвелівський елемент. У випадку, коли η_2/G_2 має порядок величини t^* , проявляється запізнюючий характер конфігураційної пружності.

Таблиця 3.1

Вплив часу спостереження на релаксаційні властивості композитних полімерів

Умова			Загальні властивості	Спрощена модель
η_2/G_1	η_2/G_2	η_3/G_2		
$\gg t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Твердий, ідеально-пружний матеріал, часові ефекти відсутні	

Продовження табл. 3.1.

$\sim t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Твердий матеріал з деякою “холодною течією”, яка проходить з постійною швидкістю	
$\sim t^*$	$\sim t^*$	$\gg t^*$	Велике значення миттєвого модуля пружності разом із значною “холодною течією”, швидкість якої залежить від часу	
$\ll t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Псевдоньютонівська рідина із в'язкістю η_2	
$\ll t^*$	$\sim t^*$	$\gg t^*$	Запізнююча пружня реакція	
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\gg t^*$	Ідеально-пружний матеріал	
$< t^*$	$\sim t^*$	$\sim t^*$	Запізнююча пружність плюс течія	
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\sim t^*$	Миттєва пружність для широкого діапазону часів плюс течія	
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\ll t^*$	Звичайна в'язка рідина	

--	--	--	--	--

Перехід від одного часового випадку до іншого можна пройти або при зміні відношень η/G , або при зміні експериментального масштабу часу. Різноманітні випадки зведені в табл.3.1.

Отже “об’єднана модель” є прямим механічним аналогом молекулярних процесів, що проходять в полімері під час його формування і подальшої експлуатації при дії зовнішніх чинників.

Параметром, рівноважне значення якого безпосередньо зв’язане із якісними показниками ПКМ, є рівноважний модуль [66]. Значення рівноважного модуля зв’язане з числом відрізків ланцюгів N , що знаходяться в одиниці об’єму, а отже, і із значенням M_C – молекулярної маси цих відрізків між вузлами просторової сітки. Чим більше відрізків ланцюгів в одиниці об’єму поперечно зшитого полімера, тим більша степінь поперечного зшивання [66]. Різноманітні хімічні процеси, зокрема затвердження пластмас, можна вивчати, слідкуючи за зміною рівноважного модуля, а отже, і степені поперечного зшивання.

Безпосереднє визначення рівноважного модуля в процесі затвердження просторового полімера не можливе. В якості посередника для визначення рівноважного модуля найкраще використати об’єднану модель в’язкопружного тіла. При дослідженні процесу затвердження полімера переважно використовують динамічні методи вимірювання механічних величин. Тобто деформація зумовлена напруженнями, що змінюються з часом за певним законом. Найзручніше застосовувати синусоїдальний закон зміни напружень

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (3.6)$$

У встановленому стані для зразка характерна синусоїдальна деформація, яка має таку ж частоту, що й частота напружень, але не співпадає з ними за фазою. Амплітуда деформації залежить як від величини напружень, так і від їх частоти.

Деформація зразка із урахуванням формули (3.6) рівна

$$\varepsilon = \sigma_0 \left[\frac{1}{G_1} \cos(\omega t) + \frac{\sin(\omega t - \delta)}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\omega \eta_3} \sin(\omega t) \right] \quad (3.7)$$

$$\text{де } \delta = \arctg\left(-\frac{G_2}{\omega \eta_2}\right).$$

Перший член (3.7) характеризує миттєву пружну деформацію, яка в точності співпадає по фазі з прикладеним напруженням. Третій член відповідає течії, що має різницю фаз $\pi/2$ з напруженням. Другий член відповідає запізнюючій пружній деформації, що має проміжне значення різниці фаз в порівнянні із першим і третім членом [64].

Періодична деформація, що описується першим членом, не пов'язана із затратою енергії елементами моделі. Так як сама деформація співпадає по фазі із напруженням, то швидкість деформації і напруження мають різницю фаз, рівну $\pi/2$, що аналогічно співвідношенню між струмом і напругою в чисто ємнісному електричному колі. З іншого боку, деформація, що обумовлена течією, пов'язана з неперервною затратою енергії, яка перетворюється в тепло, подібно до того як опір поглинає електричну енергію. Величина енергії різко залежить від частоти, яка визначає фазовий кут δ і амплітуду періодичної деформації. У випадку дуже малої частоти ($\delta = -\pi/2$) другий член, подібно першому, в точності співпадає по фазі із напруженням. Отже, в цьому випадку деформація зовсім не пов'язана з затратою енергії. При досить великій частоті ($\delta = 0$) другий елемент буде знаходитись у фазі з процесом течії, а не з миттєвою пружною деформацією. При проміжкових значеннях частот, коли $1/\omega$ має такий же порядок величини як і G_2/η_2 , синусоїдальна деформація має проміжне значення фази у порівнянні із розглянутими граничними випадками.

Рівняння (3.6) можна представити у наступному виді [124]

$$\varepsilon = \sigma_0 \left(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) + \frac{C}{\omega} \sin(\omega t) \right) \quad (3.8)$$

Тут A можна назвати “дійсною”, а B – “уявною” частиною оберненого модуля пружності. C – “дійсною” оберненою в'язкістю.

$$A = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{\omega \eta_2 \sqrt{\frac{\omega^2 \eta_2^2}{G_2^2} + 1}}; B = \frac{1}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\omega \eta_3} \quad (3.9)$$

Враховуючи, що $\eta' = G''/\omega$ і $\eta'' = G'/\omega$, величини обернені до них рівні

$$C = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\eta_3}; D = \frac{\omega}{G_1} + \frac{1}{\eta_2 \sqrt{\frac{\omega^2 \eta_2^2}{G_2^2} + 1}} \quad (3.10)$$

Розв'язавши систему рівнянь (3.36) при ω_1 і ω_2 відносно G_1 , G_2 , η_2 , η_3 , можна легко знайти рівноважний модуль за формулою

$$\chi = \frac{G_2}{\frac{\eta_2 + \eta_3}{\eta_3} + \frac{G_2}{G_1}} \quad (3.11)$$

Дане визначення рівноважного модуля ґрунтується на проведених автором побудові і аналізі усього спектру три- і чотириелементних механічних моделей в'язкопружних тіл (Додаток Б).

Отже, запропонований метод дозволяє по експериментально визначеним значенням дійсного і уявного динамічних модулів пружності отримати значення рівноважного модуля, тобто оцінювати кінетику затвердження ПКМ.

3.3. Дослідження кінетики затвердження епоксидних композитів

Відомо [103], що структура і властивості наповнених полімерних матеріалів залежать від взаємодії на межі поділу фаз і в значній мірі зумовлюються концентрацією дисперсних наповнювачів та співвідношенням об'єму матеріалу, що знаходиться у стані граничних прошарків, до об'єму матеріалу полімерної матриці. Важливим є отримання композитів з високими фізико-механічними властивостями, що досягають шляхом забезпечення взаємодії між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею з мінімальними внутрішніми напруженнями [104-106]. Характер взаємодії між компонентами в системі визначає фізико-механічні властивості матеріалів, що розробляються. Вивчення явищ на межі поділу фаз включає в себе такі питання, як взаємодія

полімерів із твердою поверхнею наповнювачів, її стабільність протягом експлуатації в умовах фізико-механічних та температурних циклічних навантажень, структуру, властивості міжфазних шарів, активність наповнювачів по відношенню до полімерної матриці та ін. [24, 25].

Для якісної оцінки впливу наповнювача на в'язкопружну поведінку і механічні властивості ПКМ досліджували кінетику процесу затвердження наповнених композитів за допомогою торсійного маятника, який працював в режимі вільнозгасних коливань по методу ТВА [84]. В'язкопружна поведінка ПКМ, здебільшого визначається релаксаційними процесами в самому зв'язуючому. Максимуми релаксаційних переходів в наповнених композитах менше виражені, ніж у зв'язуючому [107, 108]. Дослідження впливу релаксаційних характеристик, якими можна керувати, змінюючи технологічні фактори, склад та активність наповнювачів по відношенню до зв'язуючого, час термообробки, температуру термообробки і т.д. є важливим через складний характер впливу наповнювача, з різною поверхневою активністю по відношенню до матриці, на структуру і властивості зв'язуючого [109, 110].

Елементи структури, з яких утворені полімери, відіграють в релаксаційних процесах роль кінетичних одиниць різних розмірів і різної рухливості, яким на спектрі часів релаксації відповідають певні максимуми. В наповнених полімерах крім релаксаційних процесів, характерних для чистих зв'язуючих, відбуваються повільні релаксаційні процеси, зумовлені рухливістю структури, утвореної активним наповнювачем. Для зшитих полімерів спостерігається ще повільніший процес хімічної релаксації, пов'язаної з перебудовою просторової сітки, утвореної поперечними зв'язками. Найповільнішими процесами, пов'язаними з хімічною релаксацією, є процеси хімічної деструкції полімерів, що спостерігаються при досить високих температурах і прискорюються під дією прикладених напружень [99, 111].

Встановлено, що на кривих залежності тангенсу кута механічних втрат ($\tan \delta$) від часу спостерігається ряд екстремумів (рис. 3.4). При малих концентраціях для оксиду алюмінію і γ -амінопропілаеросилу спостерігається

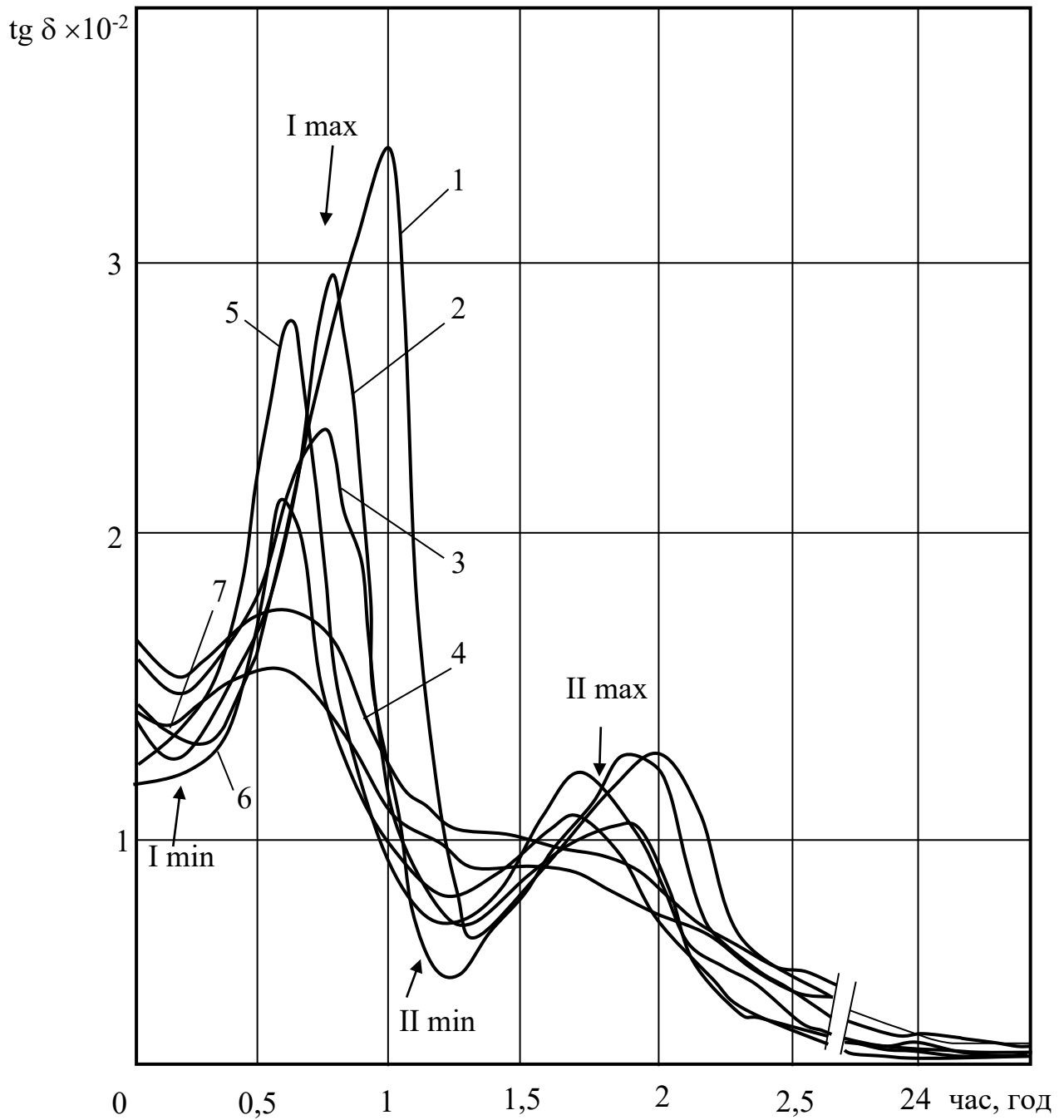


Рис. 3.4. Залежність зміни тангенса кута механічних втрат поліепоксидного композиту від часу затвердження для різних концентрацій наповнювачів: 1 – чиста ЕД-20; 2, 3, 4 – відповідно 2, 20 і 100 мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. в'язучого; 5, 6, 7 – відповідно 1, 6 і 12 мас. ч. модифікованого аеросилу на 100 мас. ч. зв'язуючого.

перший мінімум при малих часах спостереження процесу затвердження. На нашу думку, це пов'язано з втратою рухомості сегментів внаслідок процесів хемосорбційної та фізичної взаємодії між поверхнею наповнювача і макромолекулами зв'язуючого. Процеси, які відбуваються на межі поділу полімерної матриці і наповнювача і їх механізми дуже складні, зумовлені різними і часто факторами з протилежною дією. Для забезпечення високих фізико-механічних властивостей ПКМ необхідна ефективна передача зусиль на всі частинки композиту через межу поділу матриця-наповнювач [24-26]. При цьому вирішальну роль відіграють такі фактори: утворення зв'язків між наповнювачем і матрицею, змочування поверхні наповнювача полімерною матрицею, утворення на поверхні наповнювача шарів з проміжним значенням модуля пружності [26].

Згідно відомої теорії [39], зміцнюючий ефект наповнювачів в ПКМ пов'язаний з їх орієнтуючою дією і переходом полімеру в стан тонких прошарків на поверхні частинок наповнювача. ПКМ на основі полімерів можна розглядати як пошарову систему, що складається із шарів наповнювача, які чергуються з орієнтованими адсорбованими шарами полімеру. Це підтверджено експериментально: міцність композитів підвищується з ростом величини активної поверхні композитів до певного максимуму, що відповідає гранично орієнтованому бімолекулярному шару зв'язуючого.

Встановлено, що рухливість макромолекул зв'язуючого, яку оцінювали за рухливістю введенного парамагнітного зонда, при малих концентраціях наповнювачів (оксидів металів), різко знижується (табл. 3.2). Рухливість вище температури склування матриці практично не змінюється. Слід відмітити, що наявність парамагнітних центрів у зв'язуючому, в яке не вводили парамагнітний зонд, мінімальне при наповненні 3-5 мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. зв'язуючого. Аналіз кількості парамагнітних центрів, які виникають у зв'язуючому під час затвердження, дозволяє досліджувати кінетику реакції затвердження і степінь її завершеності. Результат оцінки рухливості макромолекул при температурах вище і нижче температури склування підтверджує фізичну природу зшивання при введенні наповнювача.

Встановлено, що перший екстремум, який проявляється після 0,5 – 0,9 год. затвердження пов'язаний із склуванням полімеру. Показано [112-114], що для епоксидного олігомеру на відміну від рідкозшитих і лінійних полімерів він пов'язаний із зміною рухливості фрагментів хімічної сітки, які включають функціональні вузли. На нашу думку це пов'язано з екзотермічними ефектами при затвердженні. Для підтвердження цього було проведено вимірювання зміни температури в досліджуваному наповненому ПКМ в процесі затвердження. Для цього, в процесі приготування матеріалу в нього встановили термодатчик і знімали покази температури через кожні 30 сек протягом 24 год. Встановлено, що при затвердженні наповненого епоксидного композиту спостерігаються ряд екстремумів зміни температури (рис. 3.5), найбільш чітко виражений з яких проявляється під час структурування композиту, що пов'язано із виділенням тепла під час перегрупування фрагментів сітки зшитого полімера.

Таблиця 3.2

Залежність відносної рухливості парамагнітного зонда при температурі нище (τ_0/τ_H) і вище (τ_0^t/τ_H^t) температури склування полімерної матриці від степені наповнення оксидом алюмінію

Температура	Концентрація наповнювача, ма.ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого					
	5	10	15	20	25	30
$\frac{\tau_0}{\tau_H}$	0,51	0,53	0,54	0,57	0,58	0,61
$\frac{\tau_0^t}{\tau_H^t}$	0,98	0,96	0,92	0,89	0,86	0,83

Як видно із даних рис. 3.4 для аеросилу, на відміну від оксиду алюмінію, перший екстремум зміщений вліво (проявляється раніше), що слід пов'язувати із різницею у поверхневій енергії наповнювачів, а значить і у різній активності по відношенню до полімерної матриці. При подальшому затвердженні спостерігається зменшення $\text{tg } \delta$, що пов'язано із поступовим затвердженням полімеру, яке супроводжується збільшенням внутрішніх напружень.

Другий максимум на кривих залежності $\lg \delta$ від часу для малих концентрацій наповнювачів пов'язаний із руйнуванням фізичних та сорбційних зв'язків на межі поділу фаз. За рахунок збільшення внутрішніх напружень в композиті при подальшому затвердженні матеріалу рухливість макромолекул збільшується, що призводить до інтенсифікації процесу затвердження з виділенням тепла (максимум (див. рис.3.4.) після 1,8 - 2,2 годин проведення експерименту). При великих ступенях наповнення спостерігають лише одне підвищення тангенсу кута механічних втрат ($I_{\max}$). Це вказує на те, що практично весь об'єм композиту переходить у стан межових прошарків.

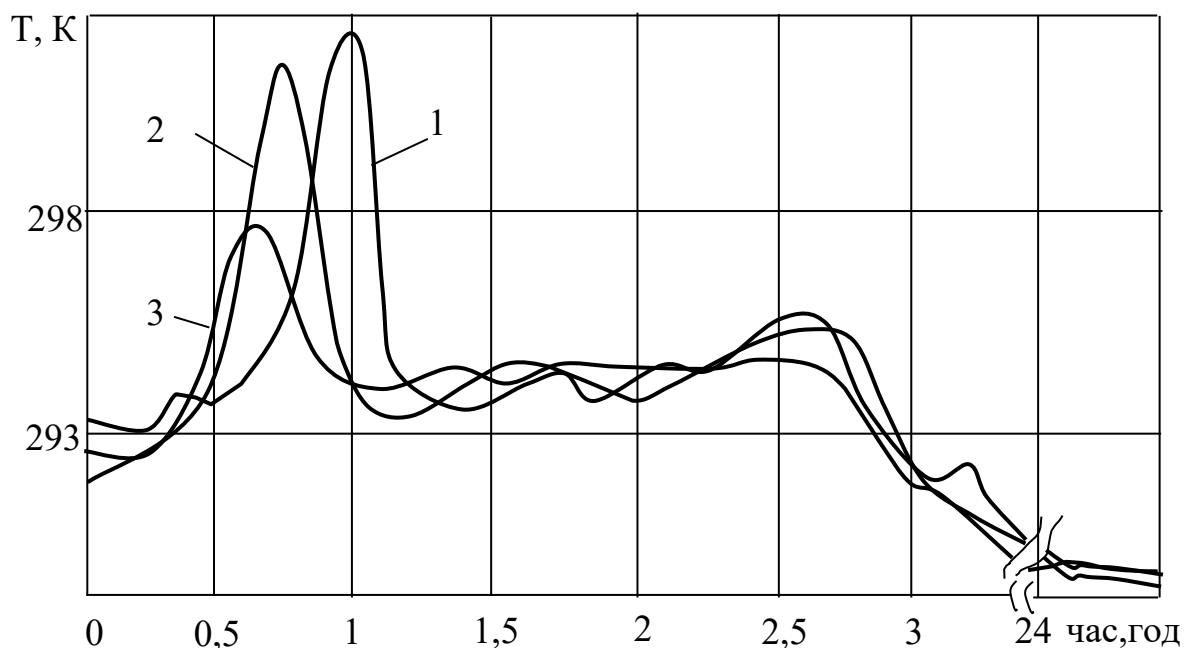


Рис. 3.5. Залежність зміни температури поліепоксидного композиту від часу затвердження наповненого: 1 – чиста ЕД-20; 2 - 30 мас. ч. Al_2O_3 на 100 мас. ч. в'язучого; 3 – 2 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу на 100 мас. ч. в'язучого.

На рис. 3.6 показано залежність зміни логарифму динамічного модуля зсуву поліепоксидного композиту від часу затвердження для різних концентрацій наповнювачів. Як видно із даного рисунку, першому максимуму на рис. 3.4 відповідає різке підвищення $\lg G'$.

Встановлено, що використання як торсіону базальтового волокна значно змінює характеристичну залежність тангенсу кута механічних втрат від часу, у порівнянні із торсіоном у вигляді пучка скловолокна (рис. 3.7).

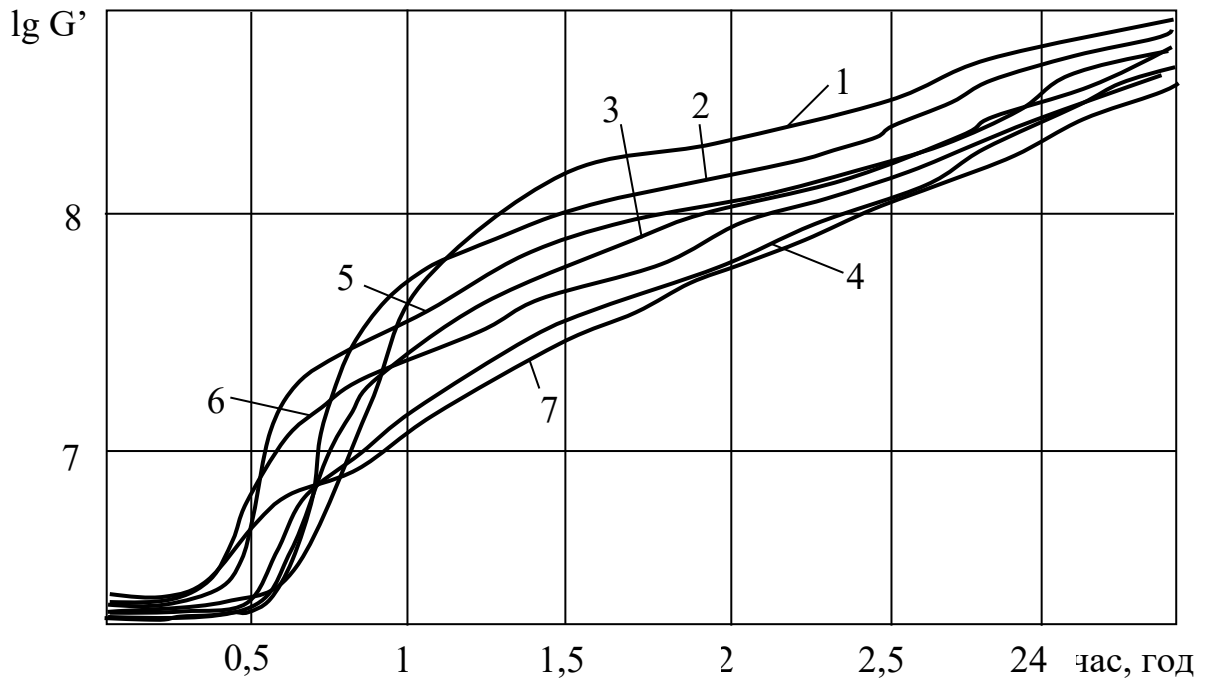


Рис. 3.6. Залежність зміни логарифму динамічного модуля зсуву ПКМ від часу затвердження для різних концентрацій наповнювачів: 1 – ЕД-20; 2, 3, 4 – відповідно 2, 20 і 100 мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. зв'язуючого; 5, 6, 7 – відповідно 1, 6 і 12 мас. ч. модифікованого аеросилу на 100 мас. ч. зв'язуючого.

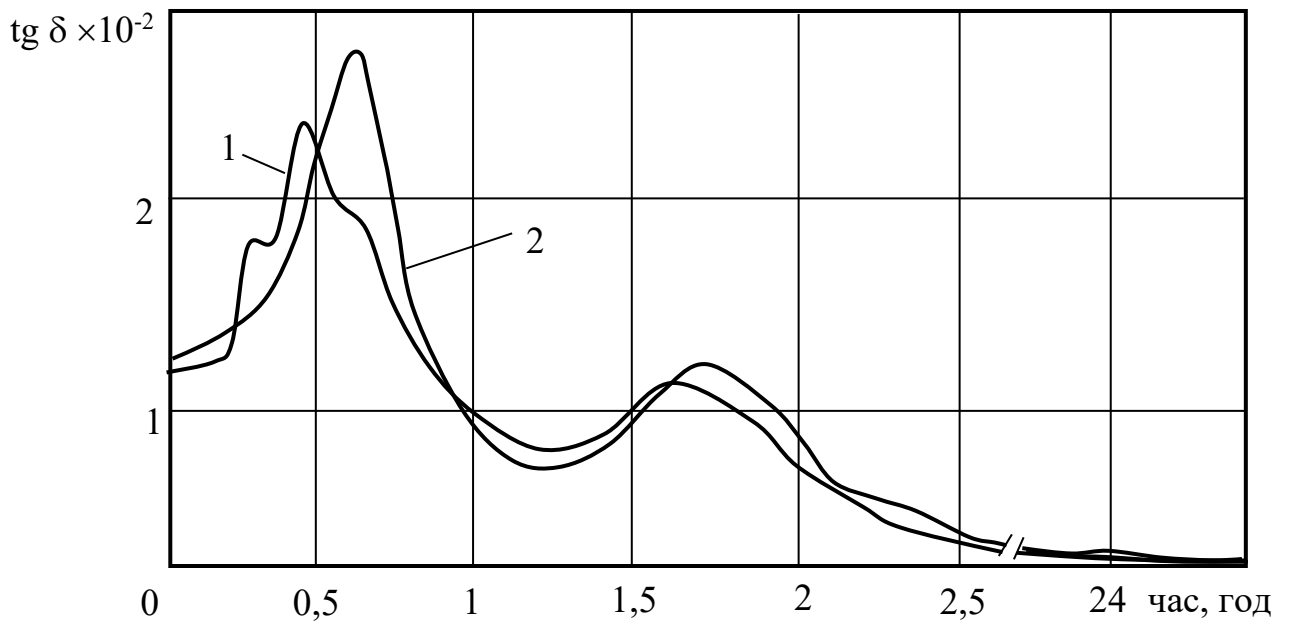


Рис. 3.7. Залежність зміни тангенса кута механічних втрат поліепоксидного композиту наповненого 2 мас.ч. γ -амінопропіл-аеросилу на 100 мас. ч. зв'язуючого від часу затвердження:

- 1 – торсіон у вигляді базальтових волокон;
- 2 – торсіон у вигляді скляних волокон.

При використанні базальтового волокна спостерігається зсув положення на часовій шкалі головного релаксаційного максимуму ($I_{\max}$), який відповідає прояву кооперативної рухливості міжвузлових кінетичних фрагментів просторової сітки наповненого полімеру при склуванні в бік менших часів. Це пов'язано із зменшенням рухливості ланцюгів і підвищенням жорсткості сітки, перш за все в проміжних шарах, за рахунок кращої взаємодії матриці з базальтовим волокном, ніж із скловолоком [115].

Більш нахилений характер кривої 1 (рис. 3.7) і поява на ній додаткового піку свідчать про появу в полімері, армованому базальтовим волокном, областей з більш різною рухливістю ланцюгів і різним часом релаксації, в порівнянні з тим же матеріалом, але армованим скловолоком (крива 2, рис. 3.7).

Про наявність реакцій і процесів, які проходять на межі поділу епоксидного зв'язуючого з поверхнею оксидів, свідчать також результати ІЧ-спектороскопії. В ІЧ-спектрі матриці на основі смоли ЕД-20 смуга поглинання при 3580 см^{-1} зумовлена валентними коливаннями ОН-груп матриці, пов'язаних з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком; при 3060 см^{-1} – валентними коливаннями $\equiv\text{C-H}$ - групи в бензольному кільці; при $2970, 2925, 2870\text{ см}^{-1}$ – валентними коливаннями $\equiv\text{C-H}$ - групи в радикалі $-\text{CH}_2$; 1720 см^{-1} характерна для карбонільної групи $=\text{C=O}$ при полімеризації епоксидного олігомера з розриванням епоксидного кільця; при 1610 см^{-1} і 1500 см^{-1} – валентними коливаннями зв'язку $\equiv\text{C-C}\equiv$ в бензольному кільці. При 1450 см^{-1} деформаційними коливаннями $\equiv\text{C-H}$ - груп в радикалі $-\text{CH}_2$; при 1230 см^{-1} – епоксидними групами; $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ – валентними коливаннями $\equiv\text{C-O}$ - груп в складних ефірах; при 915 см^{-1} – наявністю транс-епоксидних груп, а при частоті 830 см^{-1} – цис-епоксигруп [116, 117].

В затверджену поліетиленполіаміном епоксидному зв'язуючому в спектрі знижується інтенсивність основних смуг поглинання в області $750\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ і підвищується інтенсивність смуги поглинання в області $3200\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ що відповідає вільним гідроксильним групам. Непрореаговані ОН-групи можуть брати участь в утворенні водневих зв'язків за певних умов.

Так, інтенсивність смуги поглинання в області 3200-3600 см^{-1} значно знижується при тривалому нагріванні або деформаціях композиту, що очевидно, пов'язано з подальшим ростом полімерного ланцюга.

При дослідженні процесів, які проходять в наповнених композитах на межі з неорганічними наповнювачами, виявлено істотний вплив поверхні оксидів на вибірккову адсорбцію компонентів зв'язуючого. У наповненому оксидами епоксидному композиті значно знижується інтенсивність смуг поглинання в інтервалі 750-1700 см^{-1} . Однак, наявність характеристичних смуг поглинання в зазначеному інтервалі свідчить про наявність в затвердженому композиті певної кількості незатвердженої смоли і затверджувача, який не вступив в реакцію полімеризації.

Експериментальні дослідження із застосуванням ІЧ-спектроскопії і ДТА показали, що кількість незатвердлої смоли монотонно підвищується із збільшенням концентрації наповнювача в композиті. Причиною утворення незатвердженого шару є вибіркова сорбція молекул епоксидної смоли високоенергетичною поверхнею оксидів. Можна припустити, що взаємодія реакційноздатних груп твердника і епоксидної смоли утруднена внаслідок утворення фізичних вузлів між макромолекулами матриці й активними центрами на поверхні наповнювача. Зміна співвідношення реакційноздатних компонентів в граничному прошарку викликає зміну ступеня і кінетики затвердження по товщині полімерного шару, спричиняє формування поблизу межі поділу фаз шару з більш низькою когезійною міцністю [118].

Введення в якості наповнювача аеросилу, на відміну від оксиду алюмінію, сприяє більш повному процесу структуроутворення в граничних прошарках, про що свідчить відсутність в ІЧ- спектрах смуг епоксидних груп, зменшення абсолютного значення $\text{tg } \delta$ та зміщення максимуму $\text{tg } \delta$ (рис. 3.6). Адсорбовані фракції, в тому числі крупні олігомерні блоки формують еластичний міжфазний шар, що також зумовлює зниження внутрішніх напружень.

Морфологія утворюваного шару відрізняється від морфології полімеру в об'ємі. Методом електронної мікроскопії встановлено, що на поверхні частинок наповнювача адсорбується шар полімеру, який складається із структурних елементів з більшою щільністю упаковки. Вплив наповнювачів на епоксидну смолу частково аналогічний дії затверджувачів і часу спостереження. При введенні дисперсних наповнювачів протікають процеси зшивання, про що свідчить зниження інтенсивності основних смуг поглинання в інтервалі $750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ і $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Наявність міжфазного шару є підтвердженням участі в процесі затвердження композиту активних центрів на поверхні наповнювача, що добре узгоджується з даними робіт [119, 120]. Встановлено, що функціональні групи епоксидної смоли і гідроксильні групи, що утворюють шар на частинках оксидів, взаємодіють за різними фізико-хімічними механізмами. Аеросил здатний взаємодіяти з епоксидним в'язучим з утворенням ковалентних або водневих зв'язків. Така взаємодія більш суттєва, ніж фізична взаємодія між макромолекулами, а це дає можливість створювати ПКМ з підвищеними фізико-механічними властивостями. В результаті вказані композити руйнуються по полімеру із збереженням навколо частинок наповнювача полімерного чохла.

В ІЧ-спектрах застосованих наповнювачів спостерігається ряд смуг поглинання, характерних для коливань поверхневих ОН- груп оксидів. Причиною появи в ІЧ-спектрах смуг поглинання, які належать вільним гідроксильним групам поверхні, є наявність контакту кисню ОН- груп з атомами металу. Атоми металу є найближчими сусідами ОН- груп, тому їх число має певний вплив на частоту коливань [120].

Аналіз ІЧ-спектра композиту, наповненого частинками аеросилу, свідчить, що введення аеросилу в епоксидний олігомер призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання з максимумами біля 870 та 920 см^{-1} (деформаційні коливання С-С зв'язку в епоксидному циклі) і смуги 1420 см^{-1} (деформаційні коливання групи $\text{—CH}_2\text{—OH}$, що пов'язано із зменшенням кількості епоксидних груп в смолі [119]). Одночасно в спектрі модифікованого епоксидного олігомера з'являється нова смуга поглинання з максимумом біля 1100 см^{-1} , яка характерна

для поліорганосилоксанів [118]. Це свідчить про те, що відбувається хімічна взаємодія між епоксидною смолою та поверхнею аеросилу з утворенням зв'язку Si-O-C. При термообробці композиції “епоксидний олігомер – аеросил” інтенсивність описаних ефектів зростає. Доказано, що наявність міжмолекулярної взаємодії між поверхнею наповнювача і епоксидним в'язучим значно впливає на структуру і властивості граничних шарів, що призводить до зміни щільності упаковки макромолекулярних ланцюгів, що у свою чергу визначає фізико-механічні властивості ПКМ.

Дослідження показали, що при затвердженні епоксидного олігомера ЕД-20 ПЕПА при кімнатній температурі утворюється полімер з порівняно невисокими залишковими напруженнями, що пояснюється невеликою швидкістю затвердження. Про завершеність реакції полімеризації судили за вмістом гель-фракції і зниженню в ІЧ- спектрах епоксидного олігомера смуг поглинання епоксидних груп 840, 920 і 1260 см^{-1} .

Отже, використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ- та ЕПР- спектроскопії, а також розроблений торсійний маятник і методику для визначення динамічних механічних характеристик, встановлено, що при введенні дисперсій оксидів металів формування структури епоксидної матриці має свої особливості, що дає можливість визначити найбільш ймовірну природу релаксаційних явищ в наповненому композиті і дозволить максимально реалізувати потенційні можливості епоксидного зв'язуючого.

3.4. Визначення оптимальних режимів затвердження епоксидних композитів

Надійність і довговічність виробів на основі епоксидних олігомерів залежать від температурно-часового режиму затвердження, правильний вибір якого забезпечує одержання покриттів з оптимальними експлуатаційними та технологічними властивостями.

За даними ІЧ- спектроскопії встановлено, що ступінь перетворення епоксидних груп при затвердженні ЕД-20 поліетиленполіаміном при 293 К

протягом 24 годин складає 62 % (табл. 3.3), а смуги поглинання вільних аміногруп зовсім зникають. При цьому в об'ємі полімеркомпозиту створюється достатньо однорідна структура. Модуль пружності при розтягу таких композицій невеликий, в результаті усадкові напруження незначні - 0,2-0,7 МПа. Протягом наступних 10 діб ступінь зазатвердження збільшується на 10% і становить 72%. В результаті дозатвердження модуль пружності підвищується на 9 %, що пояснюється збільшенням щільності просторової сітки в'язучого. Дальше збільшення ступеня зазатвердження при даній температурі не відбувається. Отримані результати добре узгоджуються з відомими даними про те, що при затвердженні епоксидних композицій при низьких температурах до 1/3 епоксидних груп не вступає в реакцію через стеричні ускладнення [121].

Таблиця 3.3

Вплив умов затвердження на властивості в'язучого на основі ЕД-20

Показник	Режим затвердження, год.			
	24	240	720	24 год. при 293 К і 2 год. при 393 К
Ступінь затвердіння, %	62	72	73	88
Крайовий кут змочування, град.	31	36	44	53
Модуль пружності при згинанні, МПа	1540	1680	1710	1810
Внутрішні напруження, МПа	0,5	0,9	1,2	1,6
Руйнівне напруження при згинанні, МПа	28,2	39,1	42,3	46,1

Для забезпечення більшої повноти затвердіння композицій після 24 год. витримки при 293 К проводилась термообробка зразків при 393 К. Встановлено що при підвищенні температури затвердження зменшується кількість непрореагованих функціональних груп, зростає ступінь структуроутворення композицій формується хімічна сітка з більшим ступенем об'ємного зшивання. В результаті зменшення довжини ділянки ланцюга між вузлами зшивки знижується рухливість макромолекул в'язучого.

З підвищенням температури термообробки більше, ніж 393К, значно зростає швидкість процесу зшивання. Когезійна міцність знижується через зростання кількості дефектів в епоксидному полімеркомпозиті. Збільшується неоднорідність структури і, отже, зростають внутрішні напруження. Підвищення залишкових напружень при високій адгезії епоксидних композицій до металевої поверхні викликає розтріскування захисних покриттів, особливо біля їх країв.

Для подальшого поліпшення та забезпечення високої стабільності експлуатаційних та технологічних характеристик епоксидних композитів в реальних умовах експлуатації, при виборі оптимального режиму обробки також було проведено ізотермічний нагрів композиції із врахуванням досліджень кінетики затвердження епоксикомпозитів.

Виходячи з результатів дослідження кінетики затвердження епоксидних композитів (рис. 3.4), було запропоновано нові режими ізотермічного нагріву матеріалів (рис. 3.8, табл. 3.4) із врахуванням ізотермічних ефектів, їх інтенсивності і часу прояву в процесі затвердження.

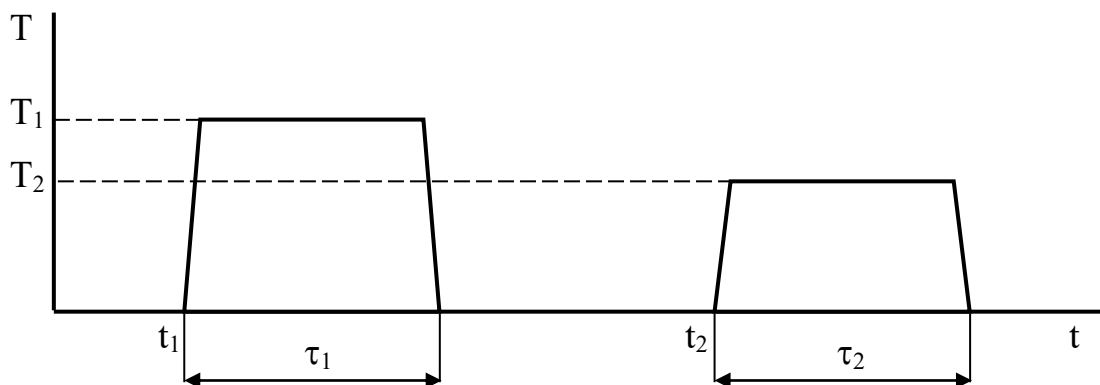


Рис. 3.8. Схема режимів ізотермічного нагріву ПКМ із врахуванням ізотермічних ефектів, що виникають при затвердженні

Часи початку нагріву (t_1 і t_2) та тривалості обробки (τ_1 , τ_2) вибирали, виходячи з результатів дослідження тангенса кута механічних втрат епоксидних композитів в процесі затвердження (рис. 3.4). Екстремумам на графіку залежності $\tan \delta$ від часу затвердження відповідають відповідні

періоди термічної обробки епоксикомпозитів. Причому тривалість періодів нагріву досліджуваних композитів відповідає тривалості прояву вищевказаних екстремумів. Температури нагріву вибирали в межах 293 – 353 К.

За допомогою консольного методу визначення напружень можна [122] по характеру зміни кривої напруження – температура оцінити температуру склування (T_C) захисних епоксикомпозитних покриттів, адгезійно зв'язаних з підкладкою. На рис. 3.9 показана залежність зміни внутрішніх напружень від температури в покриттях на основі епоксидної смоли і ПЕПА, сформованих на сталій пластині і затверджених по вказаних вище режимах термічної обробки (рис. 3.8, табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Параметри режимів ізотермічної обробки композицій на основі епоксидної смоли, затвердженої ПЕПА

№ КОМП.	Часи початку нагріву чи охолодження, хв		Тривалість нагріву чи охолодження, хв		Температура ізо- термічної обробки, К	
	t_1	t_2	τ_1	τ_2	T_1	T_2
1	кімнатна температура					
2	20	100	35	30	313	303
3	20	100	35	30	333	303
4	0	100	35	30	333	313
5	-	100	-	30	353	323
6	20	100	35	30	353	313
7	20	-	180	-	353	313

З рис. 3.9 видно, що криві температурної залежності внутрішніх напружень в покриттях носять немонотонний характер. Мінімум напружень відповідає температурі склування епоксикомпозитів. Максимум вказує на протікання процесів розм'ягшення і доозатвердження. Отже, згідно даних кривих, можна судити про те, що найбільша температура склування відповідає покриттю на основі термічно обробленої комп. №3. При цьому T_C для покриття обробленого вказаним режимом, збільшується на 22 К в порівнянні із покриттям витриманим при кімнатній температурі.

Протікання процесів дозатвердження підтверджується також зміною модуля пружності при згинанні цих захисних покриттів при температурі (рис. 3.10). Для покриття на основі композиції №3 (крива 3), значення модуля пружності спочатку різко знижується, а потім він практично не змінюється від температури. Горизонтальна ділянка цієї кривої характеризує умовно-рівноважний модуль структурованого композиту.

При температурних змінах модуля пружності при згинанні покриття, затвердженого при кімнатній температурі, спостерігається різке зменшення модуля з підвищенням температури. Але при досягненні мінімального значення він починає рости при подальшому підвищенні температури. При цьому значення модуля асимптотично наближується до значення умовно-рівноважного модуля покриття, зформованого на основі композиції №2.

Встановлено, що термообробка епоксидних покриттів впливає на стан їх поверхні. Стан поверхні покриття оцінювали по крайовому куту змочування. Вибір крайового кута змочування як критерію оцінки стану поверхні зумовлений його кореляцією з адгезійними характеристиками і залежністю від хімічної природи поверхні полімеру [123].

Наведені в таблиці 3.3 дані показують, що мінімальний кут змочування відповідає композиту, зшитому при 293K протягом 24 годин, і складає 31° при ступені твердіння 62%. Підвищення температури зшивання і, відповідно, ступеня затвердіння композиції збільшує кут змочування. Ріст кута змочування при підвищенні температури обробки можна пояснити зменшенням поверхневої енергії композиту, що пов'язано із зниженням концентрації активних функціональних груп [123].

В табл. 3.5 приведені результати дослідження ударної в'язкості та теплостійкості епоксикомполімерів затверджених при різних режимах ізотермічної обробки в поєднанні із кінцевою термічною обробкою. Як видно із даних таблиці 3.5, застосування ізотермічної обробки із режимами для композиції №6 в поєднанні із кінцевою термічною обробкою при 393 K протягом 2 годин, дозволяє покращити ударну в'язкість та теплостійкість

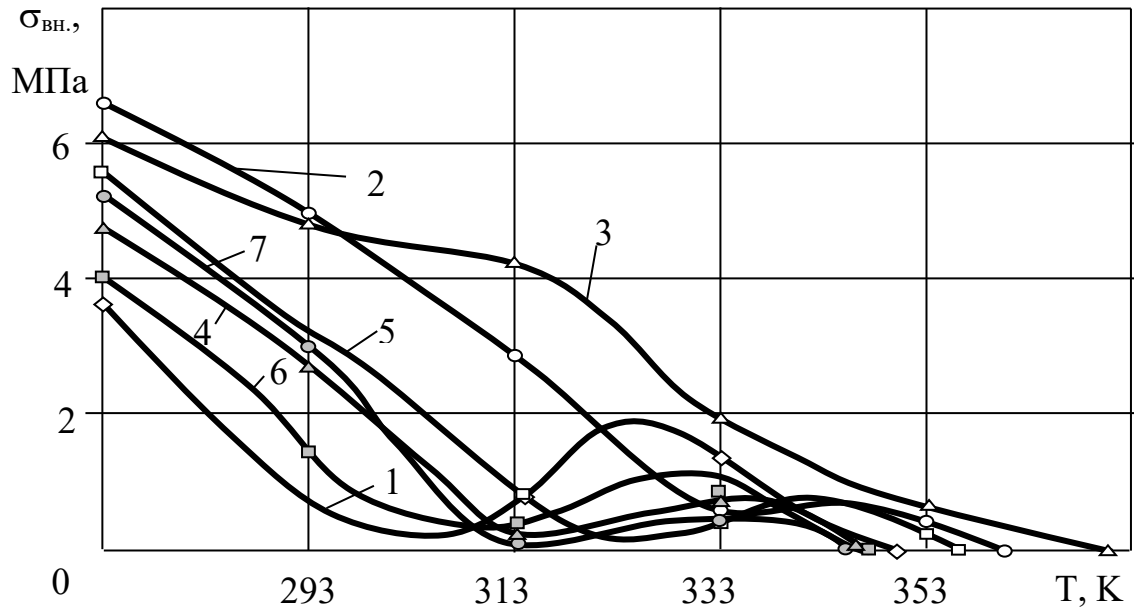


Рис. 3.9. Залежність зміни внутрішніх напружень від температури для композицій на основі епоксидної смоли, зазатвердженної за режимами наведеними в табл. 3.5 (номера кривих відповідають номерам композицій табл. 3.5)

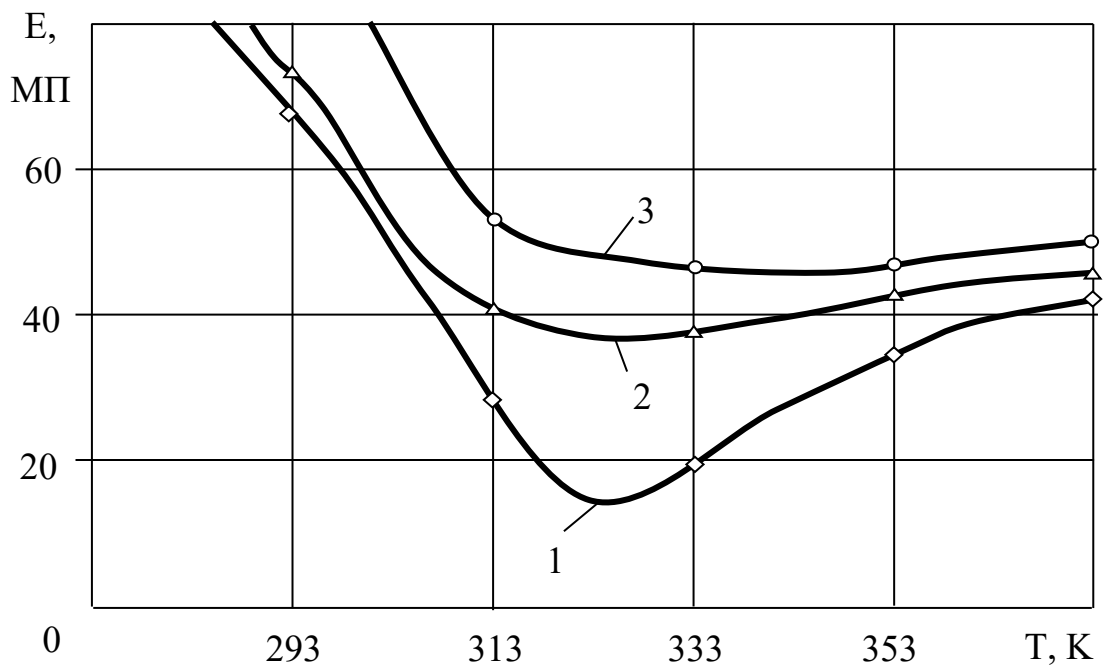


Рис. 3.10. Залежність зміни модуля пружності при згинанні від температури для композицій на основі епоксидної смоли, зазатвердженної за режимами, приведеними в табл. 3.3 (номера кривих відповідають номерам композицій табл. 3.3)

покриттів відповідно на 11 та 16 % в порівнянні із властивостями покриттів без застосування попередньої ізотермічної обробки.

Отже, умови одержання захисних полімеркомпозиційних покриттів істотно впливають на їх експлуатаційні характеристики і величину залишкових напружень. Тому для одержання монолітного захисного покриття з високими фізико-механічними та теплофізичними характеристиками його формування необхідно здійснювати із врахуванням ізотермічної обробки: після 20 хв. затвердження витримка при температурі 333 К протягом 35 хв., потім витримка при температурі 293 К протягом 45 хв. і далі витримка при температурі 313 К протягом 30 хв., а також кінцевої термічної обробки: після 24 год. затвердження витримка при температурі 393 К протягом 2 год.

Таблиця 3.5

Вплив режимів затвердження на експлуатаційні характеристики
епоксикомпозитів

№ комп.	Режими затвердження		Ударна в'язкість, a , кДж/м ²	Тепло- стійкість, К
	Ізотермічний (рис.3.10)	Термічний (після 24 год.)		
1	-	293 К протягом 72 год	8,87	328
2	-	393 К протягом 2 год	9,26	345
3	$T_1=313$ К, $T_2=303$ К	293 К протягом 72 год	8,93	335
4	$T_1=313$ К, $T_2=303$ К	393 К протягом 2 год	9,34	366
5	$T_1=333$ К, $T_2=313$ К	293 К протягом 72 год	9,02	342
6	$T_1=333$ К, $T_2=313$ К	393 К протягом 2 год	9,82	380
7	$T_1=353$ К, $T_2=323$ К	293 К протягом 72 год	9,06	338
8	$T_1=353$ К, $T_2=323$ К	393 К протягом 2 год	9,45	375

3.5. Вплив ультразвукової обробки на формування епоксидних композицій

Досліджено вплив ультразвуку (УЗ) на процес затвердження, структуру і властивості композитів на основі епоксидної смоли з метою підвищення експлуатаційних та технологічних властивостей захисних покриттів. В

результаті проведених досліджень кінетики затвердження композицій, підданих УЗ обробці ($f=22$ кГц) різної тривалості, вивчений вплив часу обробки епоксидних композицій на тангенс кута механічних втрат (рис. 3.11). Як видно із рис. 3.11, оптимальні режими затвердження досягаються при обробці композиції ультразвуком протягом 4 хвилин (крива 4). Прискорення процесу затвердження пояснюється більш інтенсивним змішуванням смоли і твердника, а також кращим змочуванням наповнювача за рахунок збільшення активності площі поверхні дисперсних частинок і більш рівномірним їх

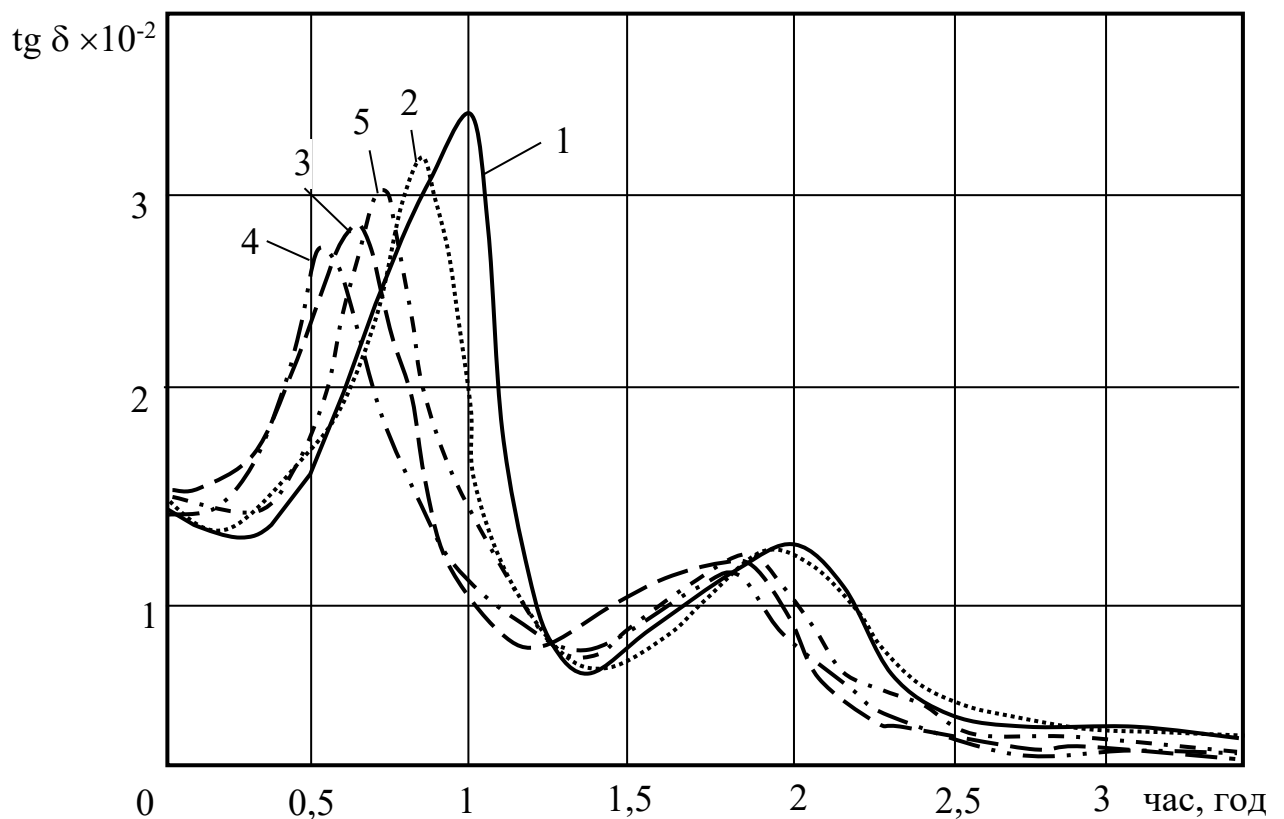


Рис. 3.11. Залежність зміни тангенса кута механічних втрат зв'язуючого від часу затвердження для різної тривалості ультразвукової обробки композиції: 1 – без УЗ обробки; 2, 3, 4, 5 – УЗ обробка протягом відповідно 2, 3, 4, 5 хв.

розподілом в об'ємі композицій.

Оскільки вплив часу обробки на кінетику затвердження носить екстремальний характер, то його збільшення за межі 5 хвилин призводить до збільшення максимумів $\text{tg } \delta$ і їх зміщення в сторону більших часів

спостереження. Це пояснюється зменшенням ступеня зшивання композиції в процесі УЗ обробки внаслідок зростання в'язкості композиції, що сприяє зниженню змочуваності субстрату.

Експериментально встановлено, що УЗ обробка сприяє поліпшенню фізико-механічних і теплофізичних властивостей затвердлого композиту. Із рис. 3.12 видно, що для епоксидної матриці руйнівні напруження при згинанні та стисканні збільшуються на 12 і 17% відповідно, ударна в'язкість - на 15%, теплостійкість - на 20%. Підвищення зазначених показників пояснюється поліпшенням когезійних характеристик зшитих композицій.

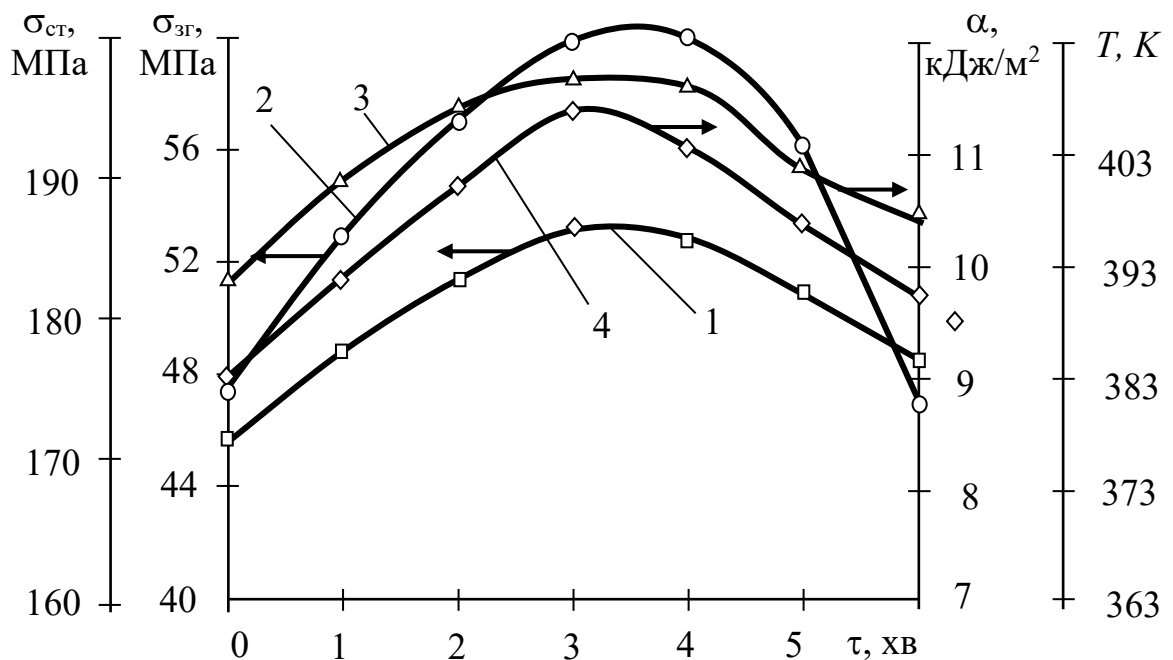


Рис. 3. 12. Залежність руйнівного напруження при згинанні (1), руйнівного напруження при стисканні (2), ударної в'язкості (3) та теплостійкості (4) епоксидної матриці від тривалості дії ультразвуку

Дані ІЧ - спектроскопії свідчать про наявність у вихідних затвердлених системах реакційноздатних груп, які належать вільним молекулам епоксидного олігомеру і затверджувача. Їх наявність зумовлена, очевидно, нерівномірним розподілом молекул затверджувача в композиції через її високу в'язкість і утворенням гетерогенної фази при формуванні просторової сітки. Неоднорідності системи сприяє нерівномірність розігрівання об'єму композиції в процесі

зшивання, оскільки при використанні ПЕПА в результаті виділення значної кількості тепла знижується імовірність участі всіх молекул у процесі затвердження. Це забезпечує зниження рухливості макромолекул системи в період утворення гел'фракції. Встановлено, що ультразвукова обробка полімерної композиції призводить до інтенсивного перемішування окремих компонентів, що сприяє кращому їх поєднанню і рівномірному розподілу в об'ємі. Результати досліджень показують, що ультразвукова обробка композицій на основі епоксидного олігомера ЕД-20 і ПЕПА приводить до підвищення швидкості і повноти процесу зшивання. Підвищення ступеня затвердіння зразків підтверджується зниженням інтенсивності смуг поглинання в ІЧ - спектрах при частоті 920 см^{-1} і в області частот $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Упорядкування структури епоксидної смоли під дією ультразвуку, очевидно, є причиною зниження в'язкості композицій. Встановлено, що в'язкість обробленої композиції на 30% нижча, ніж необробленої. Підтвердженням цьому є той факт, що на в'язкість епоксидної смоли не впливає попереднє її нагрівання до температури $333\text{--}343\text{ К}$, яка відповідає температурі розігріву при УЗ обробці. Зниження в'язкості епоксидної композиції сприяє кращій змочуваності поверхні наповнювача.

Також, встановлено, що при УЗ обробці відбувається дегазація епоксидної композиції, яка сприяє бездефектності покриттів, особливо при використанні високонаповнених композицій з великим вмістом газових включень і високою в'язкістю композиції. Видаленню газових включень сприяє підвищення температури композиту в результаті його розігріву поглинутою ультразвуковою енергією, що викликає значне зниження в'язкості композицій.

Отже, ультразвукова обробка епоксидної композиції протягом 4 хв. при амплітуді коливань наконечника $15\text{--}20\text{ мкм}$ сприяє поліпшенню технологічних і підвищенню фізико-механічних властивостей ПКМ за рахунок зміни структури епоксидного в'язучого, інтенсивного диспергування компонентів, механічних процесів на межі “зв'язуюче-наповнювач”.

3.6. Оптимізація технології формування епоксикомпозитів методом математичного планування експерименту

Режими формування епоксидних композицій мають важливе значення на показники експлуатаційних характеристик кінцевого продукту та на саму можливість здійснення технологічного процесу [124, 125]. Тому велике практичне значення має встановлення аналітичних залежностей для експлуатаційних характеристик композитних матеріалів при зміні їх режимів формування. Серед методів оптимізації досліджень на даний час найбільш широко використовується метод математичного планування експериментів. Авторами [126] показано, що при проведенні експериментальних досліджень найбільш важливим є встановлення закономірностей між величинами, що оптимізуються, і факторами варіювання.

Параметрами оптимізації приймали ударну в'язкість та теплостійкість епоксидних матеріалів, отриманих при різних режимах формування. В якості незалежних змінних (факторів) технологічного процесу формування матеріалів вибрані:

x_1 – тривалість ультразвукової (УЗ) обробки композиції, τ , хв;

x_2 – температура першого нагрівання при ізотермічній обробці, T_1 , К;

x_3 – температура другого нагрівання при ізотермічній обробці, T_2 , К.

Для опису процесу поліномом другого порядку вибраний план повного факторного експерименту 2^3 (табл.3.6).

Змінні та рівні варіації незалежних факторів приведені в таблиці 3.7.

Відповідно до матриці планування досліджували 15 режимів формування. Кожен дослід мав три паралельних визначення. Результати експерименту та середні значення ударної в'язкості та теплостійкості представлені в табл. 3.8 та 3.9 відповідно.

За отриманими експериментальними даними визначали коефіцієнти рівняння регресії. Для дослідження ударної в'язкості (табл. 3.8):

$$Y_1 = 11,16 + 0,21x_1 + 0,46x_2 + 0,33x_3 - 0,41x_1^2 - 0,53x_2^2 + 0,03x_3^2 - 0,09x_1x_3 +$$

$$+ 0,17x_2x_3 - 0,03x_1x_2x_3$$

Таблиця 3.6

Матриця планування

x_0	x_1	x_2	x_3	$x_1^2 - (x_1'')^2$	$x_2^2 - (x_2'')^2$	$x_3^2 - (x_3'')^2$	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	+1
+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	+1
+1	-1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	+1
+1	+1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	+1
+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	-1
+1	+1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	-1
+1	-1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	-1
+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	-1
+1	-1,215	0	0	0,74	- 0,73	- 0,73	0	0	0	0
+1	+1,215	0	0	0,74	- 0,73	- 0,73	0	0	0	0
+1	0	-1,215	0	- 0,73	0,74	- 0,73	0	0	0	0
+1	0	+1,215	0	- 0,73	0,74	- 0,73	0	0	0	0
+1	0	0	+1,215	- 0,73	- 0,73	0,74	0	0	0	0
+1	0	0	-1,215	- 0,73	- 0,73	0,74	0	0	0	0
+1	0	0	0	- 0,73	- 0,73	- 0,73	0	0	0	0

Таблиця 3.7

Рівні факторів

Вихідні дані планованого експерименту	x_1	x_2	x_3
Центр експерименту, x_{0i}	3	333	313
Інтервал варіацій, Δx_i	2	20	10
Верхній рівень ($x_i = + 1$)	5	353	323
Нижній рівень ($x_i = - 1$)	1	313	303
Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$)	5,4	357,3	325,15
Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$)	0,6	308,7	300,85

Таблиця 3.8

Ударна в'язкість композитів при різних умовах формування

№ дослід	Ударна в'язкість, кДж/м ²			Середнє значення ударної в'язкості, кДж/м ²
	1	2	3	
1	9,85	9,93	9,87	9,88
2	9,91	9,95	9,84	9,90
3	10,03	10,11	9,97	10,04
4	11,32	11,25	11,24	11,27
5	9,47	9,48	9,53	9,49
6	10,95	11,06	11,12	10,04
7	11,23	11,31	11,19	11,24
8	10,78	10,91	11,03	10,57
9	9,82	9,91	10,02	9,97
10	11,01	10,87	10,94	10,94
11	9,87	9,93	9,98	9,93
12	10,54	10,63	10,68	10,62
13	10,96	11,02	11,09	11,02
14	11,06	11,28	11,24	11,19
15	11,34	11,42	11,36	11,35

Таблиця 3.9

Теплостійкість композитів при різних умовах формування

№ дослід	Теплостійкість, К			Середнє значення теплостійкості, К
	1	2	3	
1	393	396	394	394
2	398	395	396	396
3	396	398	397	397
4	401	398	403	401
5	393	395	394	394
6	394	398	393	395
7	399	404	401	401
8	395	397	393	395
9	397	392	394	394
10	396	394	397	396
11	395	394	397	395
12	398	401	396	398
13	400	402	399	400
14	401	398	403	401
15	403	406	406	405

Для дослідження теплостійкості (табл. 3.9):

$$Y_2 = 401,93 + 0,94x_1 + 1,70x_2 + 0,31x_3 - 4,13x_1^2 - 3,12x_2^2 - 0,41x_3^2 - 0,63x_1x_2 + 0,125x_1x_3 + 0,375x_1x_2x_3$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначили за t-критерієм згідно формули (2.18). Середня дисперсія відтворення:

для ударної в'язкості $\sigma^2(y) = 0,05$;

для теплостійкості $\sigma^2(y) = 0,72$.

Табличне значення критерію Ст'юдента при числі степеней вільності $f_2 = 30$ становить $t_{0,05} = 2,042$.

В результаті відкидання незначущих коефіцієнтів рівняння регресії має вигляд:

для ударної в'язкості

$$Y = 11,16 + 0,21x_1 + 0,46x_2 + 0,33x_3 - 0,41x_1^2 - 0,53x_2^2 + 0,17x_2x_3$$

для теплостійкості

$$Y = 401,93 + 0,94x_1 + 1,70x_2 - 4,13x_1^2 - 3,12x_2^2 - 0,63x_1x_2$$

Адекватність одержаної математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера згідно формули (2.19).

Залишкова дисперсія для степенів вільності $f_1 = 4$ та $f_2 = 30$ згідно формули (2.20) становить: для ударної в'язкості; $S_R^2 = 0,11$; для теплостійкості $S_R^2 = 1,15$;

Звідси, критерій Фішера для ударної в'язкості: $F_i = 2,2$, для теплостійкості $F_i = 1,6$.

Для 5%-ного рівня значущості табличне значення F – критерію складає $F_p = 2,7$. Оскільки $F_p > F_i$, то можна вважати, що отримані рівняння регресії адекватно описують режими формування композиції.

Отже, з отриманих рівнянь видно, що найбільшим значущим фактором є температура першого нагрівання при ізотермічній обробці, так як коефіцієнт при x_2 в обидвох випадках є найбільшим за абсолютною величиною. Із збільшенням температури (x_2) ударна в'язкість і теплостійкість збільшуються не значно. Тому, з технологічних міркувань, слід обмежити температуру нагріву. Прийнято оптимальну температуру $T_1 = 333$ К.

Другою по значимості виявилась тривалість ультразвукової обробки композиції, що формується (x_1). Для поліпшення фізико-механічних та теплофізичних характеристик тривалість обробки τ потрібно збільшити. Оптимальним буде час $4 \pm 0,2$ хв.

Найменш важливою є температура другого нагрівання при ізотермічній обробці. Враховуючи, що вибрана температура відповідає максимальній величині ударної в'язкості та теплостійкості, доцільно залишити її величину на встановленому рівні.

Отже, на основі аналізу результатів математичного планування приймаються наступні режими формування епоксидних композицій: тривалість ультразвукової обробки композиції – $\tau = 4 \pm 0,2$ хв.; температура першого нагрівання при ізотермічній обробці – $T_1 = 333$ К; температура другого нагрівання при ізотермічній обробці – $T_2 = 313$ К.

3.7. Висновки

Проведено побудову і аналіз усього спектру три- і чотириелементних механічних моделей в'язкопружних тіл, що дає можливість моделювання кінетики процесів затвердження композитних матеріалів з початкового моменту суміщення компонентів і до переходу композиту у в'язкопружний стан.

Запропоновано метод визначення рівноважного модуля пружності по експериментально визначеним значенням дійсного і уявного динамічних модулів, що дозволяє оцінювати кінетику затвердження композитних полімерних матеріалів.

Використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, а також розроблений торсійний маятник і методику для визначення динамічних механічних характеристик, встановлено, що при введенні дисперсій оксидів металів формування структури епоксидної матриці має свої особливості:

- екзотермічні ефекти для наповнювачів при малих степенях наповнення (до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого для оксиду алюмінію і 4 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого – для аеросилу) проявляються за менший час спостереження для наповнювачів з більшою поверхневою енергією, що пояснюється різною активністю наповнювача до поверхні матриці;

- великі степені наповнення (для оксиду алюмінію – більше 70 мас. ч., для аеросилу – більше 10 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого) зумовлюють зниження $\tan \delta$ за рахунок перекриття зон граничних прошарків;

- після 1,8 – 2,2 год. затвердження для концентрацій оксидів (100 мас. ч. оксиду алюмінію і 12 мас. ч. – аеросилу на 100 мас. ч. зв'язуючого) не спостерігається екстремумів, які характерні для ненаповненого зв'язуючого і при малих степенях наповнення, що вказує на те, що весь об'єм композиту переходить у стан граничних прошарків, коли рухливість навіть макромолекул незатвердженого зв'язуючого різко зменшується.

На основі дослідження впливу режимів структуроутворення епоксидного полімеру на технологічні, фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів вперше запропоновано поряд із термічною обробкою покриттів проводити попередню ізотермічну обробку на основі результатів дослідження кінетики затвердження композитів, що сприяє одержанню покриття з мінімальними залишковими напруженнями.

Встановлено, що УЗ обробка призводить до підвищення швидкості процесу зшивання та поліпшення фізико-механічних, теплофізичних та реологічних властивостей, за рахунок збільшення числа адсорбційно-активних центрів на поверхні дисперсних наповнювачів і реальної поверхні міжфазного контакту. Оптимізований режим УЗ-обробки: 4 хв. при амплітуді коливань 15-20 мкм і частоті 22 кГц.

На основі аналізу результатів математичного планування приймаються наступні режими формування епоксидних композицій: тривалість УЗ обробки композиції: $\tau = 4 \pm 0,2$ хв; $T_1^{izo} = 333$ К; $T_2^{izo} = 313$ К.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ

У попередньому розділі були проведені дослідження по впливу кінетики затвердження та УЗ обробки на формування ПКМ. Однак, прогнозування ресурсу роботи композитів у вузлах антенної техніки і газотранспортного обладнання буде неповним без дослідження впливу технологічних процесів при формуванні ПКМ на фізико-механічні, теплофізичні та реологічні характеристики. Необхідним є вивчення впливу на вищевказані характеристики структурних змін у системі “зв’язуюче-наповнювач” під дією зовнішніх факторів (силових та теплових полів, агресивного середовища і ін.). Перспективним підходом до регулювання експлуатаційних властивостей ПКМ є армування зв’язуючого полідисперсними та волокнистими наповнювачами. Подальшого поліпшення можна досягати внаслідок обробки наповнених композицій зовнішніми полями.

Проблема отримання ПКМ з оптимальними характеристичними, параметрами та властивостями є однією з найбільш важливих завдань технології полімерних та композиційних матеріалів. Фізико-механічні, теплофізичні та реологічні дослідження наповнених систем дозволяють встановити оптимальне співвідношення компонентів і отримати матеріал із заданими властивостями.

4.1. Дослідження фізико-механічних характеристик наповнених епоксикомпозитів

Вимоги, які ставить сучасний розвиток техніки до матеріалів на основі епоксидних смол, зумовлюють необхідність створення на їх основі композитних систем з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Це дає змогу їх широкого використання у багатьох галузях промисловості. Полімерні композити та матеріали на основі епоксидних смол характери-

зуються високими експлуатаційними характеристиками, регулювання яких можна здійснювати модифікацією наповнювача і основи. Цього можна досягти у разі наповнення епоксидного зв'язуючого дисперсними наповнювачами, які збільшують жорсткість полімерів внаслідок зменшення рухливості макромолекул коло і на поверхні наповнювачів [24, 122]. Це залежить від фізичної і хімічної природи частинок наповнювача та величини міжфазної поверхні, яка впливає на міцнісні властивості композитів [26, 28].

Встановлено (рис. 4.1), що введення дисперсних наповнювачів, які активно взаємодіють із зв'язуючим, забезпечує формування покриттів з високими фізико-механічними характеристиками. Експериментально встановлено, що введення активних наповнювачів призводить до поліпшення фізико-механічних характеристик композитів за рахунок підвищення когезійної міцності матеріалів та внаслідок впливу топології поверхні дисперсного наповнювача на структуроутворення полімерної матриці. При цьому, як видно з рис. 4.1, кращі характеристики (при однакових концентраціях наповнювача) має композит, наповнений оксидом алюмінію дисперсністю 30 мкм. Це можна пояснити збільшенням

Таблиця 4.1

Питомі поверхні дисперсних наповнювачів, визначені за допомогою

приладу Товарова

Дисперсний наповнювач	Дисперсність, мкм	Питома поверхня, м ² /г
Al ₂ O ₃	30	18,4
	100	15,2
Cr ₂ O ₃	30	8,1
γ-амінопропілаеросил	5	380
аеросил	5	130

насипної густини і оптимальної питомої площі поверхні наповнювача з меншою дисперсністю (табл. 4.1), та як наслідок, збільшенням протяжності межі поділу фаз “наповнювач-матриця”. Дані процеси, у свою чергу, можуть

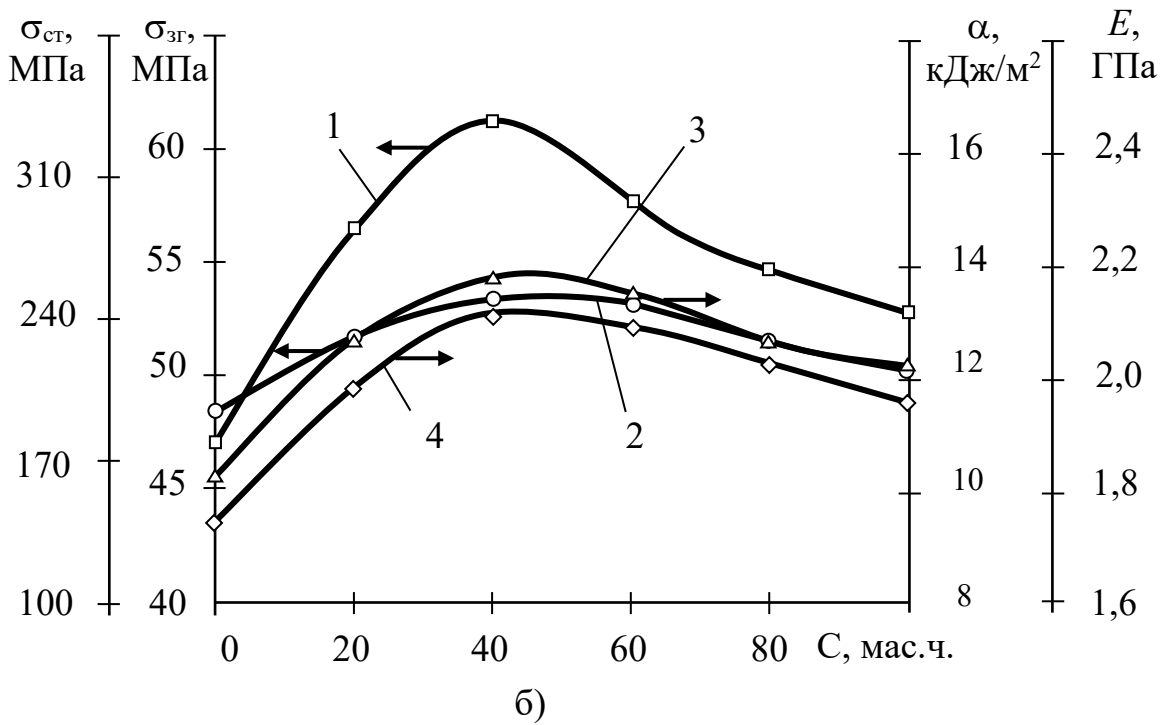
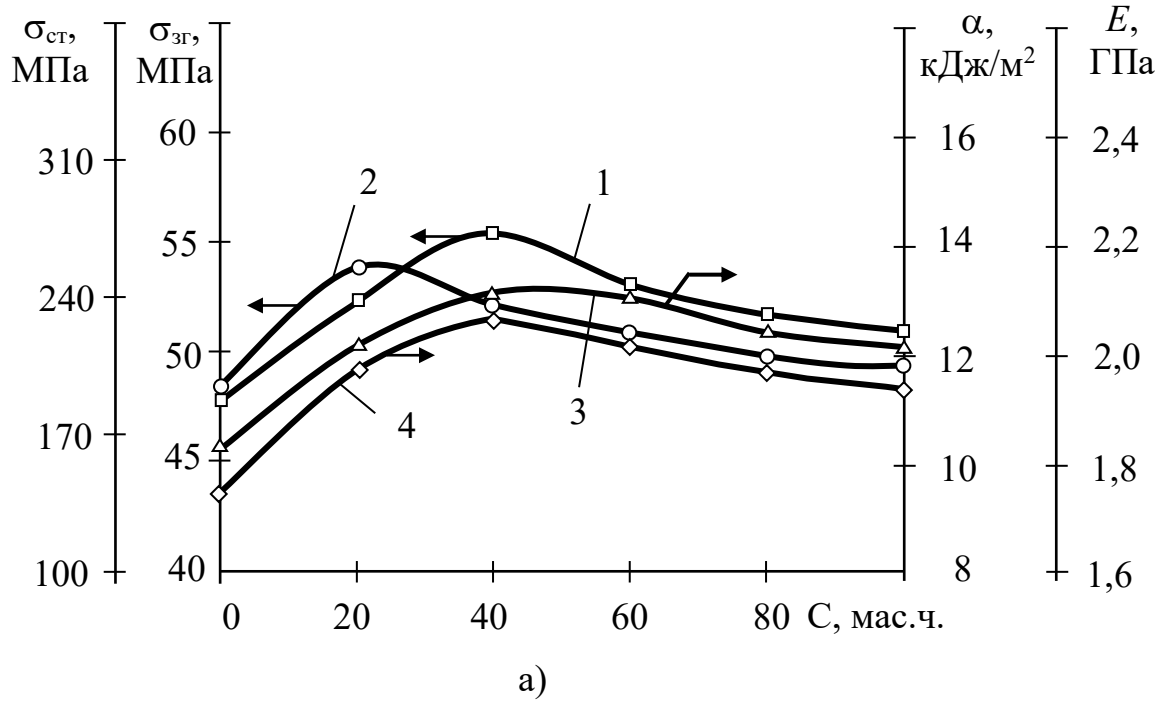


Рис. 4.1 – Залежність руйнівного напруження при згинанні (1) та стисканні (2), модуля пружності при згинанні (3) і ударної в'язкості (4) композиту від концентрації оксиду алюмінію дисперсністю 100 мкм (а) і 30 мкм (б).

призвести до утворення умов, коли полімерна матриця переходить у стан поверхневих прошарків, а як відомо [26, 28], міцність матеріалу у стані поверхневих прошарків значно вища міцності матеріалу, що знаходиться у блоку в об'ємі полімеру. Підвищення концентрації наповнювача (до 100 мас. ч. на 100 мас.ч. матриці) призводить до погіршення міцносних характеристик композиту. Оптичною мікроскопією встановлено, що це пов'язано із недостатньою змочуванністю наповнювача.

Залежність міцносних характеристик композитів від концентрації оксиду хрому (рис. 4.2) показує, що введення таких добавок призводить до

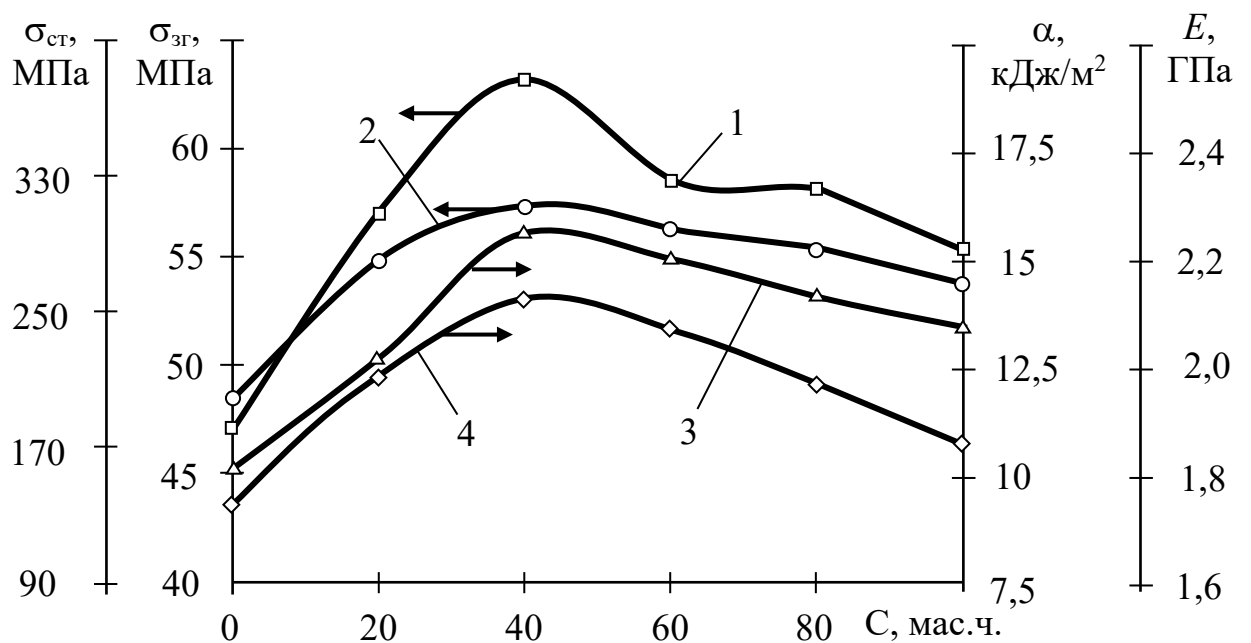


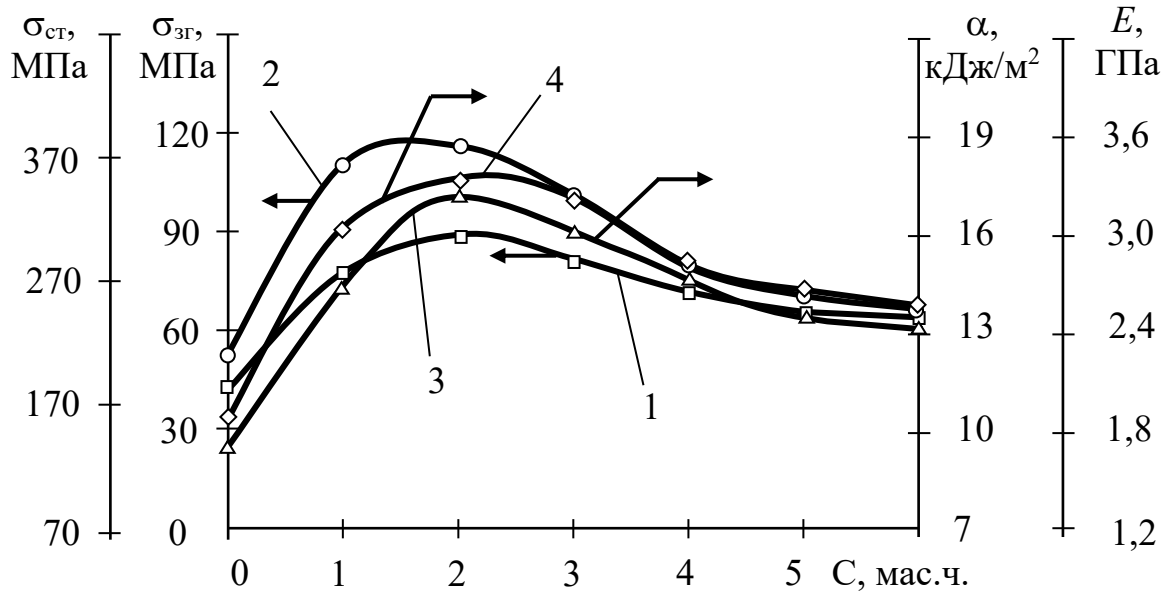
Рис. 4.2. Залежність руйнівного напруження при згинанні (1), руйнівного напруження при стисканні (2), модуля пружності при згинанні (3) та ударної в'язкості (4) від концентрації для композиту, наповненого оксидом хрому

значного поліпшення фізико-механічних характеристик композиту в порівнянні з матрицею за рахунок утворення фізичних вузлів між макромолекулами зв'язуючого і активними центрами на поверхні наповнювача. Слід відмітити, що зміна вказаних характеристик не може бути пояснена зміною характеристик, які розраховані за правилом для суміші зі

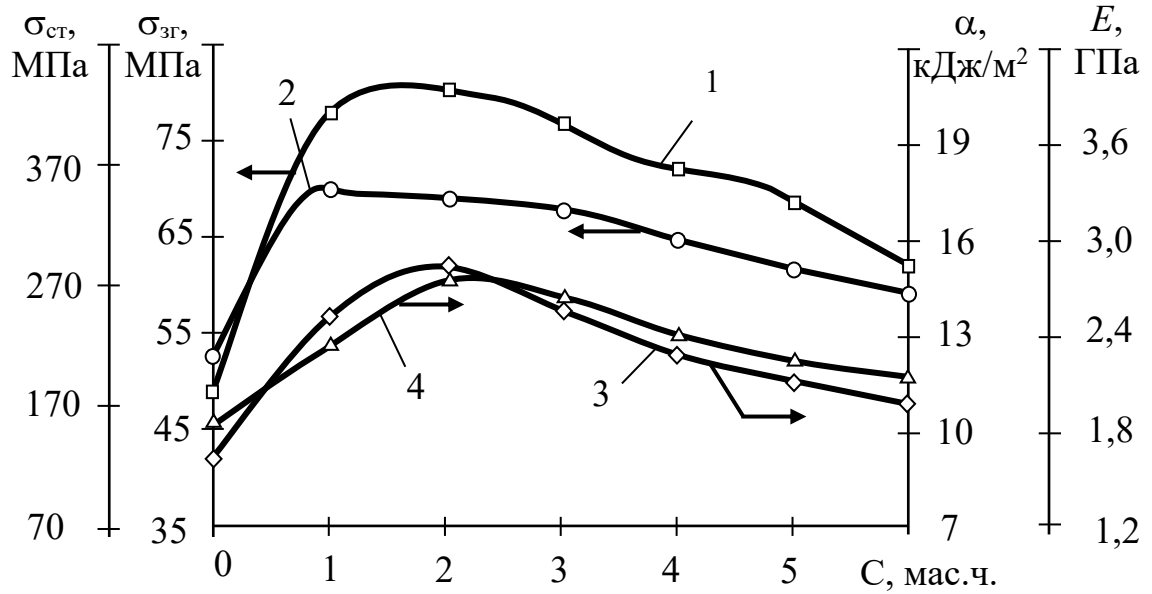
співвідношенням компонентів, оскільки в даному випадку спостерігається синергічний ефект. При збільшенні концентрації наповнювача (до 100 мас. ч. на 100 мас.ч. матриці) не відбувається значного поліпшення міцносних характеристик композиту. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що це пов'язано із зростанням дефектності граничного шару на межі поділу фаз.

Криві залежності зміни фізико-механічних характеристик від концентрації наповнювачів для епоксикомпозитів, наповнених аеросилом і γ -амінопропілаеросилом, мають екстремуми (рис. 4.3). Припускали [127, 128], що поверхнево-активні центри на поверхні цих наповнювачів можуть взаємодіяти з епоксидною матрицею. Встановлено, що уведення в епоксидне зв'язуюче незначної кількості аеросилу призводить до протікання хімічної та хемосорбційної взаємодії між ОН-групами епоксидної смоли і силановими групами $\equiv\text{Si-OH}$, які завжди присутні на поверхні аеросилу [128]. Утворення силанових груп пов'язане із хімічною адсорбцією води поверхнею частинок SiO_2 . Припущення про можливість хімічної взаємодії між активними центрами поверхні наповнювача та зв'язуючим підтверджено результатами ЕПР- та ІЧ-спектроскопії. Міцний хімічний зв'язок між поверхнею наповнювача і зв'язуючим сприяє зменшенню дефектності граничних прошарків, що призводить до значного підвищення фізико-механічних властивостей композиту.

Експериментально встановлено (рис. 4.3), що композити, наповнені γ -амінопропілаеросилом, мають кращі міцносні характеристики у порівнянні з композитами, наповненими аеросилом, при тих же концентраціях. Це пояснюється додатковою активацією частинками γ -амінопропілаеросилу макромолекул зв'язуючого, порівняно з аеросилом, що забезпечує кращу взаємодію на межі поділу фаз. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено зниження концентрації парамагнітних центрів у матеріалі, наповненому γ -амінопропілаеросилом, порівняно із композитом, що містить аеросил. Це свідчить про збільшення ступеня зшивання полімерної матриці за рахунок її взаємодії з поверхнею наповнювачів. Крім того, композити, які містять



а)



б)

Рис. 4.3. Залежність руйнівного напруження при згинанні (1), та стисканні (2), модуля пружності при згинанні (3), ударної в'язкості (4) композиту від концентрації аеросилу (а) і γ -амінопропілаеросилу (б).

аеросил (рис. 4.3, а) мають дефектну структуру через наявність газових включень в об'ємі матеріалу, що також погіршує фізико-механічні характеристики матеріалу.

Збільшення концентрації аеросилу (більше 6 мас. ч. на 100 мас.ч. матриці) призводить до значного зниження фізико-механічних характеристик матеріалу, за рахунок різкого зростання протяжності межі поділу і послаблення взаємодії ОН-груп між наповнювачем і зв'язуючим, що, в свою чергу, збільшує дефектність граничних прошарків.

Отримані результати показують, що для забезпечення високої міцності та тиксотропних властивостей наповненої системи необхідно ввести оптимальну кількість наповнювача. Введення частинок Al_2O_3 дисперсністю 100 мкм та 30 мкм у кількості 40 мас. ч. збільшує руйнівне напруження при згинанні на 16% та 27%, руйнівне напруження при стисканні на 34% та 45%, модуль пружності при згинанні на 16% та 21 % і ударну в'язкість на 23% і 36% відповідно. Наповнення композиту Cr_2O_3 дозволяє підвищити вищезгадані показники на 34% ($\sigma_{зг}$), 82% ($\sigma_{ст}$), 27% (E) і 44% (α). Використання в якості наповнювачів аеросилу і γ -амінопропілаеросилу збільшує вказані фізико-механічні показники на 73% і 87% ($\sigma_{зг}$), 95% і 113% ($\sigma_{ст}$), 56% і 80% (E) та 57% і 82% (α) відповідно.

В останній час широко розвиваються фізико-хімічні методи модифікації наповнювачів, зокрема волокнистих, що забезпечує підвищення активності їхньої поверхні та взаємодію з полімерною матрицею [129-131]. Авторами [131] встановлено, що адсорбція розчинника на поверхні наповнювача зумовлена накопиченням дефектів структури твердого тіла, забруднень та інших центрів, які мають значну енергію адсорбції. Припускали, що із зростанням об'ємної концентрації розчинника на поверхні волокон їх взаємодія покращується та відносний вміст адсорбованих полімерних макромолекул зв'язуючого буде зростати, хоча у випадку однойменно заряджених дипольних моментів молекул розчинника і зв'язуючого будуть спрацьовувати сили відштовхування. Виходячи з цього, було досліджено

вплив природи розчинника на модуль пружності при згинанні та ударну в'язкість полімеркомпозитів, наповнених базальтовим та скловолокном (табл.4.2). Експериментально встановлено, що дані характеристики погіршуються при модифікації волокнистих наповнювачів замаслювачем та ацетоном. Це, очевидно, пояснюється зміщенням адсорбційного потенціалу наповнювача внаслідок адсорбції розчинника стосовно заряду радикалів макромолекул матриці, що запобігає впакуванню надмолекулярних структур і утворенню проміжних прошарків.

Значне зміщення потенціалу може призвести до зміни орієнтації адсорбованих макромолекул та кута їхнього нахилу відносно поверхні поділу, при цьому відбувається зниження фізико-механічних характеристик. Крім того, припускають, що внаслідок зміщення адсорбційного потенціалу утворюється енергетичний бар'єр на поверхні волокон, де знаходяться молекули розчинника. Висота бар'єру достатня для значного гальмування швидкості дифузії макромолекул у проміжних прошарках, причому дане екранування поверхні волокон суттєво впливає на кінетичні та термодинамічні параметри наповнених гредієнтних систем.

Таблиця 4.2

Вплив природи розчинника та армуючих волокон на фізико-механічні властивості композитів

№	Наповнювач	Розчинник	Модуль пружності при згинанні, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
1	скловолокно	-	19,81	614,95
2	скловолокно	замаслювач	17,72	601,21
3	скловолокно	ацетон	15,02	596,62
4	базальтове волокно	-	21,97	624,92
5	базальтове волокно	замаслювач	18,65	618,71
6	базальтове волокно	ацетон	15,60	607,70

Отже, як видно із отриманих результатів, фізико-механічні характеристики наповненого епоксикомпозиту залежать від поверхневої активності наповнювача до матриці. Високі фізико-механічні характеристики

композиту досягаються при введенні у зв'язуюче наповнювачів, які активно взаємодіють із макромолекулами матриці, створюючи фізичні вузли (оксид хрому) або хімічні чи хемосорбційні зв'язки (аеросил і γ -амінопропілаеросил).

4.2. Теплофізичні дослідження наповнених епоксикомпозитів

Серед конструкційних матеріалів полімери мають порівняно низький коефіцієнт теплопровідності (λ) і найбільший термічним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) та коефіцієнт теплової усадки. Ці властивості полімерів вносять певні труднощі в технологію виготовлення деталей і покриттів із них. Особливості теплового розширення полімерів в області їх температури склування залежать від швидкості зміни температури, тому дослідження теплофізичних властивостей є досить суттєвими для прогнозування експлуатаційних характеристик.

Експериментально встановлено, що для епоксидних композитних матеріалів, введення наповнювачів призводить до підвищення теплостійкості композитів в порівнянні з теплостійкістю полімерного в'язучого (рис. 4.4, 4.5). При цьому теплостійкість полімеркомпозитів підвищується із збільшенням ступеня наповнення. Особливо значне підвищення теплостійкості, яке становить 21 К, характерне для композитів, наповнених γ -амінопропілаеросилом. Вплив наповнювачів на збільшення теплостійкості полімеркомпозитів можна пояснити більш високим ступенем зшивання в'язучого, оскільки на поверхні аеросилу є велика кількість гідроксильних груп, які сприяють взаємодії між полімером і наповнювачем. В результаті взаємодії молекул епоксидної смоли з поверхнею наповнювача відбувається обмеження рухливості ланцюгів полімеру в граничному прошарку, еквівалентне зниженню їх рухливості, на що вказує підвищення температури склування (T_c) наповненого полімеркомпозиту. У випадку застосування у якості наповнювачів γ -амінопропілаеросилу і аеросилу це обмеження

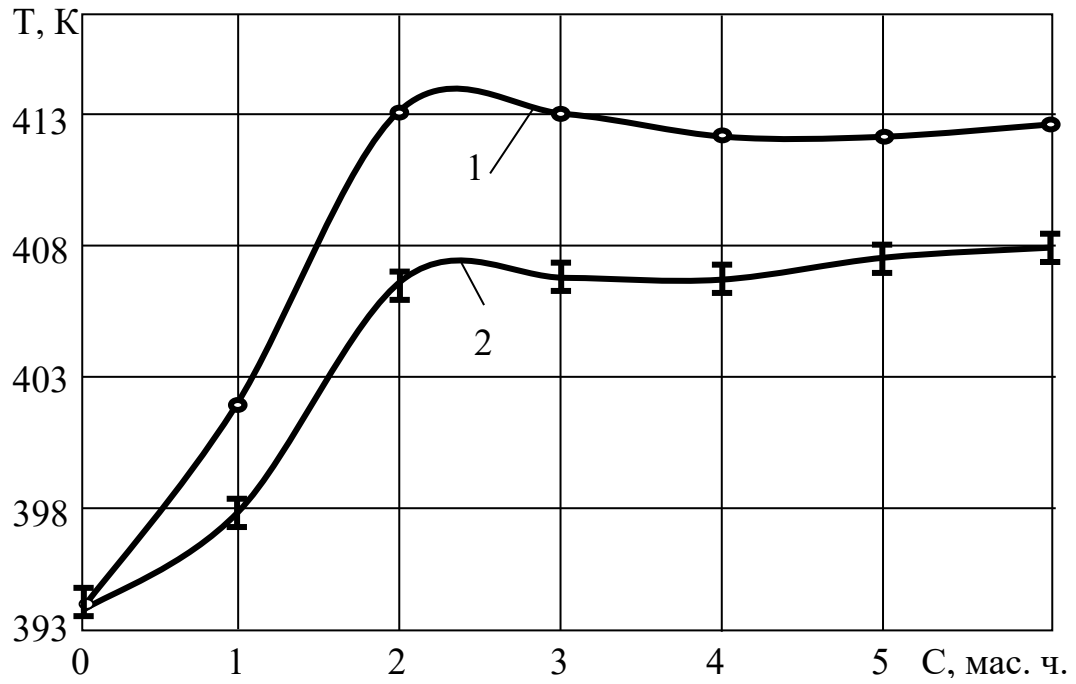


Рис. 4.4. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) від природи і кількості наповнювачів: 1 - γ -амінопропілаеросил; 2 - аеросил.

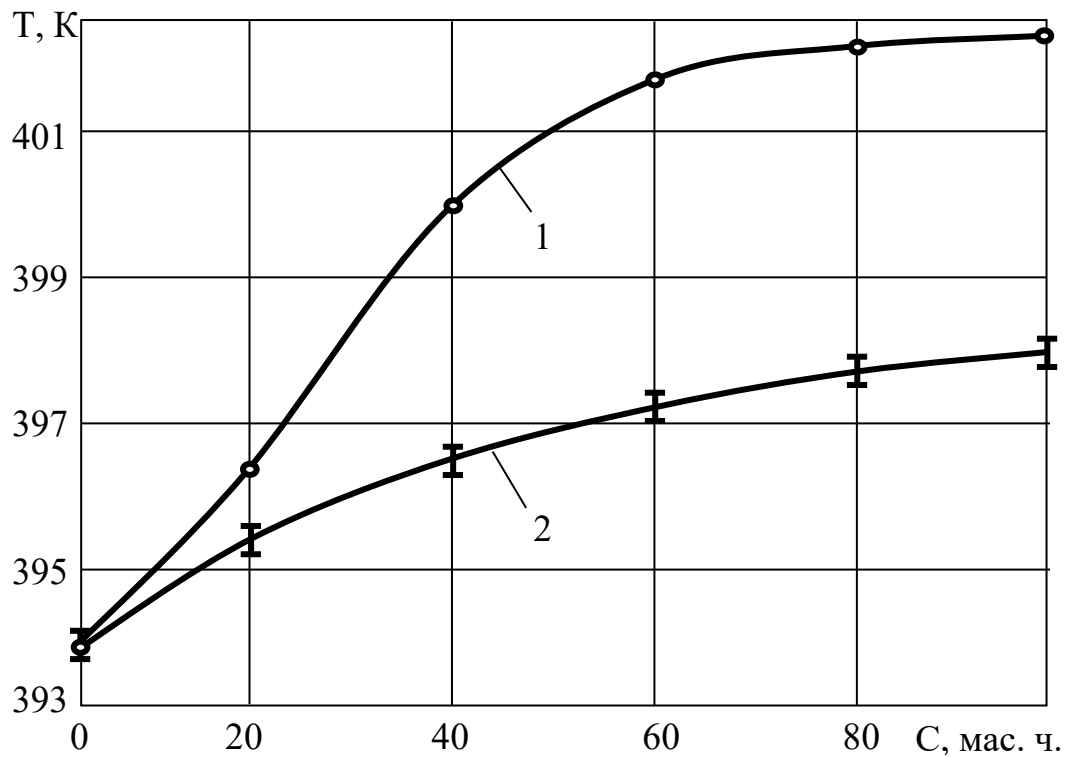


Рис. 4.5. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) від природи і кількості наповнювачів: 1 – Cr_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 .

рухливості більше, ніж при використанні Al_2O_3 та Cr_2O_3 , і тому спостерігається, відповідно, вища T_C . Це можна пояснити тим, що за даними ІЧ - спектроскопії, отриманих раніше, при взаємодії з поверхнею частинок γ -амінопропілаеросилу в утворенні водневих зв'язків бере участь більше число молекул епоксидної смоли, а це сприяє більш інтенсивному обмеженню їх рухливості і підвищенню T_C . Відповідно, теплостійкість полімеркомпозитів залежить як від природи наповнювача, так і від питомої поверхні його частинок.

Встановлено, що присутність активних (γ -амінопропілаеросил та аеросил) та інертних (Al_2O_3 і Cr_2O_3) наповнювачів дозволяє підвищити межі термостабільності композитів на 15-25 К в порівнянні з епоксидною матрицею, причому введення хімічно активних, по відношенню до матриці, наповнювачів дає більш значний ефект підвищення температури термодеструкції наповнених полімерних матеріалів в порівнянні з Al_2O_3 та Cr_2O_3 . Крім того, аналіз приведених даних дозволяє стверджувати, що температура початку втрати маси епоксидних композитів підвищується в присутності наповнювача незалежно від хімічної природи дисперсної твердої фази. Це забезпечується наступними факторами: по-перше – виникненням і зростанням в процесі полімеризації кількості зв'язків між зв'язуючим та розвинутою поверхнею дисперсної сполуки; по-друге – зменшенням молекулярної рухливості в проміжних граничних шарах; по-третє – особливістю структуроутворення в граничних шарах полімеркомпозиційних систем. Відомо, що гетерогенна рівномірно розподілена структура композиту характеризується наявністю додаткового зшивання і великою швидкістю процесу затвердження [132-134]. Отже, введення наповнювачів γ -амінопропілаеросилу та SiO_2 дозволяє сформувати рівномірно армований композит, що дозволяє значно підвищити температуру термодеструкції системи. Агрегація дисперсних частинок при введенні Al_2O_3 призводить до зменшення взаємодії між макромолекулами зв'язуючого і поверхнею наповнювачів, що супроводжується недостатнім затверджуванням полімеру в мезових шарах і невисокою межею термостабільності даних полімеркомпозиційних систем.

Введення наповнювачів сприяє також підвищенню температури початку термодеструкції полімеркомпозитів. Якісна оцінка дериватограм епоксидного вяжучого та наповнених композитів проводилась на основі результатів диференціально-термічного (рис. 4.6, а) та термогравиметричного (рис. 4.6, б) аналізів. Дані цих досліджень дозволяють встановити межі термостабільності епоксидного зв'язуючого та гетерогенних композицій, наповнених частинками Cr_2O_3 , Al_2O_3 , аеросилу і γ -амінопропілаеросилу (табл.4.3). Термогравиметричним аналізом встановлено (рис. 4.6, б), що початку втрати маси епоксидним в'язучим відповідає температура 390 К. Межа термостабільності для полімеркомпозитів, наповнених 30 мас.ч. Al_2O_3 , 30 мас.ч. Cr_2O_3 , 2 мас.ч. аеросилу, 2 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу, становить відповідно 393, 413, 433, і 440 К.

Таблиця 4.3

Диференціально-термічний (ДТА) і термогравиметричний (ДТГ) аналізи полімерних композитів

Композит (мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. матриці)	Температурні інтервали екзоефектів, К	T_{10} , К	T_{20} , К
Матриця	401-483	478	490
Al_2O_3 (30)	408-513	483	498
Cr_2O_3 (30)	413-563	493	510
Аеросил (2)	433-603	507	518
γ -амінопропілаеросил (2)	440-613	520	550

Примітка: T_{10} і T_{20} – температури, які відповідають 10 і 20 % втраті маси композитів

Отже, введення у матрицю аеросилу і γ -амінопропілаеросилу дозволяє сформувати рівномірно структурований композит із великою кількістю штучних структурних зародків, що дозволяє значно підвищити температуру термодеструкції системи.

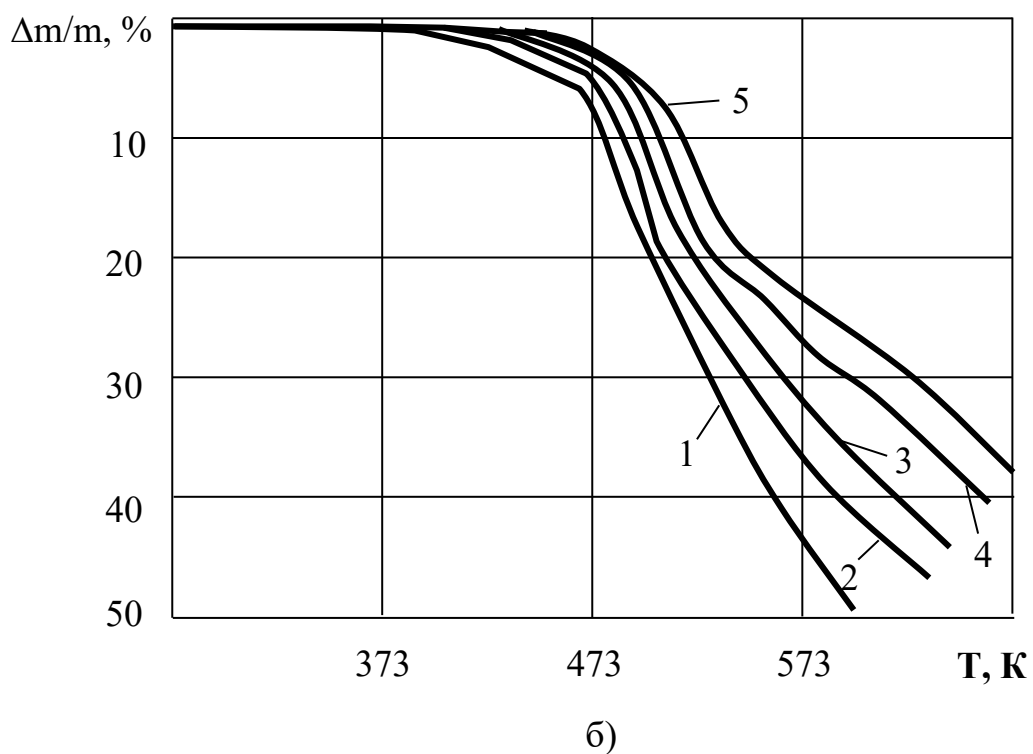
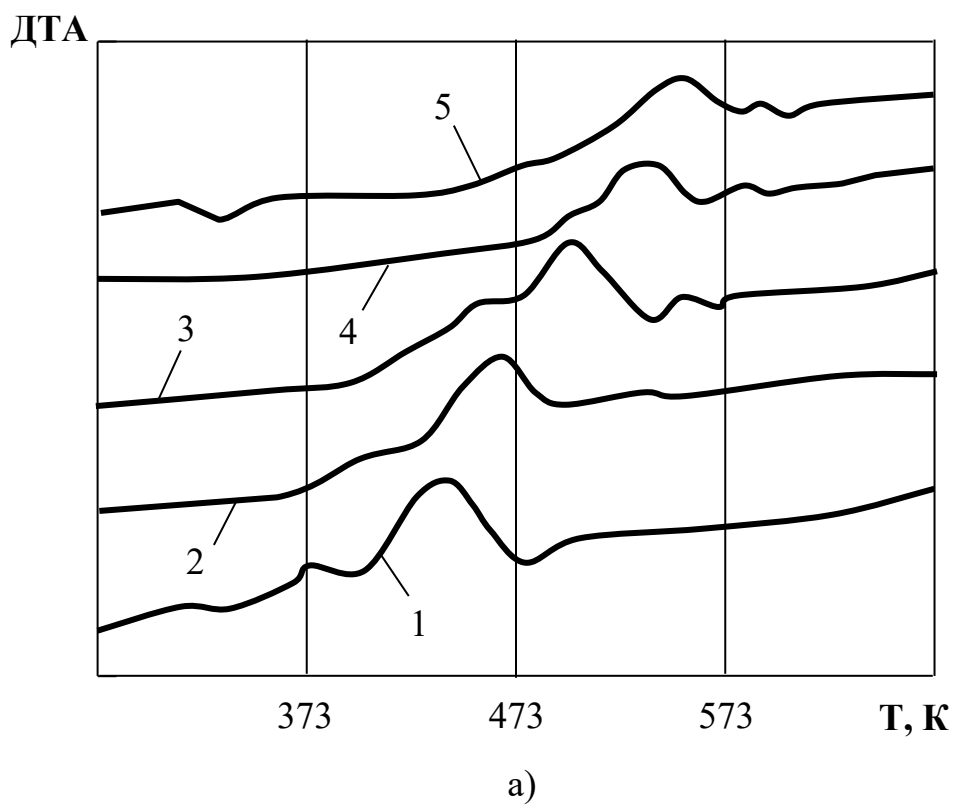


Рис.4.6. Криві диференціально-термічного (а) і термогравиметричного (б) аналізів епоксидного зв'язуючого (1) наповненого: 30 мас.ч. Al_2O_3 (2), 30 мас.ч. Cr_2O_3 (3), 2 мас.ч. аеросилу (4), 2 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу (5)

Теплове розширення, чи теплова деформація пов'язані з несиметричністю теплових коливань атомів, завдяки чому міжатомні відстані з підвищенням температури збільшуються. Теплове розширення відображає сили, які діють між частинками і особливості теплових коливань зв'язаних між собою частинок [132].

Для характеристики теплового розширення твердих тіл використовується ТКЛР - α . По зміні ТКЛР і його температурній залежності можна судити про процеси, що відбуваються у структурі полімерної матриці. З іншої сторони, α характеризує ступінь анізотропії матеріалу, величину термічних напружень і деформацій в елементах конструкцій при зміні температури [133].

Дилатометричні дослідження показують (рис. 4.7, а і б), що при невеликій концентрації дисперсних сполук (до 30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці для оксидів хрому і алюмінію і до 2 мас.ч на 100 мас.ч. матриці для аеросилів) ТКЛР полімерних композитів визначається в основному властивостями полімерного зв'язуючого. Однак, при значному вмісті наповнювачів (30 - 80 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці для оксидів хрому і алюмінію і 2 - 6 мас.ч на 100 мас.ч. матриці для аеросилів), їх вплив на термічне розширення композитів різко зростає. При великих концентраціях наповнювачів (80-100 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці для оксидів хрому і алюмінію і 6-10 мас.ч на 100 мас.ч. матриці для аеросилів) формується композит, який має структуру щільно впакованих полідисперсних частинок, змочених епоксидним зв'язуючим. У такій системі матриця переходить у стан тонких граничних шарів і при нагріванні розширюється аналогічно щільно впакованим частинкам наповнювача.

З рисунку 4.7 видно, що найменшу усадку мають композити, наповнені γ -амінопропілаеросилом, що можна пояснити збільшенням об'єму граничного прошарку в'язуючого внаслідок розвиненої поверхні і значної адсорбційної здатності його частинок. Стан поверхні частинок наповнювача визначає число молекул епоксидного в'язуючого, які утворюють водневі

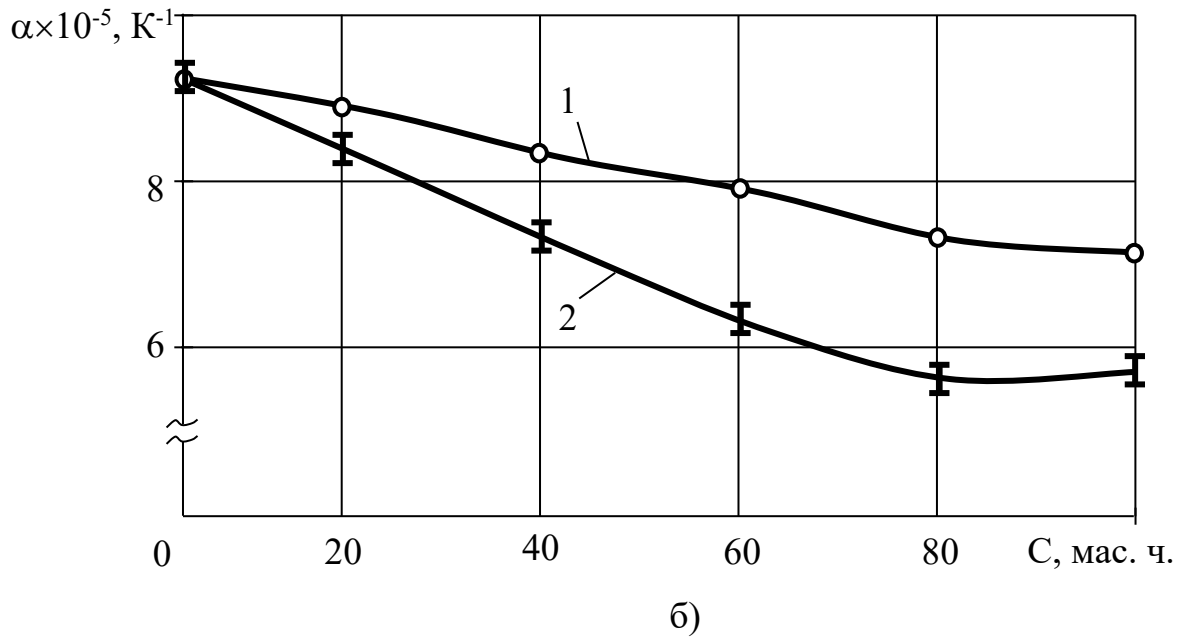
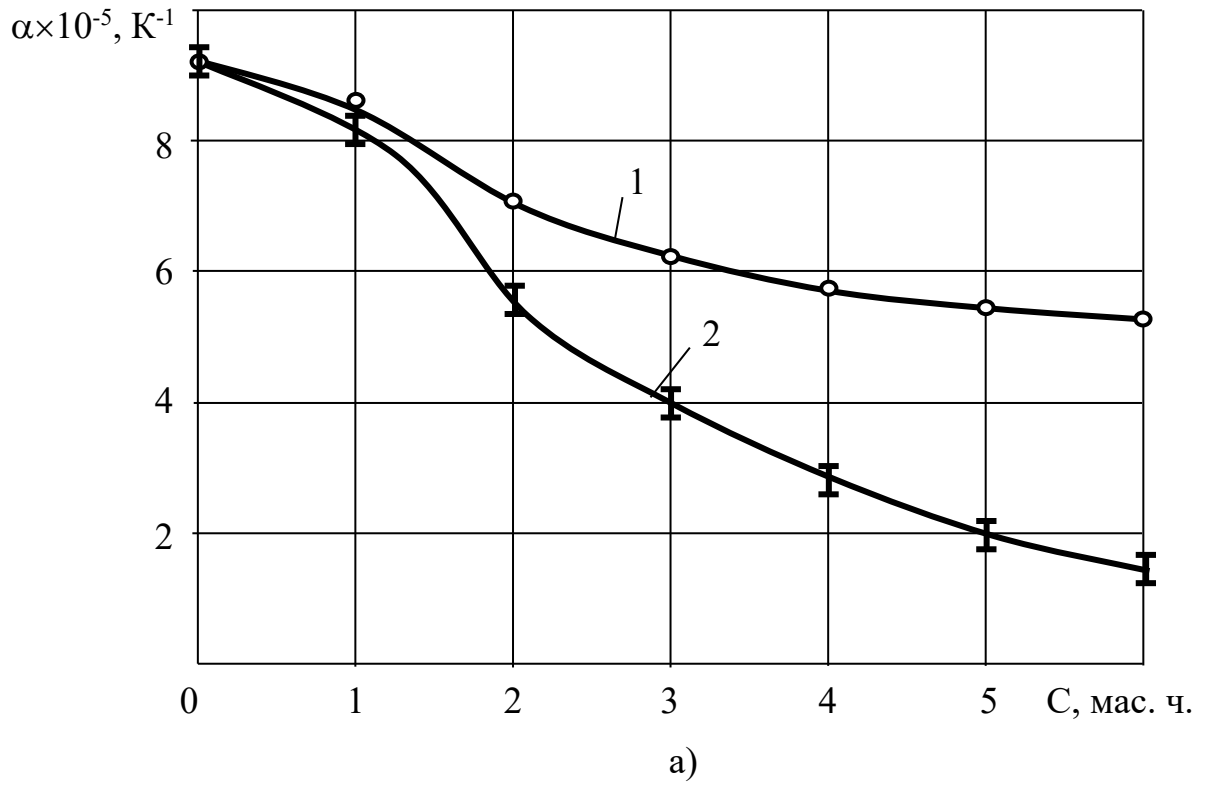


Рис. 4.7. Залежність ТКЛР композитів від природи і кількості наповнювачів:
 а) 1 – аеросил; 2 – γ -амінопропілаеросил.
 б) 1 – Al_2O_3 ; 2 – Cr_2O_3 ;

зв'язки з поверхнею наповнювача. Збільшення об'єму граничного прошарку призводить до зниження рухливості у ньому макромолекул, що підтверджується підвищенням T_c і нелінійною залежністю ТКЛР композитів від ступеня наповнення. Величина відхилення від лінійності залежить від стану, форми й активності наповнювача. Найменше відхилення спостерігається при введенні частинок γ -амінопропілаеросилу, і найбільше – при використанні Al_2O_3 .

Експериментально встановлено, що в процесі підвищення температури, одночасно із збільшенням ТКЛР відбувається релаксація залишкових напружень, внаслідок переорієнтації макромолекул та надмолекулярних утворень біля поверхні дисперсних частинок наповнювача (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Вплив температури на величину внутрішніх напружень і ТКЛР
для різних наповнювачів

Наповнювач	Концентрація наповнювача	Внутрішні напруження, $\sigma_{вн}$, МПа			Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}		
		293-323К	323-353К	353-383К	293-323К	323-353К	353-383К
Al_2O_3	30	4,2	3,4	0,3	8,12	15,34	27,42
Cr_2O_3	30	3,8	1,1	0,5	7,72	12,76	22,15
Аеросил	2	6,2	0,9	0,5	6,92	10,43	12,44
γ -амінопропіл-аеросил	2	5,3	0,7	0,6	5,73	9,16	11,21

На початковій стадії підвищення температури (293-323 К) хімічні зв'язки між окремими глобулярними елементами структури композиту руйнуються, що призводить до зниження внутрішніх напружень і зростання ТКЛР. На наступному етапі підвищення температури (323-353 К), внаслідок релаксації пружних деформації та часткового адгезійного руйнування на границі поділу фаз, спостерігається різке зростання термічного коефіцієнту з

одночасним зменшенням внутрішніх напружень. При підвищенні температури до 383 К, в результаті руйнування раніше утворених структур і локального відшарування полімеру від наповнювача та металевої основи, відбувається часткова релаксація внутрішніх напружень та зростання ТКЛР. Найбільш швидко руйнуються покриття з неоднорідною дефектною структурою, де спостерігається значні внутрішні напруження, наприклад у випадку наповнення матриці Al_2O_3 і Cr_2O_3 . При наповненні зв'язуючого активними частинками (аеросили), надмолекулярні структури полімерної матриці орієнтуються морфологією поверхні наповнювачів, що сприяє оптимальному проходженню теплових релаксаційних процесів по всій товщині композиту.

Релаксаційні властивості при тепловому розширенні проявляються також при термоциклюванні композиційного матеріалу, внаслідок чого з'являються петлі гістерезису (рис. 4.8). Внаслідок того, що епоксидний композит проявляє в'язкопружні властивості, на кривих залежності відносного видовження матеріалу від температури спостерігали петлі гістерезису. Отже, встановлено існування в системі невідрелаксованих внутрішніх напружень, що добре узгоджується з даними авторів [135].

При зміні довжини зразків композитів під час нагрівання часто спостерігається аномальний хід залежності $\varepsilon=f(T)$ в області переходу із в'язкотекучого в склоподібний стан – пологої зони АВ на дилатометричних кривих (рис. 4.8). Крім того встановлено, що нагрівання вище температури склування (T_C) призводить до зникнення аномальних змін довжини зразків композитів. Встановлено, що причина цього явища полягає у виникненні адгезійного з'єднання зразка із стінками форми при формуванні композиту. Внаслідок затвердження відбувається усадка і зменшення довжини зразка, однак різниця між ТКЛР композиту і форми призводить до формування напруженого стану поверхневих шарів зразка [136]. Утворенні при цьому напруження зберігаються і релаксують під час повторного нагрівання до температури вище T_C .

Гістерезисна залежність $\varepsilon=f(T)$ показує повільний процес релаксації внутрішніх напружень макромолекул, що забезпечує досягнення рівноважної структури композиту. Перетин кривих нагрівання і охолодження – точка С

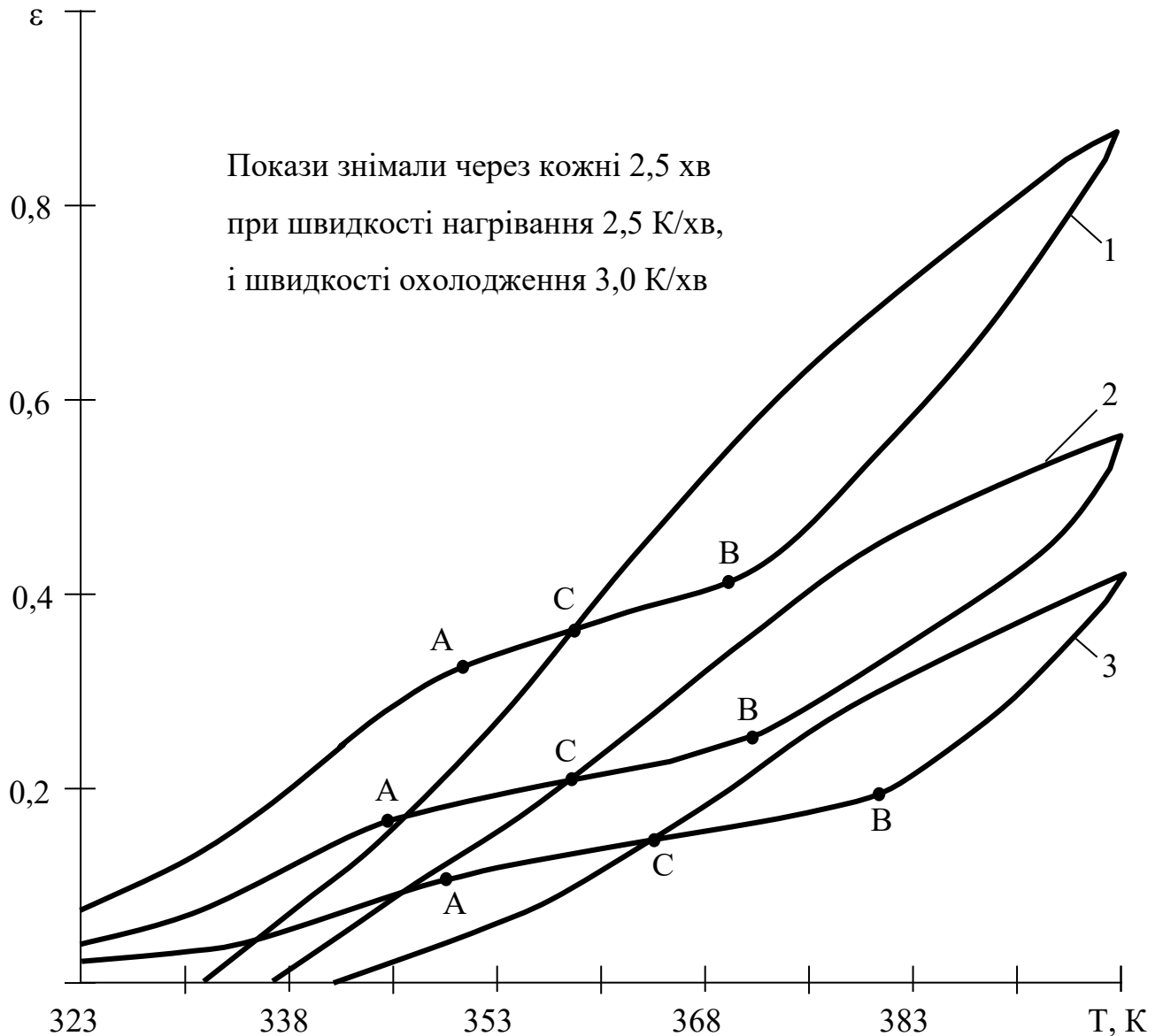


Рис. 4.8. Дилатометричні криві полімеркомпозитів наповнених γ -амінопропілаеросилом (мас. ч.) 100 мас.ч. зв'язуючого: 1 - 1; 2 - 3; 3 - 5.

лежить у зоні склування АВ і відповідає T_C . Дослідженнями встановлено, що при зростанні концентрації наповнювача температура склування зразків зростає (рис. 4.8). З точки зору сучасних поглядів на фізикохімію полімерів [137-139] уведення в композицію значної кількості дисперсних активних

частинок зумовлює формування матеріалу з більш жорсткою структурою. В процесі підвищення температури за межі T_c відбувається руйнування фізичних вузлів між макромолекулами зв'язуючого, внаслідок чого збільшується рухливість ланок і гнучкість ланцюгів макромолекул.

Згідно робіт Сперлінга зруйновані зв'язки між поперечними ланками ланцюгів макромолекул відновлюються при охолодженні за рахунок утворення нових фізичних вузлів з каталітично-активними центрами на поверхні дисперсних наповнювачів. Отже – зростає степінь зшивання полімерного зв'язуючого [140].

Проведено дослідження по визначенню коефіцієнта теплопровідності (λ) при нагріванні сформованих полімеркомпозитів. Показано (рис. 4.9, 4.10), що введення в епоксидну матрицю незначної кількості хімічно-активних, по відношенню до матриці, наповнювачів (1 мас. ч. аеросилу та 1 мас. ч. γ -амінопропілаеросилу на 100 мас.ч) призводить до значного збільшення λ , за рахунок міцного зв'язку, який утворюється шляхом протікання хімічної і хемосорбційної взаємодії між макромолекулами зв'язуючого і поверхнею аеросилу [128]. Уведення великої кількості аеросилу в епоксидну матрицю призводить до зниження теплопровідності матеріалу, що пов'язано із зростанням протяжності межі поділу і послабленням взаємодії ОН-груп між наповнювачем і зв'язуючим.

Введення у зв'язуюче невеликої концентрації Al_2O_3 (до 30 мас.ч.) мало змінює коефіцієнт теплопровідності композиту в порівнянні із теплопровідністю ненаповненого зв'язуючого (рис. 4.11). Для композитів із вмістом Al_2O_3 в матриці більше 30 мас.ч. характерне збільшення теплопровідності в порівнянні з ненаповненим зв'язуючим. Це, головним чином, пов'язано із впливом теплопровідності самого наповнювача на теплопровідність матеріалу в цілому. В таких композитах відсутній зв'язок між матрицею і наповнювачем.

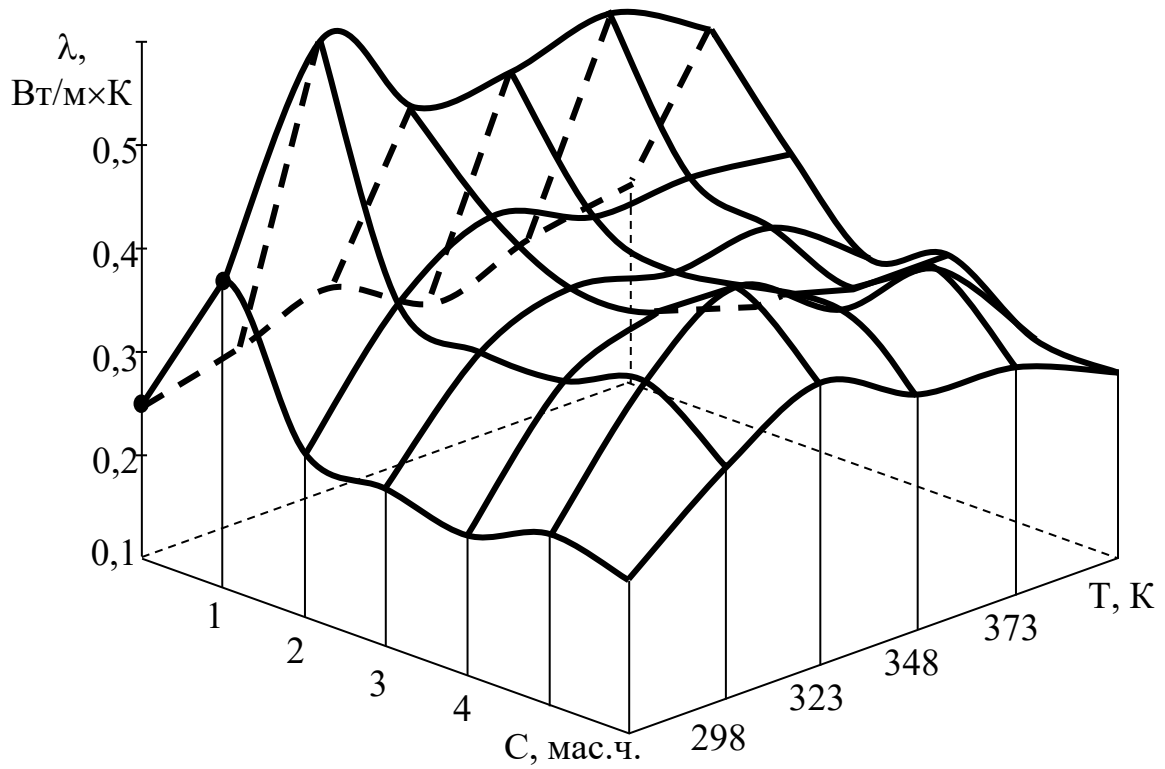


Рис. 4.9. Температурна залежність зміни коефіцієнту теплопровідності для композиту, наповненого аеросилом

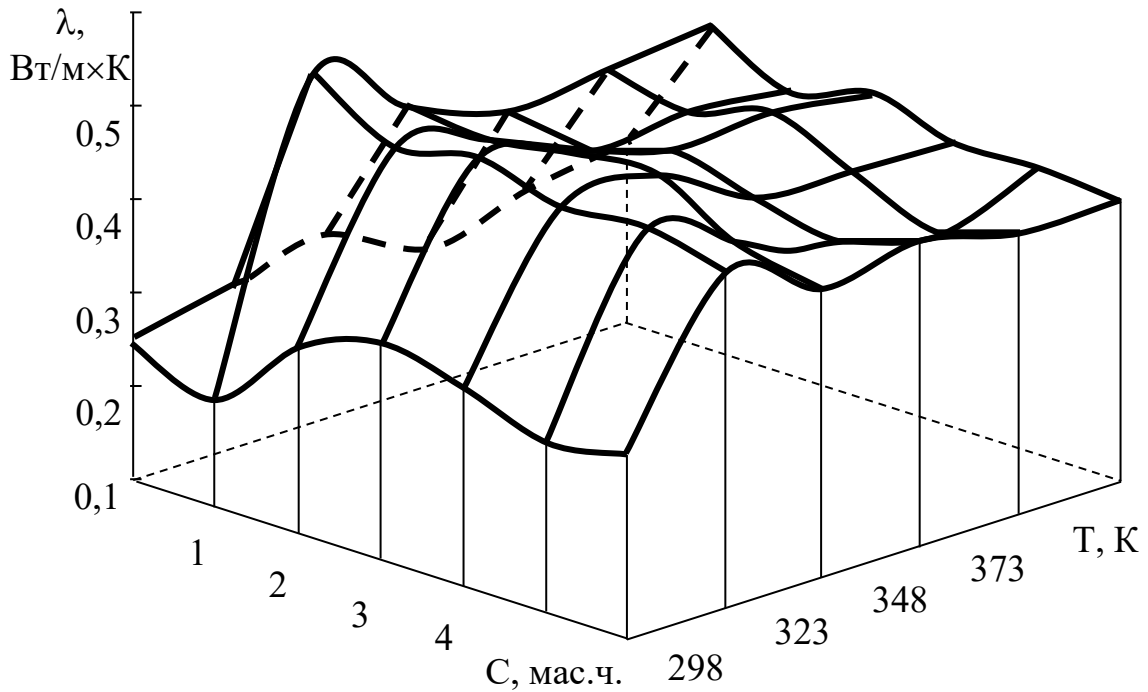


Рис. 4.10. Температурна залежність зміни коефіцієнту теплопровідності для композиту, наповненого γ -амінопропілаеросилом

Показано, що для композиту наповненого оксидом хрому (рис.4.12), характерний прояв механізмів, властивих як хімічно активним наповнювачам (γ -амінопропілаеросил і аеросил), так і неактивним (оксид алюмінію). Тому для цього наповнювача значення коефіцієнту теплопровідності визначається конкуруючим внеском описаних вище механізмів його зміни. Утворення фізичних вузлів між матрицею і активними центрами на поверхні частинок наповнювача призводить в одному випадку до збільшення λ композиту при низьких температурах через утворення додаткових водневих зв'язків на межі поділу фаз, а в іншому – до її зниження через зростання дефектності граничного прошарку і збільшення термічного опору при зростанні температури за рахунок руйнування фізичних вузлів. В той же час, збільшення вмісту наповнювача збільшує теплопровідність матриці в основному за рахунок теплопровідності наповнювача.

Також було досліджено теплофізичні характеристики наповнених епоксидних композитів, армованих базальтовими та скловолокнами (табл.4.5). Як видно із результатів табл. 4.5 ПКМ, армовані базальтовим волокном, мають кращі показники коефіцієнта теплопровідності при зміні температурного поля в порівнянні із ПКМ, наповненими скловолокном. Результати виконаних нами досліджень підтвердили, що базальтове волокно підвищує щільність зшивання зв'язуючого, поліпшуючи теплофізичні властивості.

Отже, теплофізичні властивості ПКМ залежать як від природи і кількості наповнювача, так і від питомої поверхні частинок, а поліпшення цих характеристик досягають за рахунок введення хімічно-активних, по відношенню до матриці, наповнювачів які утворюють міцний зв'язок між макромолекулами зв'язуючого і поверхнею наповнювача, шляхом протікання хімічної і хемосорбційної взаємодії.

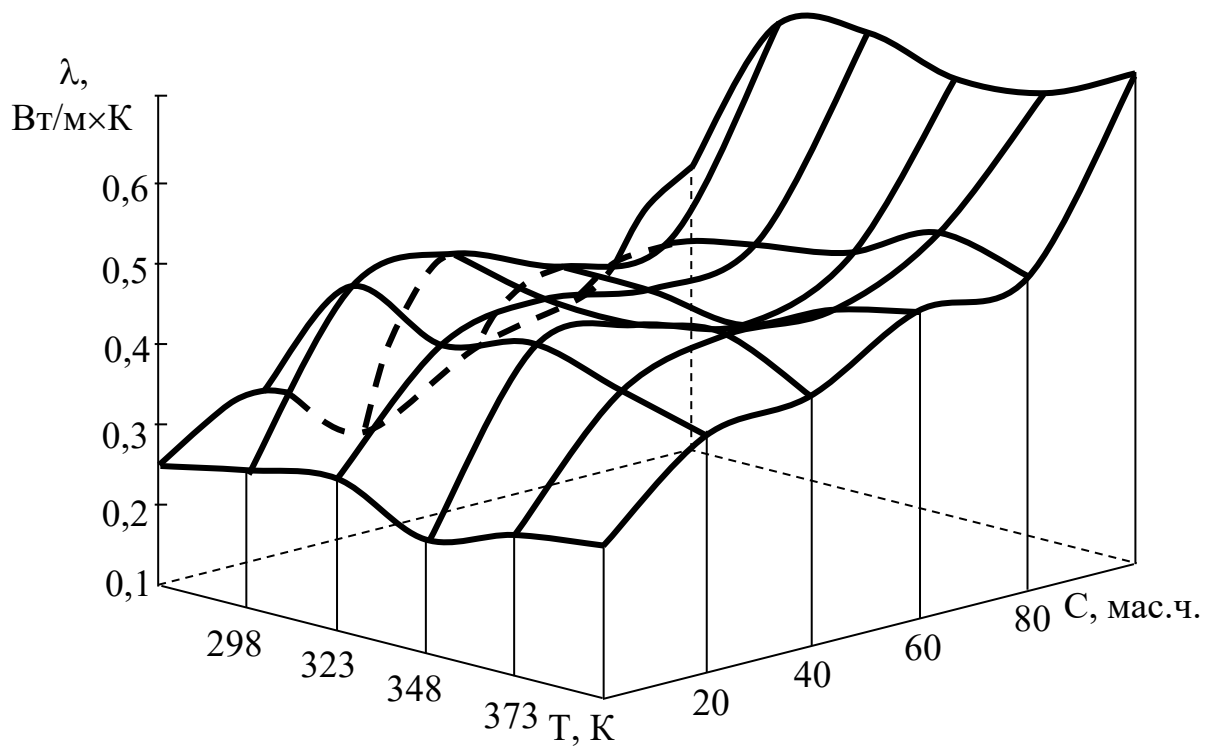


Рис. 4.11. Температурна залежність зміни коефіцієнту теплопровідності для композиту, наповненого оксидом алюмінію

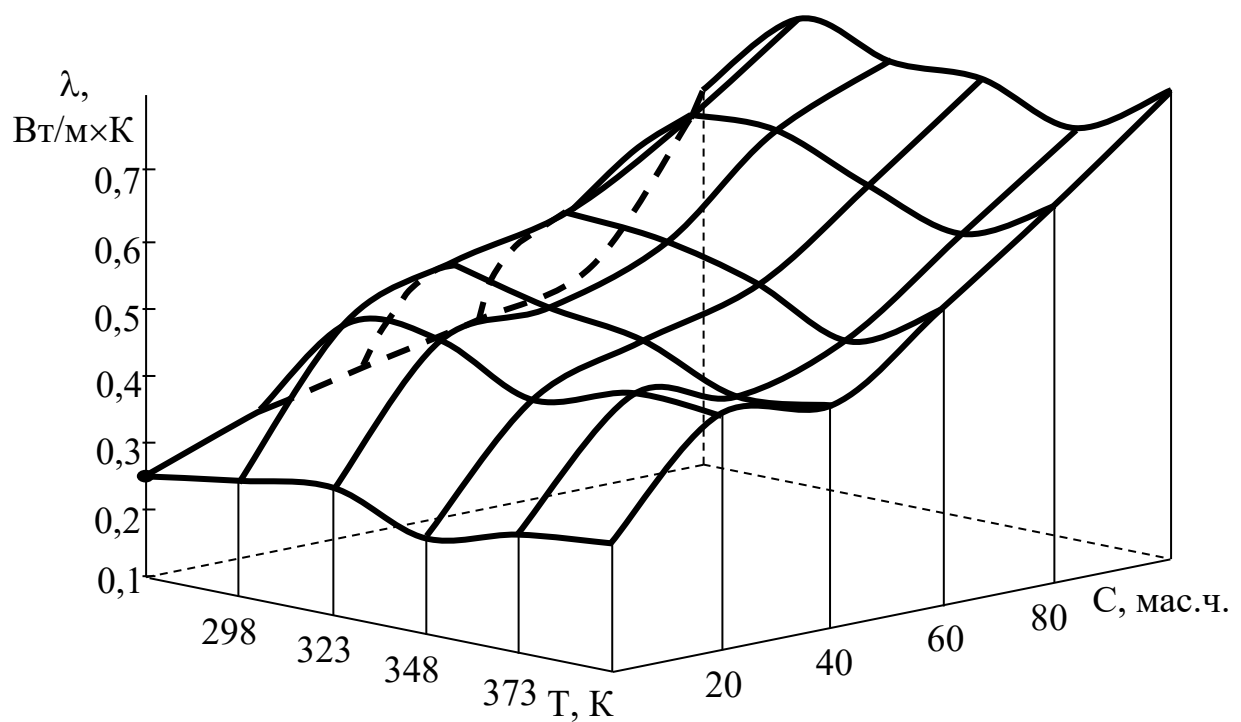


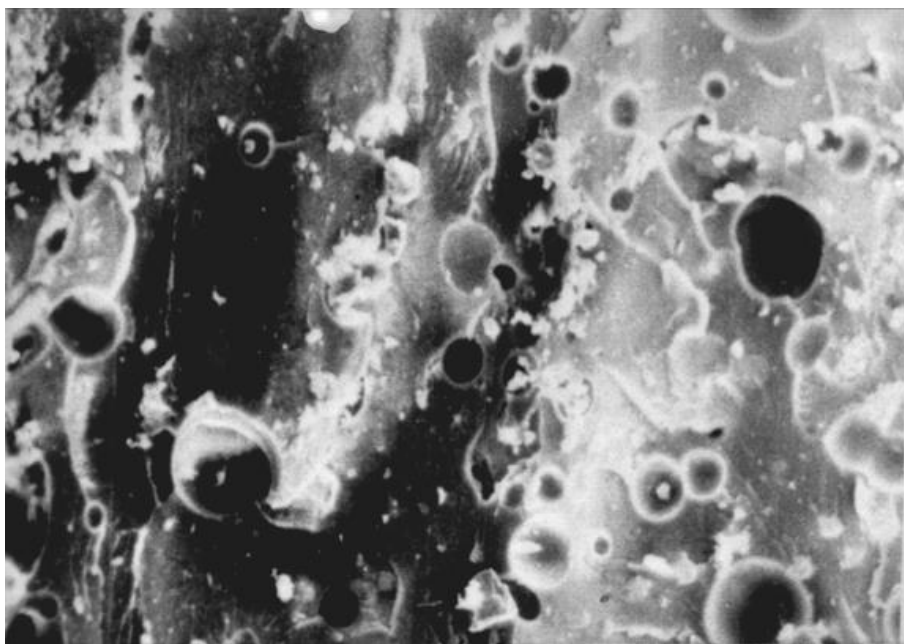
Рис. 4.12. Температурна залежність зміни коефіцієнту теплопровідності для композиту, наповненого оксидом хрому

Коефіцієнти теплопровідності наповнених епоксидних полімерів,
армованих базальто- та скловолокном

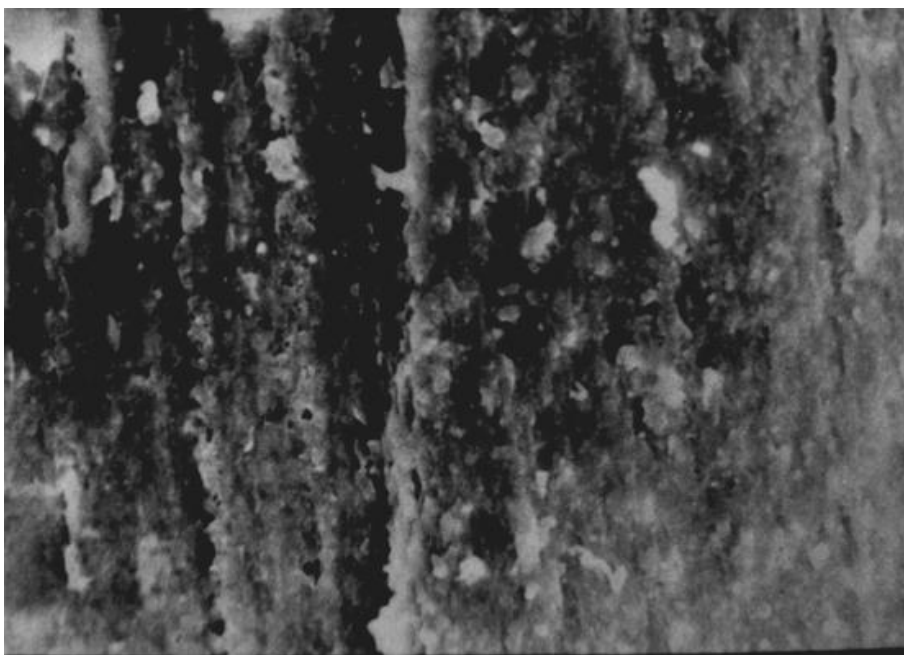
Наповнювач	Концент- рація, мас.ч.	Армуючий волокнистий наповнювач	Коефіцієнт теплопровідності композиту, Вт/м×К				
			298К	323К	348К	373К	398К
аеросил	2	скловолокно	0,48	0,44	0,42	0,41	0,46
		базальтове волокно	0,52	0,49	0,45	0,46	0,51
	6	скловолокно	0,34	0,31	0,29	0,32	0,30
		базальтове волокно	0,36	0,34	0,32	0,34	0,33
	12	скловолокно	0,28	0,26	0,24	0,25	0,27
		базальтове волокно	0,31	0,25	0,29	0,28	0,31
γ-амінопро- пілаеросил	2	скловолокно	0,52	0,51	0,48	0,50	0,51
		базальтове волокно	0,56	0,52	0,50	0,52	0,53
	6	скловолокно	0,41	0,36	0,35	0,40	0,38
		базальтове волокно	0,44	0,41	0,38	0,42	0,44
	12	скловолокно	0,29	0,26	0,25	0,29	0,31
		базальтове волокно	0,34	0,28	0,26	0,31	0,32
Cr ₂ O ₃	30	скловолокно	0,31	0,29	0,28	0,26	0,30
		базальтове волокно	0,35	0,31	0,29	0,29	0,33
	50	скловолокно	0,42	0,38	0,37	0,36	0,39
		базальтове волокно	0,48	0,43	0,40	0,41	0,42
	100	скловолокно	0,68	0,61	0,59	0,57	0,59
		базальтове волокно	0,72	0,69	0,65	0,64	0,63
Al ₂ O ₃	30	скловолокно	0,38	0,37	0,38	0,36	0,35
		базальтове волокно	0,40	0,40	0,40	0,41	0,38
	50	скловолокно	0,51	0,48	0,46	0,47	0,52
		базальтове волокно	0,54	0,53	0,50	0,51	0,54
	100	скловолокно	0,62	0,60	0,57	0,58	0,60
		базальтове волокно	0,66	0,63	0,60	0,61	0,63

4.3. Дослідження впливу ультразвуку на властивості наповнених полімеркомпозиційних покриттів

Серед різноманітних методів регулювання структури полімеркомпозиційних покриттів для поліпшення фізико-механічних характеристик поряд із наповненням матриці мінеральними наповнювачами, використовують також попередню обробку гетерогенних композицій магнітним, ультразвуковим, електричним, вібраційним полями. Наявність у матеріалі полідисперсних наповнювачів створює умови для отримання композитів з оптимальною когезійною міцністю і високими показниками фізико-механічних властивостей. Найбільш перспективним етапом для подальшої розробки ПКМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками є використання ультразвукової обробки з одночасним наповненням епоксидної основи активними стосовно полімерної матриці добавками. При цьому, обробка зовнішнім ультразвуковим (УЗ) полем в процесі формування покриттів підвищує характеристики композитів за рахунок зміни надмолекулярної структури полімеру і кращого змочування частинок наповнювача матрицею. У зв'язку з цим в роботі досліджено вплив тривалості обробки ультразвуком при амплітуді коливань 15-20 мкм та частоті коливань магнітострикційного вібратора 22 кГц, на фізико-механічні та теплофізичні властивості полімеркомпозитів. З точки зору фізико-механічних характеристик це забезпечує утворення резонансних коливань внаслідок накладання поздовжніх та поперечних електромагнітних хвиль у стрикційному перетворювачі. Припускали, що даний ефект зумовлює збільшення площі поверхні наповнювача, яка контактує з епоксидним зв'язуючим, внаслідок видалення з поверхні під впливом кавітаційних ефектів газових мікроутворень, адсорбованих речовин і забруднень. Встановлено (рис. 4.13), що газові включення під дією ультразвукового поля видаляються не тільки з поверхні наповнювача, але й з композиту в цілому.



а)



б)

Рис. 4.13. Загальний вигляд захисних покриттів
до (а) і після (б) ультразвукової обробки.

При дослідженні впливу УЗ поля на властивості наповнених полімеркомпозитних матеріалів встановлено додаткове підвищення міцносних характеристик епоксидних композитів незалежно від хімічної природи наповнювача (табл. 4.6). Залежність даних характеристик від тривалості обробки немонотонна, і максимум спостерігається в композиціях після УЗ обробки протягом 3-4 хв. Підвищення зазначених показників на 6-15% пояснюється поліпшенням когезійних характеристик композицій внаслідок інтенсивного перемішування окремих компонентів, що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі композиту. Збільшення концентрації дисперсних наповнювачів Al_2O_3 , Cr_2O_3 до 80-100 мас.ч., аеросилу і γ -амінопропілаеросилу до 5-6 мас.ч. призводить до зниження фізико-механічних характеристик наповнених матеріалів, що зумовлено зростанням в'язкості систем і зменшенням площі змочування мінеральних частинок. Часткове змочування поверхні наповнювача при дії зовнішнього навантаження призводить до викришування частинок з матриці з зародженням та подальшим розвитком тріщини.

Отримані результати можна пояснити тим, що під дією ультразвуку відбувається підвищення температури у полімерній матриці, внаслідок чого знижується в'язкість композицій. Це сприяє кращій змочуваності наповнювача, формуванню навколо його поверхні адсорбційного шару з підвищеними фізико-механічними характеристиками, що є причиною підвищення когезійної міцності системи. Під впливом ультразвуку в епоксидній смолі відбувається подрібнення надмолекулярних утворень, внаслідок чого відбувається розгортання окремих глобул та більш ефективно впакування макромолекул у поверхневих прошарках. Це також зумовлює зростання міцності та зниження внутрішніх напружень у ПКМ (рис. 4.14).

Експериментально встановлено, що формування композиції під впливом УЗ поля забезпечує збільшення поверхні контакту наповнювача з полімером, інтенсивне диспергування компонентів, внаслідок чого вдалось додатково підвищити фізико-механічні характеристики композиту.

Вплив ультразвукової обробки композицій на фізико-механічні
властивості наповнених матеріалів

Наповнювач	Концентрація наповнювача, мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язуючого	Руйнівне напруження при згинанні, σ_{zt} , МПа	Руйнівне напруження при стисканні, σ_{st} , МПа	Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	Ударна в'язкість, α ,
Матриця	0	53,42	198	2,05	11,35
Al_2O_3 (100 мкм)	20	58,35	296	2,34	13,34
	40	61,82	266	2,46	13,92
	60	60,14	258	2,42	13,46
	80	58,80	240	2,35	13,34
	100	57,90	237	2,30	13,23
Al_2O_3 (30 мкм)	20	62,94	266	2,36	13,57
	40	67,98	287	2,49	15,41
	60	63,95	280	2,51	15,07
	80	61,49	255	2,33	14,03
	100	60,14	242	2,30	13,46
Cr_2O_3 (30 мкм)	20	63,95	319	2,38	14,15
	40	71,46	359	2,59	16,33
	60	65,74	345	2,51	14,84
	80	65,41	323	2,46	14,15
	100	62,27	312	2,37	12,54
Аеросил	1	87,47	398	2,64	16,05
	2	92,18	385	3,20	17,86
	3	87,14	364	3,06	16,93
	4	82,21	347	2,60	14,97
	5	76,38	319	2,33	14,62
	6	69,89	299	2,45	12,68
γ -амінопропілаеросилом	1	87,81	411	3,07	19,92
	2	100,35	420	3,69	20,34
	3	93,18	382	3,55	18,56
	4	75,38	344	3,09	17,50
	5	72,46	314	2,87	16,30
	6	70,04	307	2,75	15,17

Отже, ультразвукова обробка епоксидної композиції протягом 3-4 хвилин при амплітуді коливань наконечника 15-20 мкм сприяє підвищенню і фізико-механічних теплофізичних властивостей полімеркомпозитів для

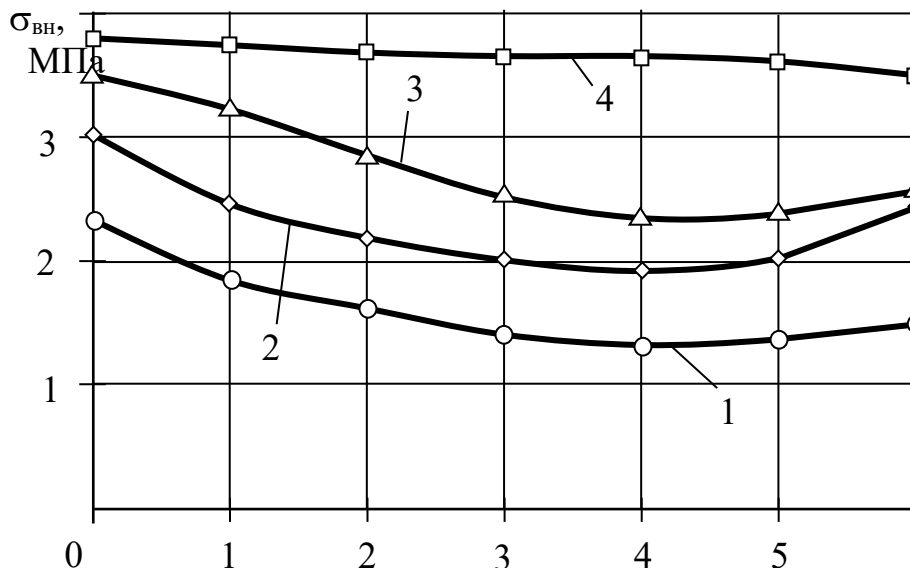


Рис. 4. 14. Залежність внутрішніх напружень епоксидних покриттів від тривалості УЗ обробки: 1 - γ -амінопропілаеросил; 2 – аеросил; 3 - Al_2O_3 ; 4 – Cr_2O_3

зносостійких покриттів за рахунок зміни структури епоксидного в'язучого, інтенсивного диспергування компонентів, механічних процесів на межі поділу “полімер-наповнювач”.

4.4. Реологічні властивості наповнених епоксидних композитів

Реологічні властивості наповнених полімерних композицій визначаються: хімічною будовою макромолекул, міжмолекулярною взаємодією, фізико-хімічними характеристиками та концентрацією дисперсних наповнювачів.

Дисперснонаповнені системи неможливо охарактеризувати тільки динамічною в'язкістю, так як вони не підлягають закону Ньютона, і в процесі текучості на похилій площині відбувається деформація лінійних макромолекул олігомеру та руйнування структури композиції. Тому при

вивченні реологічних властивостей полімерних гетерогенних систем в якості одиниці вимірювання прийнята умовна вязкість, що характеризується градієнтом швидкості деформації і руйнування структури наповнених композицій в залежності від природи матеріалу наповнювача та його концентрації.

В результаті проведених досліджень впливу дисперсних наповнювачів на реологічні властивості гетерогенних систем встановлено (рис. 4.15, 4.16), що композиції, які містять γ -амінопропілаеросил і аеросил, мають значну умовну в'язкість внаслідок агрегації структурних елементів та взаємодії частинок наповнювача з полімерною матрицею (рис. 4.15). Показано, що при концентрації даних наповнювачів 2-4 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці, спостерігається 65-80% умовна в'язкість композицій, і при збільшенні концентрації наповнювачів в'язкість систем підвищується, внаслідок зростання кількості елементарних контактів між дисперсними частинками. Встановлено, що найбільш текучою є композиція, наповнена оксидом алюмінію (рис. 4.16), яка при значних концентраціях наповнювача (100 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) відповідає умовній в'язкості 55 %.

Дослідженнями встановлено, що характерною особливістю наповнених полімерних композицій є перебудова фазової структури при деформаційному русі на похилій площині. Під час зсуву полімерної композиції частинки дисперсної фази мігрують у поперечному перерізі потоку в область менших градієнтів швидкості. В результаті спостерігається концентрування частинок дисперсної фази в центрі потоку, що є причиною зміни профілю швидкостей в перерізі. Виникає “пробкова течія”, коли центральна частина потоку майже не піддається зсуву, на відміну від країв – система зводить до мінімуму затрати енергії на деформацію [141].

Як показали проведені дослідження, при введенні в полімерну матрицю порошків неорганічних сполук відбувається їх седиментація. Осідання наповнювачів внаслідок їхньої незначної седиментаційної стійкості негативно впливає на формування однорідних композитів. Попередити перерозподіл

частинок наповнювача в результаті їх седиментації можна за рахунок збільшення в'язкості середовища або шляхом утворення в композиції просторових структур. Відомо, що основна умова седиментаційної стійкості – висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази у броунівському русі [142, 143]. Для досягнення рівномірного розподілу частинок створювали бідисперсні композиції, в які вводили дрібнодисперсний наповнювач γ -амінопропілаеросил (дисперсністю 2-10 мкм) чи аеросил (2-10 мкм), яким заповнювали проміжки каркасу, утвореного більш великими частинками Al_2O_3 (63 мкм), Cr_2O_3 (30 мкм). Встановлено, що для забезпечення необхідних тиксотропних властивостей в композицію, яка містить 40-60 мас.ч. вискодисперсного наповнювача (Al_2O_3 , Cr_2O_3), необхідно ввести 2-4 мас.ч. дрібнодисперсної добавки на 100 мас.ч. матриці (рис. 4.17).

Зближення частинок в композиції і можливість їх агрегації визначається дією різноманітних за своєю природою сил: інерційних, гравітаційних, молекулярних, іонноелектростатичних та гідродинамічних. Вплив сил на седиментаційну стійкість системи залежить від кількості та дисперсності частинок твердої фази наповнювача. Відомо, що при відносно великих відстанях (30-50 мкм) між компонентами дисперсної фази зближення частинок відбувається за рахунок інерційних, гравітаційних, гідродинамічних сил, при зменшенні відстані – починають проявлятися молекулярні сили взаємодії [144]. Рух частинок дрібнозернистого наповнювача дисперсністю 10-20 мкм в бідисперсній системі визначається в основному дією інерційних сил, які виникають на початку викривлення ліній потоку рідини, що обтікає поверхню дисперсних частинок Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Згідно роботи [144], при відстані рівній 10-20 мкм, седиментації починає перешкоджати гідродинамічна взаємодія, зумовлена в'язким опором шарів рідини. Однак, при таких відстанях частинки можуть зближатися завдяки дії гідродинамічної сили, яка не може забезпечити безпосередній контакт між седиментаційними компонентами внаслідок зростаючого опору прошарків дисперсної фази.

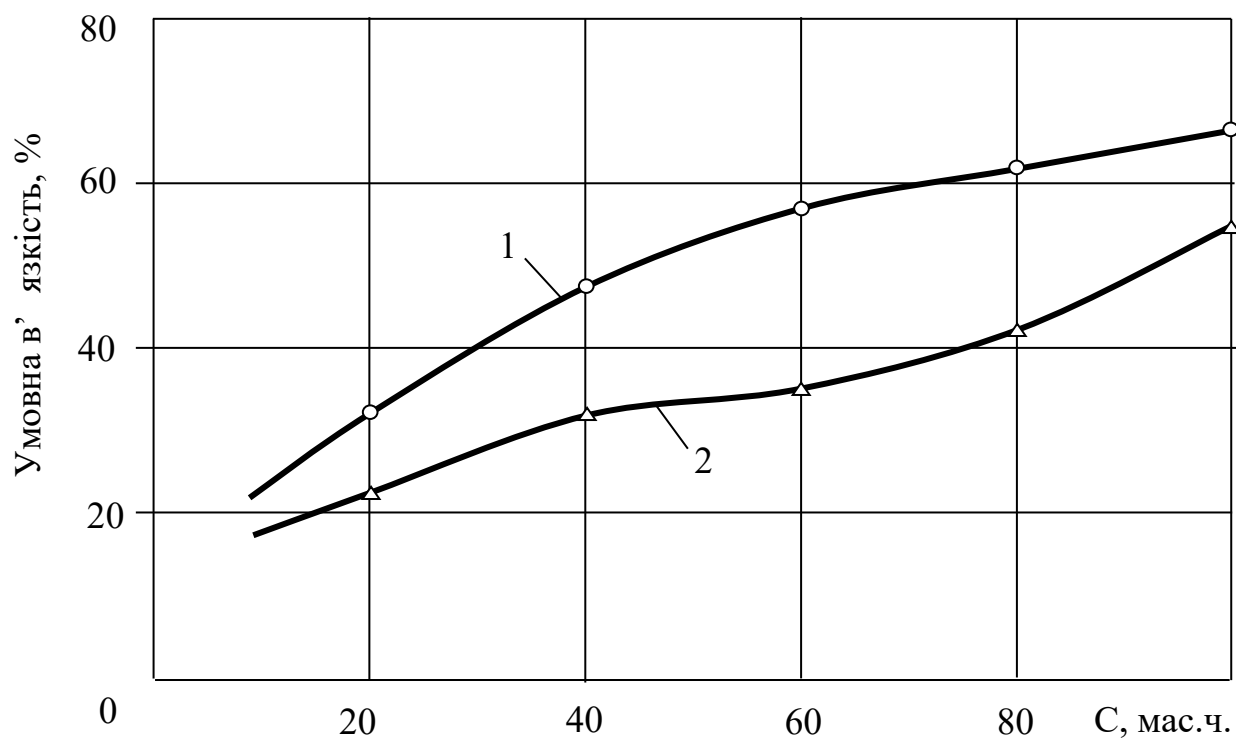


Рис. 4.15. Залежність умовної в'язкості композиції від природи і концентрації наповнювачів: 1 – Cr₂O₃; 2 – Al₂O₃

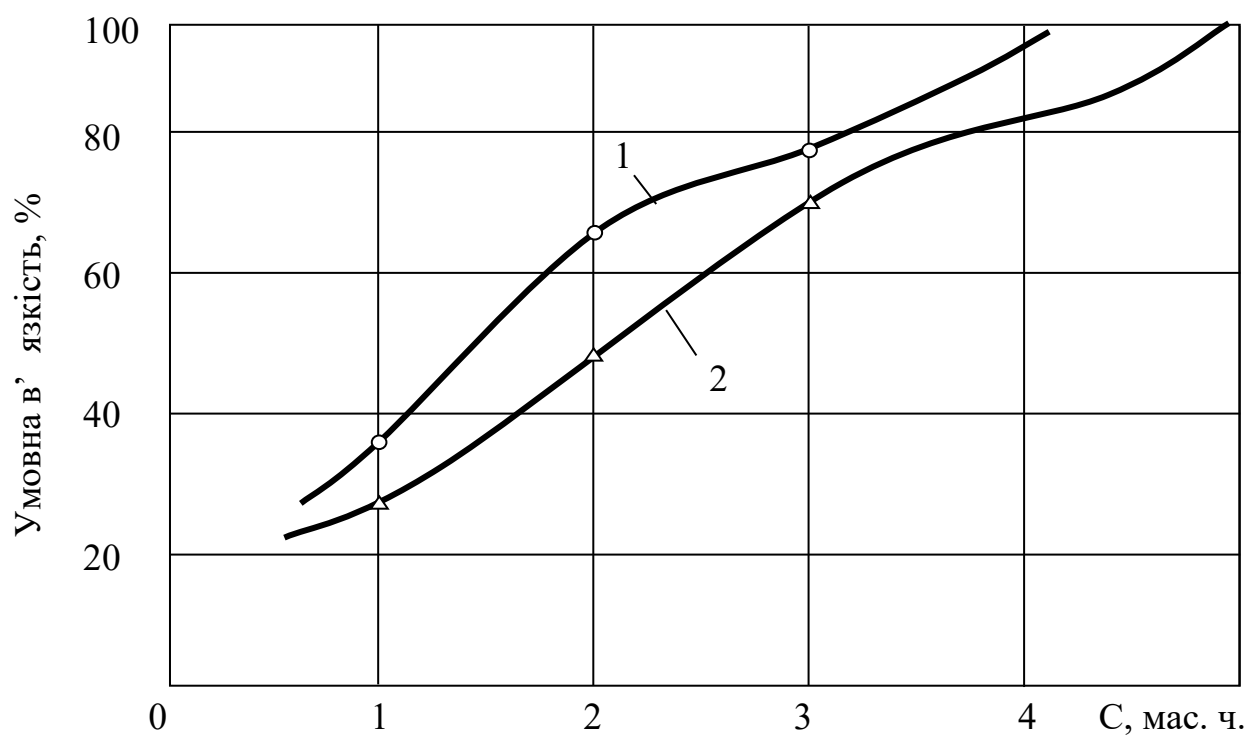


Рис. 4.16. Залежність умовної в'язкості композиції від природи і концентрації наповнювачів: 1 - γ-амінопропілаеросил; 2 - аеросил.

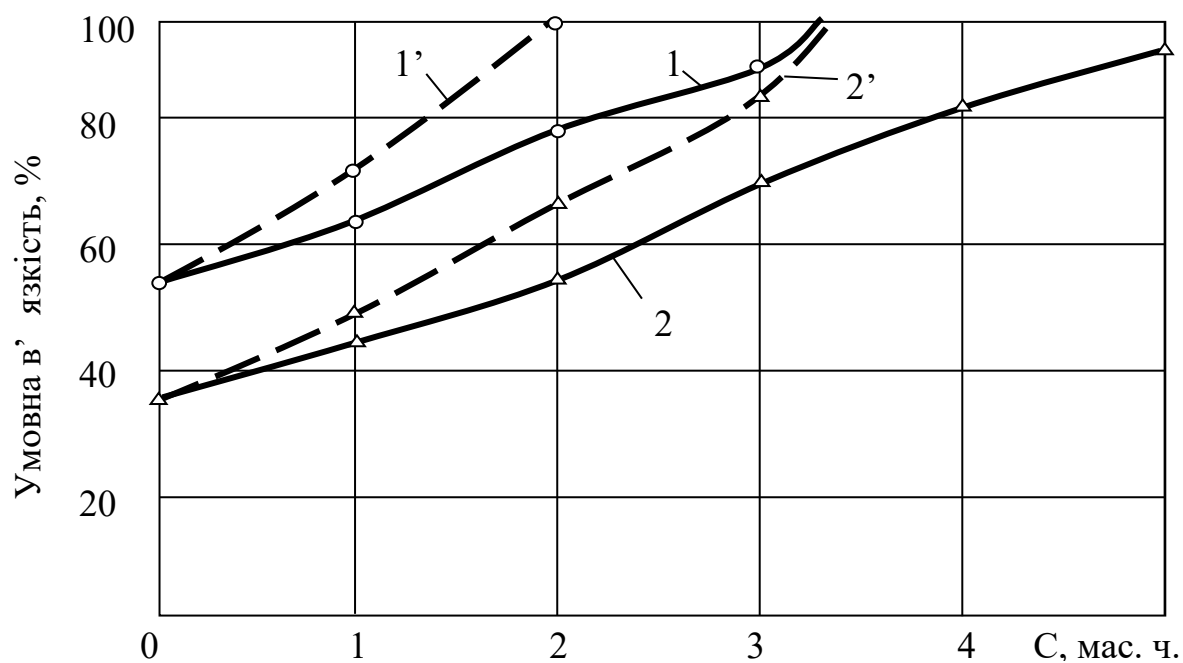


Рис. 4.17. Залежність умовної в'язкості композиції від кількості додатково введеного дрібнодисперсного наповнювача γ -амінопропілаеросилу (1, 2) і аеросилу (1', 2'): 1 - Cr₂O₃; 2 - Al₂O₃

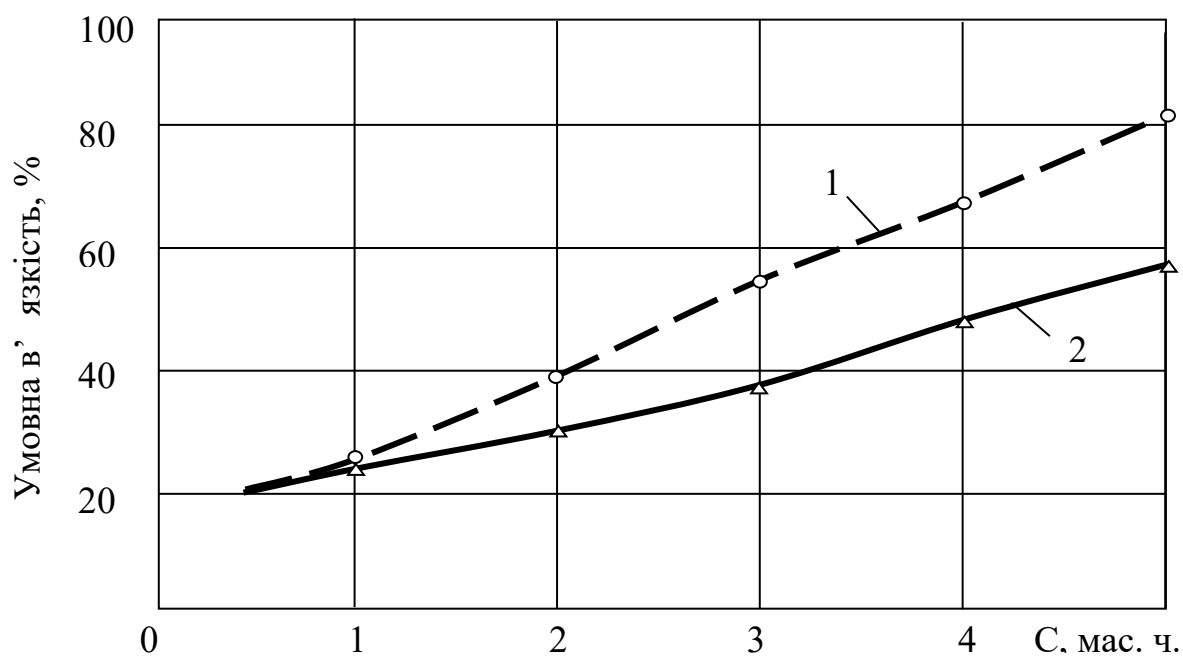


Рис. 4.18. Залежність умовної в'язкості композиції від кількості додатково введеного дрібнодисперсного наповнювача γ -амінопропілаеросилу при вмісті 40 мас.ч. Al₂O₃: 1 – з УЗ обробкою; 2 – без УЗ обробки.

При вивченні впливу наповнювача на реологічні властивості досліджуваних композицій встановлено, що важливим способом утворення тиксотропної структури є обробка композицій УЗ полем. Встановлено, що УЗ обробка перешкоджає агрегації структурних елементів і сприяє формуванню однорідної просторової сітки наповнювачів бідисперсної системи. З рис. 4.18 видно, що характер реологічної кривої істотно видозмінюється при дії на композицію УЗ поля. Після УЗ обробки композиції при наповненні 2-4 мас.ч. γ -амінопропілаеросилом на 100 мас.ч. матриці спостерігається різке збільшення умовної в'язкості в порівнянні із композицією без УЗ обробки. Такий вигляд реологічних кривих характерний для тиксотропних структурних систем. Формування композитів на стадії тиксотропного структуроутворення за рахунок впливу УЗ обробки дозволяє створити однорідну впорядковану структуру і значно покращити експлуатаційні властивості захисних покриттів.

Отже, при вивченні реологічних властивостей встановлено, що природа та концентрація частинок і полідисперсність композицій є основними характеристиками полімерних систем. При формуванні каркасу просторової сітки, в прошарках якої розміщується полімерна матриця, в якості основного наповнювача може бути використаний Al_2O_3 кількістю 40-60 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці. З метою надання композиції тиксотропних властивостей до просторової сітки основного наповнювача необхідно додатково ввести 2-4 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу, дисперсність якого 8-10 мкм. Встановлено, що обробка наповнених полімерних композицій УЗ полем (3-4 хвилини обробки при амплітуді коливань 15-20 мкм і частоті 22 кГц) дозволяє підвищити агрегативну та седиментаційну стійкість систем і отримати захисні полімеркомпозиційні покриття з достатньо рівномірним розподілом наповнювача.

4.5. Особливості формування полімеркомпозитних матеріалів.

Відомо, що створення композитних матеріалів з оптимальними теплофізичними і фізико-механічними характеристиками забезпечується формуванням у гетерогенних системах міцних термодинамічно- і гідролітичностійких зв'язків між полімерною матрицею та поверхнею дисперсних наповнювачів [15, 24, 145]. При цьому максимальна реалізація властивостей полімерної матриці і наповнювача у композитах можлива при наявності оптимальної адгезійної міцності на межі поділу фаз, яка визначається властивостями та структурою поверхневих прошарків. У зв'язку з цим, дослідження особливостей поведінки полімерних прошарків на межі поділу фаз є важливим завданням фізико-хімії композитних матеріалів, так як встановлення механізму проходження хімічних процесів у поверхневих прошарках дозволяє прогнозувати шляхи та підходи обґрунтованого регулювання властивостей полімеркомпозитів. Важливим у даному напрямку досліджень є те, що в процесі полімеризації гетерогенних систем під впливом теплового поля на межі поділу фаз можуть виникати як хімічні, так і фізичні зв'язки, генерування або руйнування яких під впливом градієнтних дифузійних процесів суттєво впливає на формування структури та характеристики полімеркомпозитних матеріалів. Тому безсумнівно актуальними є завдання дослідження міжфазної взаємодії мінеральних дисперсних наповнювачів і полімерного зв'язуючого, що зумовлює формування композитних матеріалів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Проведений аналіз літературних даних дозволив виділити основні можливі механізми взаємодії у системі “полімер – дисперсний наповнювач”. Це, зокрема, механізм хімічної взаємодії, що базується на можливості виникнення хімічних зв'язків макромолекул зв'язуючого та активними центрами на поверхні частинок. Авторами [146] показано, що початковою стадією даного процесу є адсорбція каталітично-активними центрами наповнювача олігомерних макромолекул, яка відзначається вибірковою

конкурентноздатністю радикалів ланцюгів макромолекул епоксидного компаунду. Це призводить до втрати рухливості сегментів полімеру і зумовлює зміну властивостей поверхневих прошарків.

У роботі [147] обґрунтовано фізико-хімічний механізм взаємодії, що пояснює зміну структури поверхневих прошарків внаслідок стеричних ефектів, які обмежують рухливість макромолекул внаслідок силового орієнтуючого впливу твердої поверхні дисперсного наповнювача. Це зумовлює зміну конформацій макромолекул, що призводить до формування навколо наповнювача шару полімеру із зміненою структурою.

Суть теплофізичного механізму [148] зводиться до виникнення градієнту температур при полімеризації ПКМ під впливом теплового поля. Показано, що внаслідок суттєвої різниці ТКЛР дисперсної фази і полімеру у поверхневих прошарках виникають значні внутрішні напруження, які спричиняють швидке старіння матеріалу. При цьому шар полімерного зв'язуючого навколо частинок наповнювача характеризується значною дефектністю структури і різноманітним конформаційним набором макромолекул. У зв'язку з вищевикладеним у роботі було поставлено завдання визначити якісний вплив механізмів міжфазної взаємодії та визначити домінуючі фактори, які забезпечують формування поверхневих прошарків з оптимальними характеристиками.

Сформовані зразки вихідних і полімеризованих ПКМ ідентифікували на основі аналізу результатів досліджень методом ІЧ-спектроскопії. Інтерпретацію спектрів проводили згідно робіт [149, 150]. На рис. 4.19 приведено спектр поглинання вихідної полімерної матриці на основі модифікованої епоксидної смоли ЕД-20. Експериментально встановлено наявність в епоксидній матриці валентних коливань ОН груп при хвильових числах $3580 - 3620 \text{ см}^{-1}$, смуги валентних коливань в інтервалі $2940 - 2963 \text{ см}^{-1}$ і 2876 см^{-1} та деформаційне коливання в інтервалі $1468 - 1496 \text{ см}^{-1}$, які характерні для радикалу $=\text{CH}_2$ та $\equiv\text{C-H}$ -групи в даному радикалі, при цьому спостерігали інтенсивну смугу коливань групи $\equiv\text{C-H}$, яка має плече при

хвильовому числі 2942 см^{-1} . Встановлено, що після полімеризації воно виявляється більш чітко, як і інтенсивність смуги поглинання групи $\equiv\text{C-NH}_3$ (1844 см^{-1}). Це можна пояснити значною концентрацією іонних груп у матеріалі після зшивання матриці та, очевидно, недостатнім її затверджуванням [151]. Виникнення даного плеча слід пов'язувати з утворенням нового типу водневих зв'язків. Крім того у спектрі виділяється інтенсивна смуга поглинання в області $1580 - 1608\text{ см}^{-1}$, що відповідає

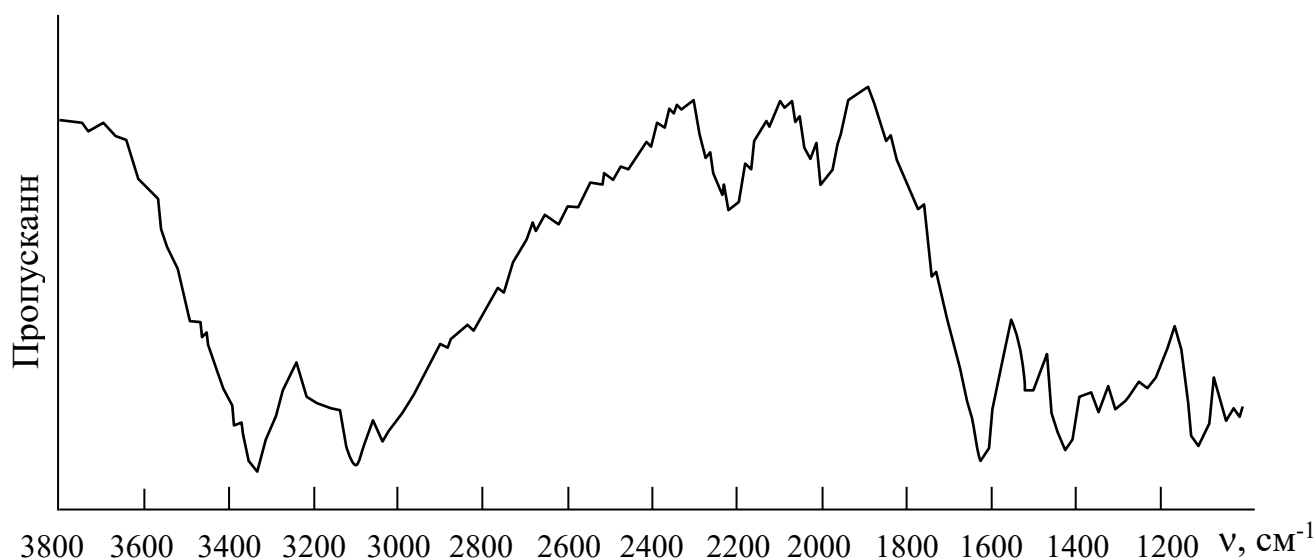


Рис.4.19. ІЧ – спектр модифікованої епоксидної матриці на основі ЕД-20

деформаційним коливанням групи NH -поліетиленполіаміну. Присутня також не достатньо інтенсивна смуга в області карбонільного поглинання, зумовлена, очевидно, частковим окисленням інгредієнтів композиції, а також – невелика смуга коливань радикалу $-\text{CH}=\text{CH}_2$ при частоті 1300 см^{-1} . Крім того, у спектрі виділяються смуги середньої інтенсивності в області асиметричних коливань груп C-O-C (1004 см^{-1} і 1094 см^{-1}) та група смуг в області ножничних і віялових коливань радикалу $=\text{CH}_2-$ ($1300 - 1450\text{ см}^{-1}$). Порівняно високу інтенсивність має смуга валентних коливань груп OH в області хвильових чисел $3444 - 3564\text{ см}^{-1}$. Експериментально встановлено, що полімеризація супроводжується зникненням валентних коливань груп $\equiv\text{C-N}$ у радикалі $=\text{CH}_2-$ та зменшенням інтенсивності деформаційних коливань даних груп у інтервалі $1300 - 1450\text{ см}^{-1}$. Це свідчить про розкриття та

зшивання епоксидного кільця та радикалу $\equiv\text{CH-OH}$ із групою NH , внаслідок чого утворюються більш стійкі зв'язки типу $\equiv\text{C-N=}$, $=\text{C=O}$ і збільшується маса та довжина лінійних полімерних ланцюгів [151].

Аналіз ІЧ-спектрів полімерних композицій та полімеркомпозитів, наповнених дисперсними частинками, дозволяє стверджувати про наявність взаємодії з утворенням хімічних зв'язків між матрицею та наповнювачами. Встановлено, що уведення в реакційноздатну систему оксиду хрому та оксиду алюмінію (50 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) забезпечує помітне зменшення інтенсивності смуги поглинання гідроксильної групи та зміщення її максимуму на 34 см^{-1} і 18 см^{-1} у сторону менших хвильових чисел. Стрічка з вершиною при 2924 см^{-1} , яка характерна для валентних коливань групи $\equiv\text{C-H-}$, контрольовано зберігається середньою за величиною при наповненні зв'язуючого сполуками різної природи, тому відносно неї визначали інтенсивність інших смуг поглинання [151]. В області $\equiv\text{C-O-}$ груп ($1050 - 1300\text{ см}^{-1}$) з насиченим і ненасиченим вуглецем спостерігали зміну спектрів як при уведенні наповнювача, так і внаслідок зшивання композитів. Експериментально встановлено, що при уведенні сполук Cr_2O_3 і Al_2O_3 смуга поглинання у даній області має середнє плече при 1240 см^{-1} і плече при 1184 см^{-1} , хвильові числа яких характерні для вихідної матриці, однак інтенсивність стрічок, особливо при наповненні композицій оксидом хрому, значно зростає. При зшиванні зразків ширина смуги і її інтенсивність значно зменшуються, що зумовлено проходженням реакції взаємодії даних груп з активними центрами на поверхні наповнювачів. Зміни відбулися внаслідок полімеризації з реакційноздатною групою NH , яка є найбільш чутливою до конформаційних перетворень у макромолекулах [152]. Спостерігали зміщення даної смуги поглинання на 38 см^{-1} і 26 см^{-1} , відповідно при наповненні композиції оксидами хрому та алюмінію, та зменшення її інтенсивності, що суттєво впливає на ступінь зшивання полімерної матриці та товщину поверхневих прошарків навколо дисперсного наповнювача.

Аналіз ІЧ-спектрів полімерних композицій, наповнених частинками аеросилу та γ -амінопропілаеросилу, свідчить, що введення частинок SiO_2 зумовлює зміщення карбонільної групи мономеру в область низьких хвильових чисел на 13 см^{-1} . Це зумовлено взаємодією даного радикалу макромолекул матриці із силановими групами аеросилу [153]. У спектрі композицій, наповнених γ -амінопропілаеросилом також спостерігали зміщення смуги поглинання групи $\text{C}=\text{O}$ при частоті 1858 см^{-1} на 26 см^{-1} та зменшення інтенсивності смуг поглинання гідроксильних і епоксидних груп. У полімеризованому композиті з'являється нова смуга поглинання з максимумом при хвильовому числі 1116 см^{-1} , що свідчить про виникнення взаємодії між каталітично-активними центрами $-\text{Si}\equiv$ на поверхні наповнювача за рахунок заміщення атома вуглецю у зв'язку типу $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$. При цьому утворюється зв'язок типу $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ [121]. Отже експериментально встановлено, що введення як наповнювача γ -амінопропілаеросилу, порівняно з аеросилом, забезпечує взаємодію зв'язуючого з наповнювачем одночасно за кількома групами, що повинно позначитись на ступені зшивання матриці та експлуатаційних характеристиках. Дане припущення підтверджено теплофізичними дослідженнями ПКМ. Крім того показано, що присутність даного наповнювача у матриці забезпечує отримання оптимальних значень термічного коефіцієнту лінійного розширення стосовно дисперсних частинок Cr_2O_3 , Al_2O_3 та SiO_2 . Отримані вище результати досліджень дозволяють стверджувати, що обмеження молекулярної рухливості та пов'язане з ним підвищення жорсткості ланцюгів макромолекул, внаслідок чого зростає теплостійкість полімеркомпозиту, наповненого γ -амінопропілаеросилом, виникає в результаті збільшення конформаційного набору макромолекул і адсорбційних взаємодій у поверхневих прошарках. Дані експериментальні результати підтверджують хімічний механізм міжфазної взаємодії у полімеркомпозитних матеріалах, що добре узгоджується з роботами авторів [154]. Крім того, дослідження теплофізичних характеристик та аналіз ІЧ-спектрів гетерогенних систем свідчить про неоднорідність структури

поверхневих прошарків та вибірковість механізму адсорбції мономерних груп макромолекул зв'язуючого. Широкий діапазон зміщення окремих смуг поглинання забезпечує утворення хімічних зв'язків різної величини у поверхневих прошарках. Важливість даного припущення очевидна, тому з метою визначення ступеня перетворення функціональних груп у процесі утворення тривимірних композитів при полімеризації проводили кількісний аналіз відносної оптичної густини смуг поглинання спектрів ПКМ. В якості внутрішнього стандарту використано смугу поглинання $\equiv\text{C}-\text{O}-$ з ненасиченим атомом вуглецю (1194 см^{-1}), яка характеризується сталими параметрами інтенсивності для усіх досліджуваних зразків. В табл. 4.7 наведені результати, де за кожним значенням характерних стрічок поглинання подані дані за 5–6 спектрах стосовно кожної смуги з розсіюванням у межах точності експерименту. Встановлено, що відносна інтенсивність смуг поглинання у спектрах полімерних композицій, наповнених аеросилом та γ -амінопропілаеросилом, зменшується відносно вихідної матриці, причому для матеріалів з більш активним γ -амінопропілаеросилом даний ефект є більш суттєвим. Це пов'язано із зменшенням в'язкості гетерогенних систем за рахунок зростання глибини перетворення конформаційних груп та

Таблиця 4.7

Зміна відносної оптичної густини D/D_{1194} смуг поглинання
в ІЧ-спектрах полімеркомпозитів на основі епоксидної смоли ЕД-20

Смуга поглинання, см^{-1}	Матриця	Матриця + γ -амінопропілаеросил	Матриця + аеросил
1004	3,40	1,02	0,96
1504	4,27	2,69	2,29
1884	1,23	2,14	1,57
2234	4,27	0,42	0,65
3482	2,16	1,54	1,22

радикалів макромолекул зв'язуючого, що зумовлює, очевидно, зростання густини поверхневих прошарків. Даний механізм міжфазної взаємодії підтверджено роботами авторів [155-157], які обґрунтовують можливість формування поверхневих прошарків за рахунок накопичення та взаємодії карбонільних груп з активними центрами субстрату. Отже інтенсивне зшивання полімерної матриці відбувається у поверхневих прошарках ПКМ внаслідок часткового окислення зв'язуючого з утворенням карбонільних та гідроксильних груп, а також – за рахунок вибіркової адсорбції макромолекул епоксидної та аліфатичної смоли групами NH- твердника. Зміна інтенсивності та зміщення смуг поглинання пояснюється величиною енергії хімічних зв'язків і типів асоціатів у зшитих системах, що значно впливає на властивості наповнених систем.

Про реакції і процеси, які проходять на межі поділу епоксидної матриці з поверхнею окисидів металів свідчать також результати ЕПР-спектроскопії. Методом електронного парамагнітного резонансу досліджено рухливість макромолекул епоксидного зв'язуючого, характер фізичних зв'язків досліджуваних матеріалів внаслідок реєстрації поглинання зразком високочастотної енергії зовнішнього магнітного поля. Експериментально встановлено існування у наповнених системах вільних радикалів, концентрація яких змінюється в залежності від природи та вмісту наповнювача (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Залежність зміни відносної кількості парамагнітних центрів N_0/N у матриці від концентрації оксидів алюмінію і хрому

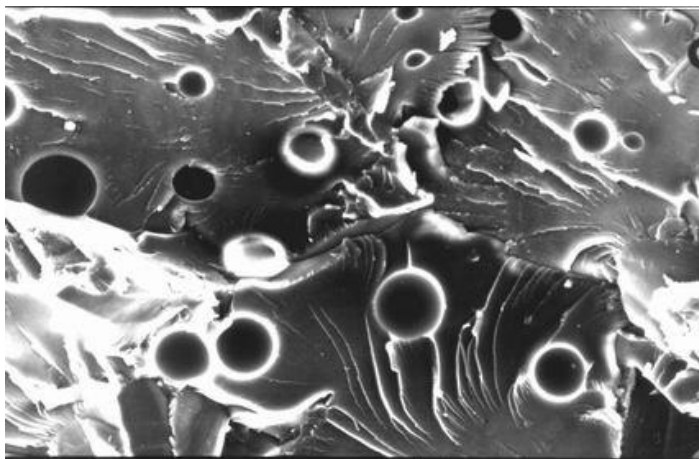
Показ- ники	Концентрація наповнювача (мас.ч.) на 100 мас.ч. матриці											
	Оксид алюмінію						Оксид хрому					
	10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	50	60
N_0/N	1,20	1,32	0,95	1,12	1,42	1,54	0,90	0,96	0,84	0,82	1,22	1,44

Відомо [157], що вільні радикали утворюються внаслідок руйнування ланцюгів макромолекул та епоксидних циклів смоли ЕД-20, більша частина яких рекомбінує на поверхні дисперсних частинок. Стабілізовані радикали надають системі парамагнітний стан. Дослідженнями показано, що введення оксиду алюмінію та оксиду хрому при оптимальних концентраціях (30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) забезпечує зниження відносної кількості парамагнітних центрів у композиті. При збільшенні концентрації дисперсних частинок кількість парамагнітних центрів зростає, що свідчить про зменшення інтенсивності взаємодії вільних радикалів з активними центрами на поверхні даних частинок. Інтерпретувати отримані дані можливо наступним чином. Зростання кількості парамагнітних центрів при концентрації сполук до 30 мас.ч., очевидно, пов'язано із взаємодією епоксидних циклів смоли, а також інших груп з поверхнею частинок, що призводить до послаблення зв'язку С-О в епоксидних групах за рахунок перерозподілу в них вихідної електронної густини [158]. Зниження кількості парамагнітних центрів у гетеросистемі, яка містить 10–15 мас.ч. наповнювача, зумовлено зменшенням теплової рухливості макромолекул смоли внаслідок генерування фізичних вузлів між матрицею та наповнювачем. Даний механізм взаємодії забезпечує значне зшивання полімерних ланцюгів з утворенням поверхневих прошарків великої глибини, що підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії. Отже, аналізуючи результати досліджень методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, можливо зробити висновок про те, що поверхня дисперсного наповнювача зумовлює розкриття епоксидних циклів, змінює конформаційний набір макромолекул у поверхневих прошарках за рахунок вибіркової адсорбції реакційноздатних груп та радикалів макромолекул. Це забезпечує утворення біля поверхні тугоплавких сполук стійких хімічних і фізичних вузлів, які обмежують рухливість макромолекул та їхні сегментів. Такий орієнтуючий вплив дисперсної фази підтверджує припущення авторів [147] про проходження

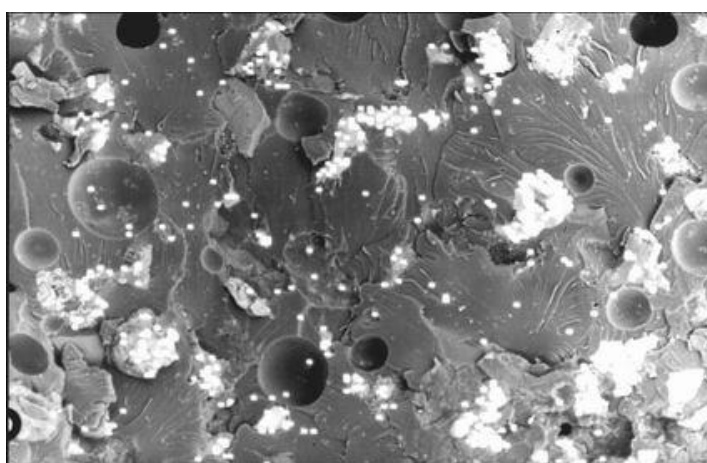
фізико-хімічного механізму міжфазної взаємодії у системі “полімерна матриця – дисперсний наповнювач”.

Авторами [159] показано, що величину міжфазної поверхні розподілу можливо направлено регулювати природою і концентрацією модифікаторів та наповнювачів. У зв'язку з цим, методом електронної мікроскопії було досліджено морфологію зламу полімеркомпозитних матеріалів, наповнених оксидами хрому і алюмінію та γ -амінопропілаеросилом (рис. 4.20).

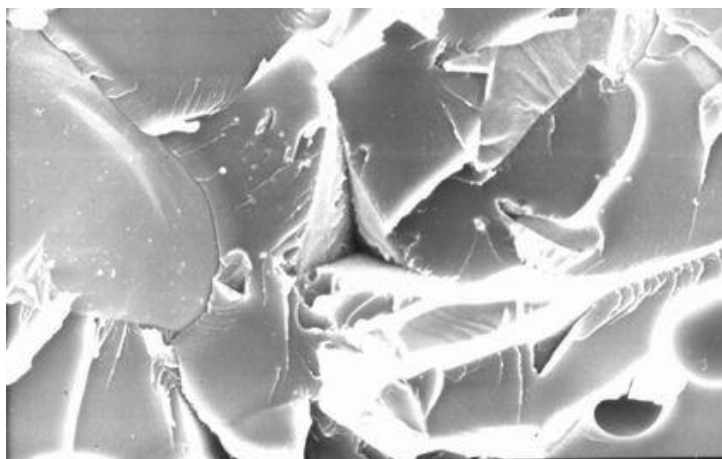
Встановлено, що формування фазових структур при уведенні наповнювачів відбувається шляхом перебудови надмолекулярних структур полімеру в умовах термодинамічної несумісності компонентів у процесі температурного зшивання полімеркомпозитних матеріалів. При затвердженні композиту у присутності наповнювача суттєво змінюється кінетика фазових перетворень біля поверхні дисперсної фази, що призводить до формування поверхневих прошарків у матриці. Результати досліджень мікроструктури ПКМ, який містить Al_2O_3 , показують, що границя фаз “наповнювач-полімерна матриця” яскраво виражена. Це свідчить про те, що в даних покриттях відбувається кінетична невірноваженість структури гетерогенної системи (рис. 4.20, а). Крім того, нерівномірність розподілу наповнювача на одиницю площі та наявність мікропор суттєво погіршують тиксотропні та когезійні властивості даних матеріалів. Границя поділу фаз епоксикомпозиту, наповненого оксидом хрому (рис. 4.20, б), є розмитою. Це вказує на формування врівноваженої структури за рахунок активної взаємодії між наповнювачем та матрицею, яка характеризується високим ступенем зшивання та впакування макромолекул зв'язуючого. Однак дані покриття містять незначні мікротріщини, що характеризує напруженість стану системи внаслідок недостатнього проходження дифузійних процесів. На мікрофотографіях зламу полімеркомпозитів, які містять γ -амінопропілаеросил (рис. 4.20, в), яскраво видно елементи розрихлення структури матеріалу, що зумовлює формування термодинамічно врівноваженої та кінетично стабільної структури поверхневих прошарків ПКМ. Очевидно,



а)



б)



в)

Рис. 4.20. Електронні мікрофотографії зламу епоксидного композиту наповненого: а - Cr_2O_3 (x750), б - Al_2O_3 (x750), в - γ -амінопропілаеросилом (x750)

значне підвищення в'язкості матеріалу при уведенні даного наповнювача забезпечує виникнення широкого діапазону температурних градієнтів при тепловій полімеризації, і при цьому формується полімеркомпозитна система з високими показниками внутрішніх напружень. Отримані результати добре узгоджуються з даними фізико-механічних досліджень та поглядами авторів [148] на трактування теплофізичного механізму формування градієнтних гетерогенних матеріалів.

Отже, використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, а також результати теплофізичних і фізико-механічних досліджень обґрунтовано проходження різного типу механізмів міжфазної взаємодії полімеркомпозитних систем, наповнених дисперсними сполуками. Аналіз викладеного матеріалу показує, що на поверхні дисперсної фази молекулярна рухливість зменшується незалежно від хімічної природи наповнювача. Це пов'язано із зростанням конформаційного набору макромолекул у поверхневих прошарках, обмеженням рухливості сегментів ланцюгів поверхнею наповнювача внаслідок адсорбційних процесів. Такі зміни структури і властивостей поверхневих прошарків можуть відбуватися за рахунок виникнення стійких хімічних та фізичних вузлів згідно хімічного та фізико-хімічного механізму міжфазної взаємодії. Особливо важливими є результати досліджень, які показують неоднорідність структури поверхневих прошарків наповнених композитів, що характеризуються адсорбційним прошарком значної густини впакування макромолекул матриці. Згідно теплофізичного механізму міжфазної взаємодії у полімеркомпозитах можуть виникати фізичні та хімічні вузли з високою густиною зшивання матриці, однак протяжність адсорбційного шару не є достатньо великою. В таких кінетично та термодинамічно невірноважених системах виникають значні внутрішні напруження та дислокації, що спричиняє руйнування матеріалів. Тому, на наш погляд, формування поверхневих прошарків відбувається внаслідок комплексного впливу усіх перерахованих вище механізмів взаємодії макромолекул матриці з поверхнею дисперсного наповнювача, а

домінуючий вплив кожного з них визначається вибором хімічної природи наповнювача та матриці і режимами формування полімеркомпозитних систем.

4.6. Висновки

При дослідженні впливу наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів, сформованих по запропонованих технологічних режимах, встановлено, що введення частинок Al_2O_3 дисперсністю 100 мкм та 30 мкм у кількості 40 мас. ч. збільшує руйнівне напруження при згинанні на 16% та 27%, руйнівне напруження при стисканні на 34% та 45%, модуль пружності при згинанні на 16% та 21 % і ударну в'язкість на 23% і 36% відповідно. Наповнення композиту Cr_2O_3 дозволяє підвищити вищезгадані показники на 34% (σ_{zg}), 82% (σ_{st}), 27% (E) і 44% (α). Використання в якості наповнювачів аеросилу і γ -амінопропілаеросилу збільшує вказані фізико-механічні показники на 73% і 87% (σ_{zg}), 95% і 113% (σ_{st}), 56% і 80% (E) та 57% і 82% (α) відповідно.

Встановлено, що використання в якості наповнювача γ -амінопропілаеросилу в кількості 2 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого дозволяє підвищити теплостійкість полімеркомпозитів на 21 K, знизити термічний коефіцієнт лінійного розширення до $5,8 \times 10^{-5} K^{-1}$, а також збільшити коефіцієнт теплопровідності на 210 % відносно матриці.

Експериментально доказано, що формування композиції під впливом ультразвукового поля ($\tau=3-4$ хв, $f=22$ кГц, $A=15-20$ мкм) забезпечує збільшення поверхні контакту наповнювача з полімером, тиксотропію та дегазацію покриття, що дозволяє підвищити агрегативну та седиментаційну стійкість систем і отримати захисні ПКП з достатньо рівномірним розподілом наповнювача.

Встановлено, що на технологічні властивості покриттів важливий вплив має природа та концентрація частинок, а також полідисперсність композицій. На основі реологічних досліджень визначено склад та концентрацію

наповнювачів захисного покриття. З метою надання покриттю тиксотропних властивостей композиція містить полідисперсний наповнювач: в якості основного наповнювача використаний Al_2O_3 концентрацією 30-40 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці та дисперсністю 100 мкм, до просторової сітки якого вводиться 2-4 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу, дисперсністю 8-10 мкм.

Досліджено характер взаємодії епоксидного зв'язуючого з поверхнею наповнювачів. Встановлено наявність міжмолекулярного зв'язку функціональних груп епоксидного зв'язуючого з адсорбційно-активними центрами на поверхні наповнювачів, що забезпечує утворення проміжного шару і сприяє швидкому проходженню релаксаційних процесів в системі.

РОЗДІЛ 5

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ

Розроблені технологічні прийоми дозволили сформувати композити, які мають цілий ряд переваг. До них відносять низький термічний коефіцієнт лінійного розширення, високі коефіцієнт теплопровідності та теплостійкість, а також поліпшені міцносні та реологічні характеристики. Тому дані ПКМ можна наносити, як захисні покриття на насоси магістральних газопроводів та вузли антенної техніки, що працюють в умовах підвищеної вологості, сонячної радіації, перепаду температур і інших факторів. Підвищення надійності і довговічності насосного обладнання, зменшення витрат на його ремонти, а також підвищення к.к.д. і економія електроенергії – є важливими техніко-економічними завданнями. Об'єкти для промислового впровадження захисних полімеркомпозиційних покриттів вибирались на основі аналізу температурних режимів експлуатації і термінів служби насосних агрегатів.

Впровадження захисних полімеркомпозиційних покриттів (ПКП) у вузлах антенної техніки, а саме для рефлекторів параболічних антен, дає можливість використовувати їх для захисту рефлекторів антен та дозволяє замінити дефіцитні алюмінієві сплави на відносно недорогої сталь Ст. 3.

5.1. Залежність корозійної стійкості полімерних композитів від вмісту і природи наповнювачів

Захисна здатність ПКП визначається комплексом фізико-хімічних властивостей та їх зміною в процесі експлуатації. Стійкість захисного покриття до корозії характеризується такими фізико-хімічними факторами [160-163]: швидкість проникнення агресивного середовища та продуктів корозії в об'єм покриття; діелектричні та електрохімічні властивості ПКП; здатність ПКП зберегти адгезійну та механічну міцність під дією зовнішніх факторів (температура, вологість, тиск, радіація та ін.).

Проведені дослідження підтверджують високу хімічну стабільність матеріалів на основі епоксидного зв'язуючого в різних агресивних середовищах. Аналіз результатів, наведених в таблиці 5.1, показує, що найбільш агресивним середовищем до полімерного зв'язуючого є розчини азотної та сірчаної кислот. Значна деструкція зв'язуючого в розчинах кислот пояснюється сорбцією полімером компонентів агресивного середовища, внаслідок зміни структури зв'язуючого та розпаду нестійких зв'язків.

Таблиця 5.1

Корозійна стійкість полімеркомпозитів при 293 К після витримки протягом 720 год.

Агресивне середовище	Зміна маси наповнених зразків, %				
	Полімерна матриця	γ-амінопропіл-аеросил	аеросил	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Вода	5,63	2,61	2,92	5,32	5,03
Бензин (А-76)	0,61	0,25	0,25	1,19	1,80
Ацетон	1,47	0,79	0,67	3,81	1,13
Мінер. масла	2,87	1,22	2,62	5,82	2,82
NaOH (50%)	2,38	1,52	1,57	2,90	1,58
H ₂ SO ₄ (25%)	9,05	8,57	7,94	15,03	26,55
HNO ₃ (25%)	- 2,14	- 1,05	- 0,92	- 3,28	- 3,16

Введення у полімерну матрицю дисперсних наповнювачів сприяє підвищенню хімічної стійкості, що пояснюється зменшенням долі полімеру в об'ємі композиту [163]. Крім того, однією з причин, яка зумовлює зменшення проникливості полімерних композитів, є збільшення шляху молекул корозійно-активних агентів при дифузії. Результати випробувань показали, що введення у зв'язуюче наповнювачів γ-амінопропілаеросилу і аеросилі (2 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) підвищує хімічну стійкість полімеру на 45-50 % у воді, бензині, ацетоні та на 16-23 % у розчинах сірчаної, азотної кислот та NaOH. Композити, наповнені оксидами алюмінію і хрому

(30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) мають низьку хімічну стійкість у воді, ацетоні, розчинах NaOH, H₂SO₄ та HNO₃. Це пояснюється адсорбцією води та молекул активних агентів на поверхні гідрофільних окислів у вигляді гідроксильних груп, які утримуються водневими зв'язками.

Велике значення при регулюванні проникливості наповнених покриттів має характер зміни структури зв'язуючого у міжфазному шарі. Авторами [164, 165] встановлено, що вода при взаємодії з наповненим композитом по-різному впливає на поверхню наповнювача, проміжний шар і полімер в об'ємі покриття.

Вплив води на межі поділу фаз матриця – наповнювач призводить до накопичення вологи на гідрофільних центрах твердої фази та виникнення осмотичного тиску, достатнього для розшарування композиту. Дифузійні сили забезпечують проникливість вологи у покриття, завдяки чому руйнуються адгезійні зв'язки матриці з наповнювачем та знижується міцність системи. Як видно з рис.5.1, сорбція води клеєвою композицією суттєво залежить від природи та когезійної міцності покриття. Встановлено, що найбільш водостійкими є композити наповнені γ -амінопропілаеросилом і аеросилом, і значна сорбція води простежується у покриттях, які містять частинки Al₂O₃ і Cr₂O₃. Отримані результати добре узгоджують із даними про адгезійну та когезійну міцність покриття – найбільш висока водостійкість спостерігається у покриттях із значною адгезійною міцністю. Дослідженнями встановлено, що на початковій стадії (до 10 діб) швидкість сорбції вологи покриттями становить 0,0005-0,001 %. Початковий період характеризується сталим об'ємом композитів, незначними внутрішніми напруженнями та міцними адгезійними зв'язками. При збільшенні тривалості досліджень (10-50 діб) внаслідок набухання композиту швидкість сорбції зростає до 0,002-0,008 %, що зумовлює збільшення внутрішніх напружень та зниження міцності системи. При наближенні значень сорбції до максимуму (0,010-0,012 %), швидкість набухання спадає, що зумовлено адсорбційною взаємодією води із твердою поверхнею наповнювача. При цьому

відбувається заміщення зв'язків полімер-субстрат на середовище-субстрат у проміжному шарі полімеру. Адгезійні зв'язки в такому напруженому стані з часом руйнуються, утворюючи тріщини. Згідно ефекту Ребіндера середовище, проникаючи в тріщину, зумовлює її подальший розвиток [166, 167]. Таким чином, швидкість дифузії води у полімеркомпозит визначається переважно дифузією на межі поділу полімер – наповнювач і регулюється адгезійною міцністю полімернаповненої системи.

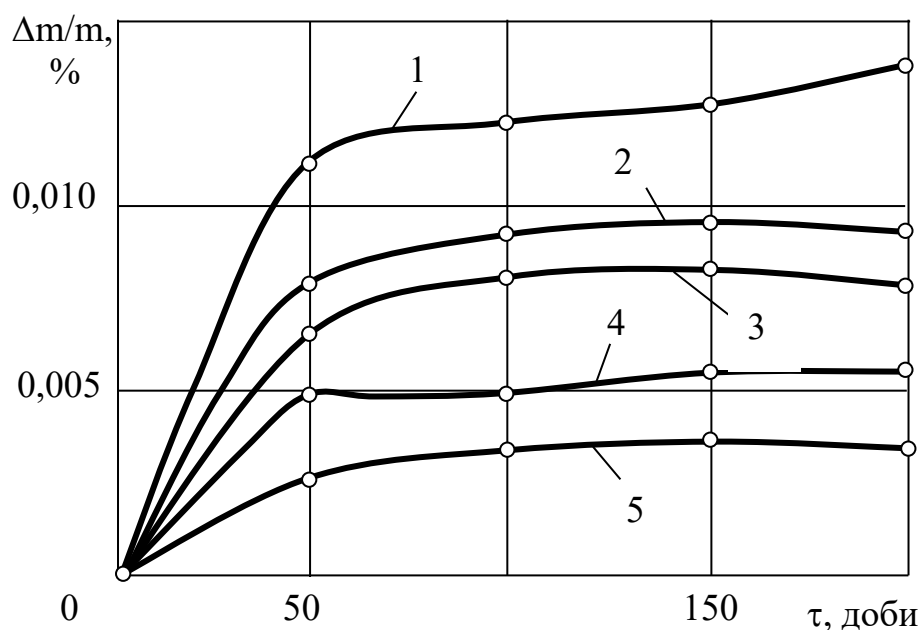


Рис.5.1. Залежність сорбції води полімерною композицією у природніх умовах від тривалості дослідження: 1 – матриця ; 2 – Cr₂O₃ (30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці); 3 - Al₂O₃ (30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці); 4 – аеросил (2 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці); 5 – γ-амінопропілаеросилу (2 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці).

Встановлено, що рівень адгезійної взаємодії на межі поділу покриття – основа істотно впливає на захисні властивості ПКП. Низька адгезія покриття до металу знижує захисні властивості покриттів внаслідок розвитку підплівкової корозії, що в більшості випадків пов'язано з розклинюючою дією агресивного середовища на межі захисне покриття – металева основа [168, 169].

Методом імпедансної спектроскопії досліджена корозійна стійкість системи вуглецева сталь (Ст.3) – захисне покриття в агресивному середовищі (3%-ний розчин хлористого натрію). Експериментально встановлена часова залежність опору захисних покриттів (табл. 5.2). Згідно з даними імпедансних досліджень при частоті струму 1 кГц на початку випробувань опір покриттів знаходиться в межах 6-8 Ом×см². При цьому покриття, наповнені γ-амінопропілаеросилом та оксидами хрому і алюмінію, мають дещо менший опір порівняно з епоксидною матрицею, що свідчить про їх підвищену електрохімічну активність. Витримка зразків в агресивному середовищі протягом 20-30 діб показала значне зменшення опору епоксидної матриці, при цьому різниця складає 45%. Встановлено, що опір покриттів з γ-амінопропілаеросилом та додатково наповнених оксидом алюмінію вищий на 1,25 Ом в порівнянні з опором композитів, які містять γ-амінопропілаеросил та Cr₂O₃. При збільшенні тривалості витримки покриттів в агресивному середовищі (40-90 діб) встановлюється рівноважний процес проникнення електроліту до поверхні металу, при цьому опір майже не змінюється. Дослідження показують, що після витримки зразків в агресивному середовищі протягом 100 діб, опір покриттів, наповнених γ-амінопропілаеросилом і Al₂O₃, починає монотонно зростати. Це пояснюється відсутністю дифузії агресивного середовища внаслідок незначного набухання захисних покриттів.

Ємність зразків практично не залежить від частоти прикладеного струму, а опір має обернено пропорційну залежність, що характерно для конденсатора в колі змінного струму [170]. Встановлено, що після витримки покриттів в корозійноактивному середовищі протягом 100 діб ємність зразків починає змінюватись із зміною частоти прикладеного струму, а опір втрачає цю залежність (рис.5.2). Більш суттєво це виражено для полімерної матриці та покриття, що містить γ-амінопропілаеросил та Cr₃O₃. Можна припустити, що після витримки протягом 60 діб покриття перестають бути ефективним бар'єром для проникнення середовища до металу і мають наскрізні дефекти,

утворені внаслідок вимивання та розчинення низькомолекулярних складових полімерного шару корозійним середовищем. Водночас, судячи з характеру частотних залежностей опору та ємностей, покриття, наповнені γ -амінопропілаеросилом і Al_2O_3 , зберігають захисні властивості. Візуальний аналіз поверхні зразків підтверджує дані електрохімічних досліджень. Для зразків, наповнених γ -амінопропілаеросилом і Al_2O_3 , суттєвих змін зовнішнього вигляду не встановлено. Поверхня покриттів, що містять γ -амінопропілаеросил і Cr_2O_3 , покрита газовими включеннями, місцями спостерігаються точки корозії. Найбільші зміни виявлено для полімерної матриці. На поверхні спостерігаються значні корозійні ураження, що супроводжуються втратою адгезії до металу.

Таблиця 5.2

Значення опору захисних покриттів при частоті 1 кГц в 3-%-ному розчині хлористого натрію

Полімерний композит	Опір захисних покриттів, Ом $\times$ см ²							
	Тривалість дослідження, доби							
	0	20	40	60	80	100	120	140
Матриця	8	5,2	4,4	4,1	3,8	4,1	4,3	4,2
2 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу + 30 мас.ч. Cr_2O_3	7,1	5,8	5,7	5,6	5,8	5,7	5,9	5,7
2 мас.ч. γ -амінопропілаеросилу + 30 мас.ч. Al_2O_3	6,5	6,0	6,1	6,2	6,3	6,2	6,3	6,3

5.2. Використання полімеркомпозиційних покриттів в магістральних перекачувальних агрегатах

5.2.1. Умови роботи і зношування відцентрових насосів

Істотним недоліком відцентрових насосів, які застосовують для перекачування різних сумішей, є відносно низький термін служби деталей у

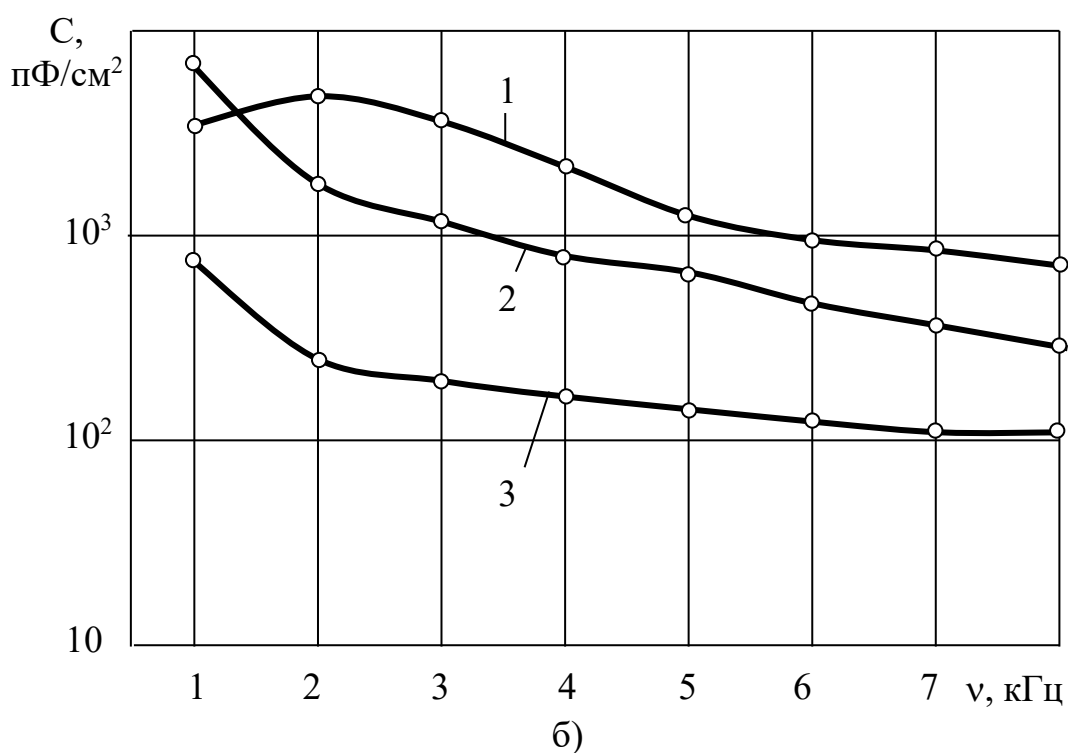
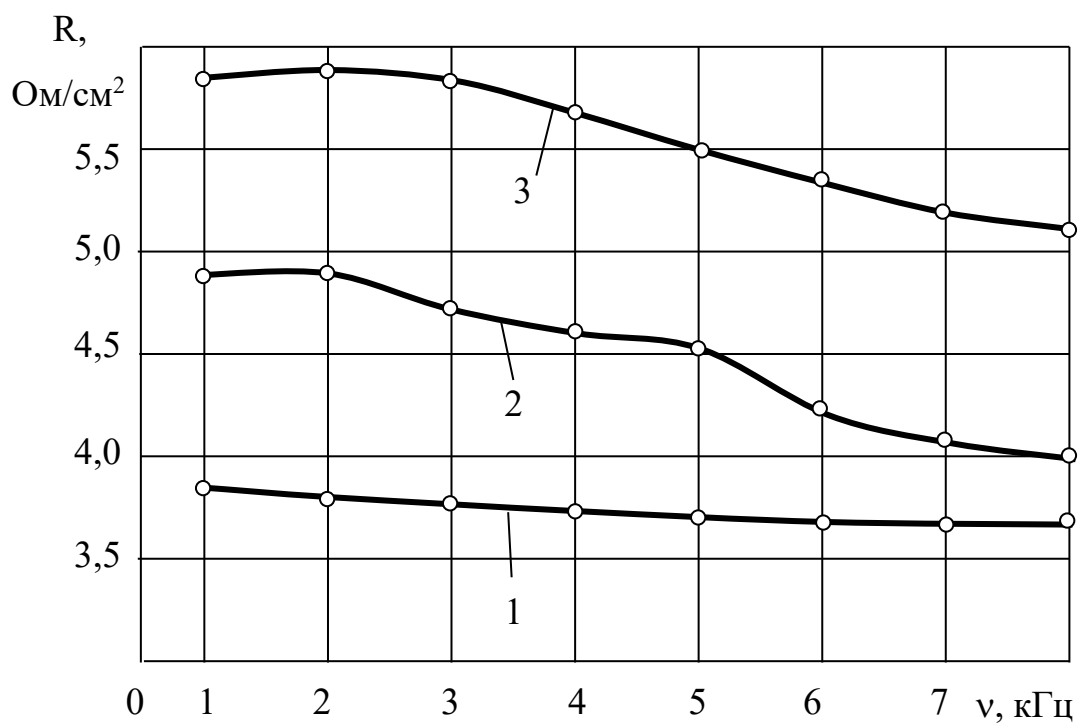


Рис. 5.2. Залежність опору (а) та ємності (б) захисних покриттів від частоти змінного струму в 3%-му розчині хлористого натрію: 1 – матриця; 2 - γ-амінопропілаеросил + Cr₂O₃; 3 - γ-амінопропілаеросил + Al₂O₃

проточних місцях. Це призводить до зменшення напору і значних втрат к.к.д. насосів. Термін служби насосів і тривалість міжремонтних періодів залежать від їх конструктивних особливостей, технології виготовлення деталей проточної частини, застосовуваних матеріалів, умов експлуатації. Тип застосовуваних насосів визначається природою перекачуваної рідини і вмістом у ній абразивних та агресивних частинок. Так, для транспортування газу магістральними газопроводами використовуються відцентрові газоперекачуючі агрегати Н-235, для нафти – відцентрові насоси НМ, ДВС, НПС. В системі водопостачання широко використовують заглиблені насоси типу ЕЦВ, ПДВ, для зрошування - насоси типу Д, а на підприємствах цукрової промисловості - насоси типу НДВ, СД, СОТ.

Різноманітність рідких середовищ з різними хімічними, фізичними і механічними властивостями приводить до того, що на підприємствах терміни служби перекачуючих агрегатів неоднакові. Аналіз досвіду експлуатації відцентрових насосів, які перекачують гідроабразивні суміші у вказаних вище галузях промисловості, показує, що близько 50% насосів виходить із ладу через знос ущільнюючих елементів у вузлах насосів. При цьому ресурси роботи насосів різних типів значно відрізняються. Так, ресурс роботи магістральних газо- і нафтоперекачувальних насосів складає біля 100000 годин, насосів типу Д, які працюють в системі зрошування, - не більше 1200-1500 годин, а насоси, які застосовуються для перекачування промивних вод на цукрових заводах, напрацьовують 2000-2500 годин.

В результаті зносу безконтактних ущільнюючих елементів проточних каналів насосів змінюються характеристики самих насосів. Досвід застосування насосів, які використовуються, особливо для абразивовмісних середовищ, показує, що в початковий період експлуатації відбувається підвищення напору і к.к.д. насоса у порівнянні з вихідними (нульовими) показниками. Цей ефект пов'язаний із зниженням внутрішніх витрат в насосі за рахунок зменшення гідравлічного опору перекачуючих агрегатів. Дальше руйнування ущільнюючих елементів проточної поверхні насоса, що

відбувається внаслідок абразивної дії твердих частинок гідросуміші, призводить до руйнування ущільнень, і це погіршує характеристики – зниження к.к.д, і зменшення напору. Процес зношування деталей насосів необхідно розглядати як результат спільної дії кавітації і гідроабразивного зносу, а у випадку застосування агресивних середовищ - і корозії. Характер зносу ущільнюючих елементів проточних каналів корпусів насосів свідчать про переважно гідроабразивний знос. В результаті взаємодії абразивних частинок з поверхнею ущільнюючих елементів проточних каналів на останніх утворюється хвиляста поверхня у вигляді виступів і впадин. Причиною їх утворення є кавітація, яка виникає в результаті наявності нерівностей на поверхні проточних каналів. Причиною виникнення кавітації може також бути вібрація деталей насоса.

Ущільнення застосовуються для повного або часткового запобігання перетоку рідини чи газу з камери, що ущільнюється, в будь-яку іншу, або для максимального обмеження перетікання рідини чи газу з камери в камеру, що є небажаним, виходячи з економічних міркувань (втрата робочого середовища, або недоцільна його циркуляція з зони високого тиску в зону низького тиску).

Робота безконтактних ущільнень обумовлена наявністю механічної взаємодії обертових і нерухомих елементів ущільнень на середовище, що ущільнюється, в результаті чого в зоні ущільнення виникає опір, який призводить до пониження втрат середовища з камери високого тиску в камеру низького тиску. В деяких випадках у зону ущільнення подається запираючий тиск, який забезпечує можливість роботи ущільнення з нульовим перетіканням середовища, що ущільнюється. Низькі втрати на тертя, висока надійність та довговічність в роботі, стабільність показників перетоків при зміні частоти обертання роблять перспективним застосування безконтактних ущільнень в сучасних машинах і апаратах.

В газотранспортному обладнанні широко використовуються лабіринтні ущільнення, принцип роботи яких базується на багаторазовому дроселюванні

робочого середовища, тобто турбулентним проходженням ряду послідовно розташованих звужень-розширень. В результаті цього проходить поступова втрата робочим середовищем частини енергії. В залежності від профілю лабіринтних гребенів, їх кількості, стану і якості робочого середовища можна досягнути високого ступеня ущільнення, але повної герметичності забезпечити даним типом ущільнення неможливо.

При експлуатації відцентрових нагнітачів нерідко бувають випадки їх зупинки та ремонту по причині виходу з ладу лабіринтних ущільнень і необхідності їх заміни. Ущільнення кришки ресори є лабіринтним ущільненням з розташуванням гребенів на роторі. Лабіринтні гребені виготовлені з високолегованої сталі, яка пройшла відповідну термообробку та поліпшення. Поверхня, що контактує до гребенів, виготовлена з графіту, нанесеного на металічну обойму методом напилення. Діаметральний зазор між вершинами гребенів та спряженою поверхнею становить $0,85 \div 0,95$ мм. Причиною виходу з ладу ущільнення кришки ресори є зношення графітної поверхні внаслідок механічного контакту з твердими тілами гідросуміші, що перекачується, а також лабіринтними гребенями при виході агрегату на режим, або його зупинці. Бувають випадки пошкодження лабіринтних ущільнень при монтажі та демонтажі ротора відцентрового нагнітача, а також при зберіганні запасних частин в невідповідних умовах. Вище перераховані причини втрат працездатності призводять до збільшення зазорів між вершиною лабіринтного гребня і спряженою графітною поверхнею, і як наслідок цього відбувається збільшення перетоків робочого середовища через ущільнення, в даному випадку масла.

Залежно від величини зносу ущільнюючих елементів насосів, вони можуть залишитись на новий період експлуатації, або підлягають реставрації зношених місць методом напилення. На теперішній час напилення є, в основному, єдиним методом відновлення ущільнюючих елементів насосів, що піддавались гідроабразивному зносу. Досвід застосування напилення показує, що використання відомих напилюючих матеріалів недостатньо

підвищує термін служби насосів. Недоліком напилення є також наявність мікротріщин і висока крихкість наплавленого шару, особливо при великих його товщинах, значна нерівність поверхні, низька продуктивність робіт, їх висока вартість і трудомісткість.

В зв'язку з викладеним вище, розробка нових матеріалів і технологій виготовлення та відновлення безконтактних ущільнень є, безсумнівно, актуальною для сучасної промисловості України.

5.2.2. Підвищення зносостійкості ущільнюючих елементів відцентрових насосів застосуванням полімеркомпозитних покриттів

Збільшити надійність і довговічність насосного обладнання в умовах експлуатації можна застосуванням в якості покриттів ущільнюючих елементів полімерних композитних матеріалів, які мають цілий ряд переваг (низький термічний коефіцієнт лінійного розширення, високі коефіцієнт теплопровідності і теплостійкість, поліпшені фізико-механічні характеристики, корозійна стійкість, технологічність переробки). Поряд з позитивними характеристиками полімеркомпозиційним покриттям притаманні суттєві недоліки, а саме: повзучість під дією постійної сили та різке зниження модуля пружності при перевищенні допустимої робочої температури. Тому при конструюванні полімерних покриттів ущільнень необхідно враховувати ці фактори. Крім цього потрібно створювати матеріали, які мали б поліпшені експлуатаційні характеристики. На основі проведених досліджень розроблений матеріал ПКП такого складу, мас.ч.:

Епоксидно-діанова смола,	100
твердник,	9-11
наповнювачі:	
оксид алюмінію, 50-63 мкм	30-50
γ-амінопропілаеросил	2-3

Для відновлення працездатності ущільнення кришки насосу розроблено декілька технологій утворення ущільнюючого покриття (рис.5.3).

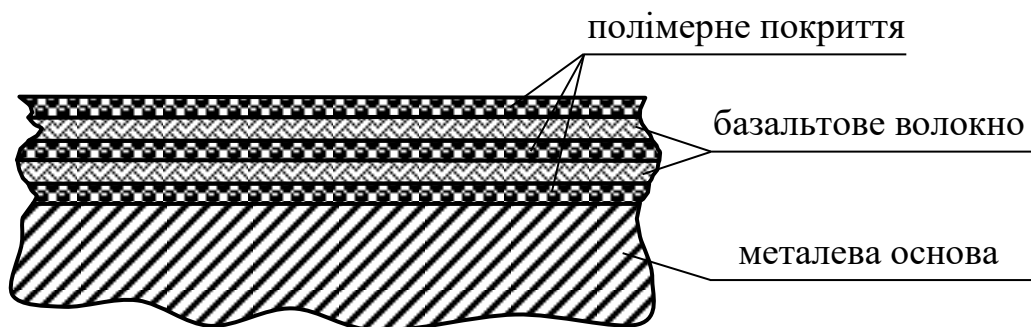
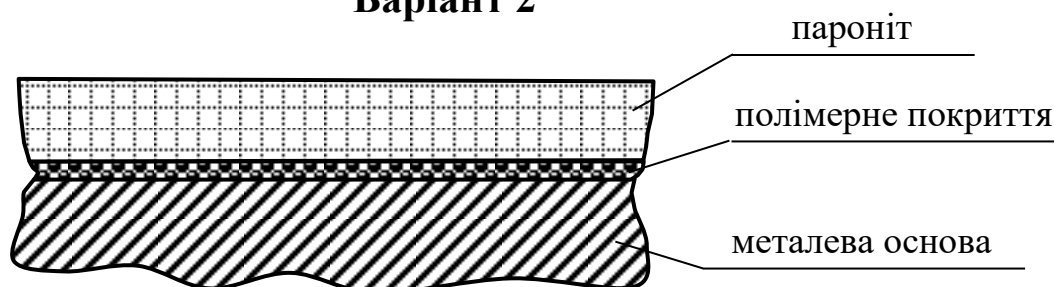
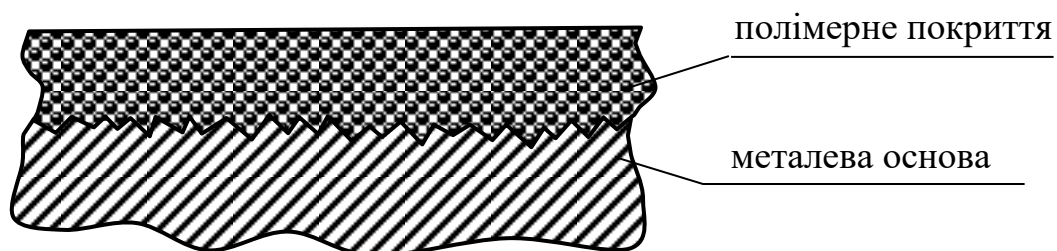
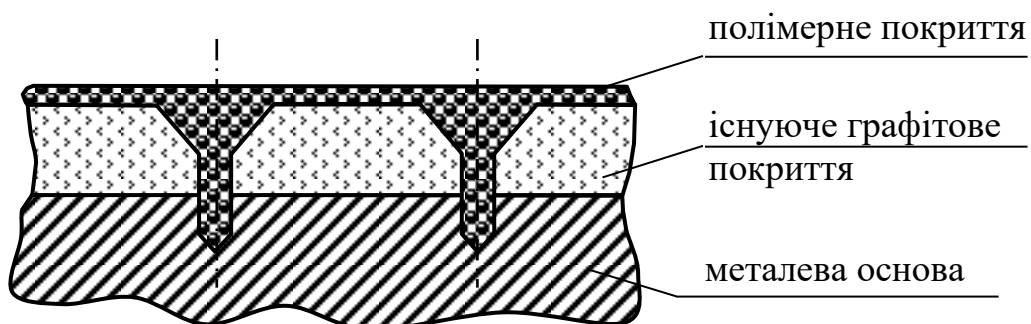
Варіант 1**Варіант 2****Варіант 3****Варіант 4**

Рис. 5.3. Технології утворення полімеркомпозиційного покриття ущільнюючих елементів насосів

Варіант 1

1. Підготовка поверхні. Зняття пошкодженого графітового шару методом токарної обробки і обезжирення утвореної металевої поверхні ацетоном.

2. Підготовка композиції. В епоксидну смолу вводять наповнювачі. Після перемішування компонентів почергово проводять обробку композиції для кожного шару ультразвуковим полем. Затверджувач вводять безпосередньо перед нанесенням композиції на ущільнюючі елементи насосів. Підготовку композиції проводять на спеціальному робочому місці, обладнаному витяжною вентиляцією.

3. Формування покриття. На оброблену металеву поверхню наносять адгезійний шар ПКП, товщина якого залежить від висоти нерівностей на поверхні ущільнень. На утворену основу накладають просякнене тією ж композицією базальтове волокно.

Нанесену у вигляді покриття композицію адгезійного шару піддають ізотермічній обробці: після 20 хв. затвердження витримка при температурі 333 К протягом 35 хв., потім витримка при температурі 293 К протягом 45 хв. і вкінці витримка при температурі 313 К протягом 30 хв., а також кінцевій термічній обробці: після 24 год. Затвердження витримка при температурі 393 К протягом 2 год. і охолоджують з піччю. Після термообробки наносять другий шар композиції та накладають другий шар просякненого композицією базальтового волокна. Знову проводять термообробку покриття з попередніми режимами. В подальшому, після другої термообробки на утворену основу наносять зносостійкий шар ПКП для досягнення внутрішнього діаметру ущільнення $231 \pm 0,5$ мм. Далі проводять термообробку покриття при цих же самих режимах, що й попередні рази.

Нанесення шарів покриття проводиться будь-яким відомим способом. Найбільш продуктивним і технологічним способом є метод пневматичного розпилювання, який дозволяє наносити рівномірні за товщиною шари

матеріалу на поверхню навіть дуже складної конфігурації. Товщина адгезійного і проміжного шару становить 0,5 мм, а зносостійкого – 1,0 мм.

4. Формування ущільнення. В кінці виконують розточування внутрішнього діаметра ущільнення до потрібного розміру на токарному верстаті. Формування лабіринтів після відпрацювання технологій проводять без подальшої механічної обробки.

Варіант 2

1. Підготовка поверхні. Здійснюють так само як для варіанту 1.

2. Підготовка композиції. Здійснюють так само як для варіанту 1.

3. Формування покриття. На оброблену металеву поверхню наносять адгезійний шар полімеркомпозиційного покриття, товщина якого залежить від висоти нерівностей на поверхні ущільнень. На утворену підложку накладають паронітову полосу товщиною $4\pm 0,5$ мм і витримують протягом 48 год при температурі 393 К.

4. Формування ущільнення. Здійснюють так само як для варіанту 1.

Варіант 3

1. Підготовка поверхні. Зняття пошкодженого графітового шару методом токарної обробки. Утворення на металевій основі різношорсткої поверхні з глибиною канавок $1,2\pm 0,3$ мм. Обезжирення утвореної поверхні ацетоном.

2. Підготовка композиції. Здійснюють так само як для варіанту 1.

3. Формування покриття. На оброблену металеву поверхню наносять три шари полімеркомпозиційного покриття, товщина кожного з яких становить $1,2\pm 0,3$ мм, до досягнення внутрішнього діаметру ущільнення $231\pm 0,5$ мм. Після нанесення кожного шару композиції проводять ізотермічну і термічну обробку.

4. Формування ущільнення. Здійснюють так само як для варіанту 1.

Варіант 4

1. Підготовка поверхні. Пошкоджена поверхня графітового шару обезжирюється кислотою та ацетоном.

На обробленій поверхні ущільнення свердяться ступінчаті отвори діаметром 3-4 мм через всю товщину графітового покриття та заглибленням у металічну основу на глибину 1-2 мм в шахматному порядку з кроком 30-40 мм. Усі утворені отвори розсвердлюються свердлом 5-7 мм на глибину 2-3 мм з метою збільшення площі контакту та адгезійної міцності епоксидної композиції з графітовим покриттям та металевою основою.

2. Підготовка композиції. Здійснюють так само як для варіанту 1.

3. Формування покриття. На оброблену металеву поверхню наносять шар полімеркомпозиційного покриття, товщина якого залежить від висоти нерівностей на поверхні ущільнень, з доведенням внутрішнього діаметру ущільнення до 230-231 мм. Після нанесення композиції проводять ізотермічну і термічну обробку ПКП.

4. Формування ущільнення. Здійснюють так само як для варіанту 1.

Дослідно - промислову перевірку ефективності розроблених захисних покриттів, нанесених на ущільнюючі елементи центробіжних насосів, проводили на Гусятинській КС-38Б.

Отримані результати промислових випробувань свідчать про те, що кращі експлуатаційні характеристики покриттів ущільнюючих елементів проявляють багат шарові полімеркомпозиційні покриття (варіант 1) на основі епоксидного в'язучого, наповненого частинками оксиду алюмінію і γ -амінопропілаеросилу, а також армованого базальтовими волокнами.

Проведені в Гусятинській КС-38Б випробування насосів із нанесеним покриттям на ущільнюючі елементи за зробленою раніше "Програмою досліджень" (додаток Д) засвідчили, що знос покриттів внаслідок механічного контакту з твердими тілами гідросуміші, що перекачується (масла), а також лабіринтними гребенями корпуса після 8000 годин роботи практично відсутній (додаток Е).

Аналіз характеру руйнування покриття показав, що зносостійкість розроблених покриттів визначається кількістю, розміром і природою абразивних частинок, а також механічними характеристиками захисного

покриття. Руйнування покриття відбувається в результаті відриву частинок наповнювача від полімерної матриці, тобто зносостійкість покриттів визначається міцністю закріплення в матриці зерен зносостійкого наповнювача.

Отже, одержані результати промислових досліджень підтверджують високу зносостійкість розроблених полімеркомпозитних багат шарових покриттів, які дозволяють збільшити довговічність ущільнюючих елементів насосів як за рахунок високої зносостійкості, так і можливості багатократного відновлення поверхні ущільнень насосів до початкових розмірів, що, безперечно, зменшить потребу в нових ущільненнях.

Простота технології одержання полімеркомпозиційних покриттів, висока стійкість покриття в умовах гідроабразивного і корозійного руйнування, порівняно невисока вартість вихідних матеріалів дозволяють рекомендувати розроблені покриття для використання при транспортуванні високоабразивних гідросумішей.

5.2.3. Техніко-економічна ефективність застосування полімеркомпозиційних захисних покриттів

Економічність експлуатації насосів із захисними покриттями ущільнюючих елементів виражається у зменшенні експлуатаційних затрат, підвищенні їх експлуатаційної надійності, розширенні технічних показників роботи і підвищенні техніко-економічних параметрів насосів.

Враховуючи енергоємність магістральних газопроводів і те, що затрати обігу на електроенергію складають близько 50% експлуатаційних затрат, особливо важливим завданням є збільшення ресурсу роботи і зниження гідродинамічних витрат у магістралях.

Погіршення гідродинамічних характеристик насосів виникає, головним чином, за рахунок втрати герметичності через знос і утворення нерівностей поверхонь ущільнюючих елементів (рис. 5.4), а це приводить до того, що



Рис. 5.4. Зовнішній вигляд безконтактного ущільнюючого елементу насоса із захисним графітовим шаром після 8000 годин роботи

фактичний к.к.д. насосів нижчий від нормативного на 5-8%.

У більшості випадків висота нерівностей поверхні ущільнюючих елементів насосів, одержуваних методом напилення, становить 1-2 мм. Але, як правило, 30-50% площі поверхні цих елементів мають значно більші нерівності, одержані як в результаті лиття, так і від ліквідації дефектів напилення, які до того ж важко піддаються механічній обробці. Висота таких нерівностей становить 1-3 мм, а в деяких випадках і більше 4 мм.

Нанесення полімеркомпозиційних покриттів на ущільнюючі елементи дозволяє підвищити герметичність магістралей і, Отже, знизити втрати

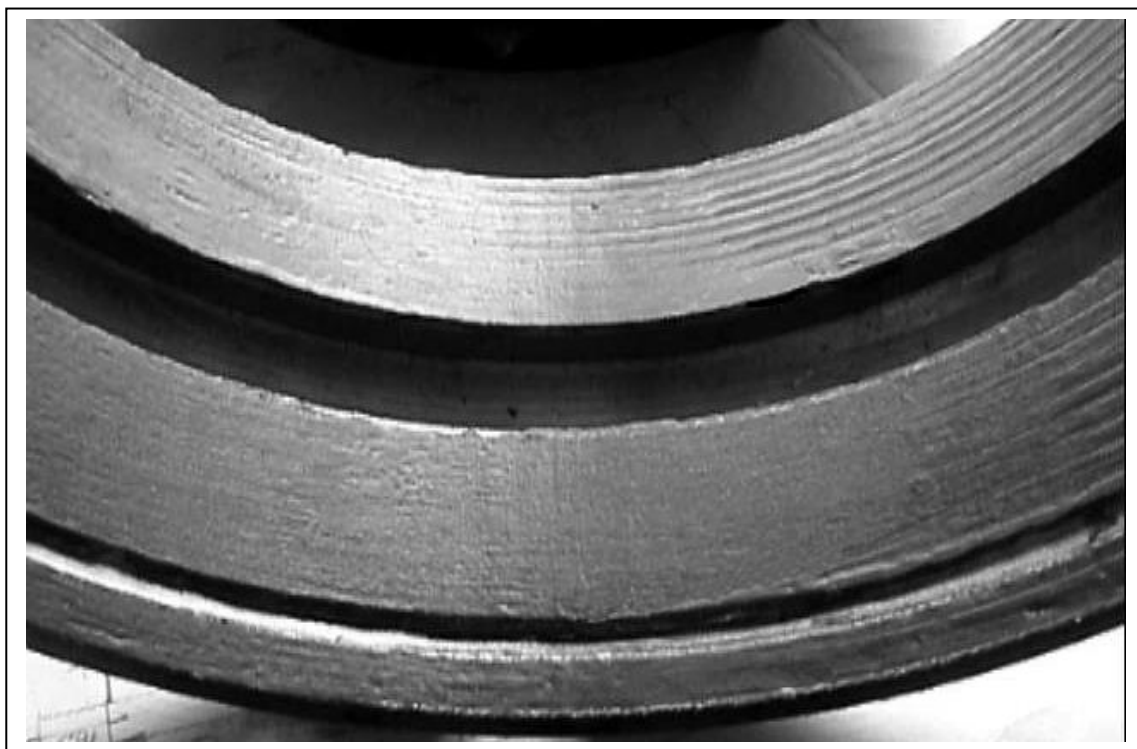


Рис.5.5. Зовнішній вигляд безконтактного ущільнюючого елементу насоса із нанесеним полімеркомпозиційним захисним покриттям

перекачуючих сумішей і електроенергії. Нанесення адгезійного шару покриття дозволяє вирівняти поверхню, усунути всі дефекти внутрішньої поверхні. Шорсткість адгезійного і проміжного шарів складає $Ra=100-200$ мкм, що сприяє кращій адгезії із армуючими базальтовими волокнами, а

також із зовнішнім зносостійким шаром покриття. Нанесення на безконтактні ущільнюючі елементи насосів зовнішнього зносостійкого шару дозволяє одержати напівглянцеве покриття із шорсткістю $Ra=3-5$ мкм (рис. 5.5).

Проведені в Гусятинській КС-38Б промислові випробування і досвід застосування відцентрових насосів із нанесеним захисним полімеркомпозиційним покриттям на ущільнюючі елементи засвідчують, що к.к.д. насосів збільшується в середньому на 5 %. На рис. 5.6 показано зовнішній вигляд ущільнюючого елементу насосу із нанесеним полімеркомпозиційним покриттям, ресурс роботи якого становить 8000 годин. Як видно із рисунку, захисний шар покриття практично не пошкоджений, що свідчить про доцільність використання розробленого матеріалу в даних умовах роботи.

Розроблені двошарові покриття впроваджені в Гусятинській КС-38Б у 1999 році. За період 1999-2001 рр. захисне ПКП нанесене на ущільнюючі елементи 35 насосів. Економічний ефект за час їх експлуатації за рахунок зниження розходу перекачуючих сумішей та витрат електроенергії в 2001 році складав 80 тис. 364 грн., а на перший квартал 2002 року – 27 тис. 405 грн. (додаток Ж).

5.3. Технологія формування та економічна ефективність застосування захисних полімеркомпозиційних покриттів в вузлах антенної техніки

Особливість впровадження захисних покриттів у вузлах антенної техніки, а саме для рефлекторів параболічних антен, полягає в тому, що високі фізико-механічні та теплофізичні характеристики розроблених композитів дають можливість використовувати їх для захисту рефлекторів антен та дозволяють замінити дефіцитні алюмінієві сплави на відносно недорогу сталь Ст. 3.

На основі проведених досліджень розроблено матеріал та режими обробки полімеркомпозиційного антикорозійного та зносостійкого покриття для захисту рефлекторів параболічних антен такого складу :

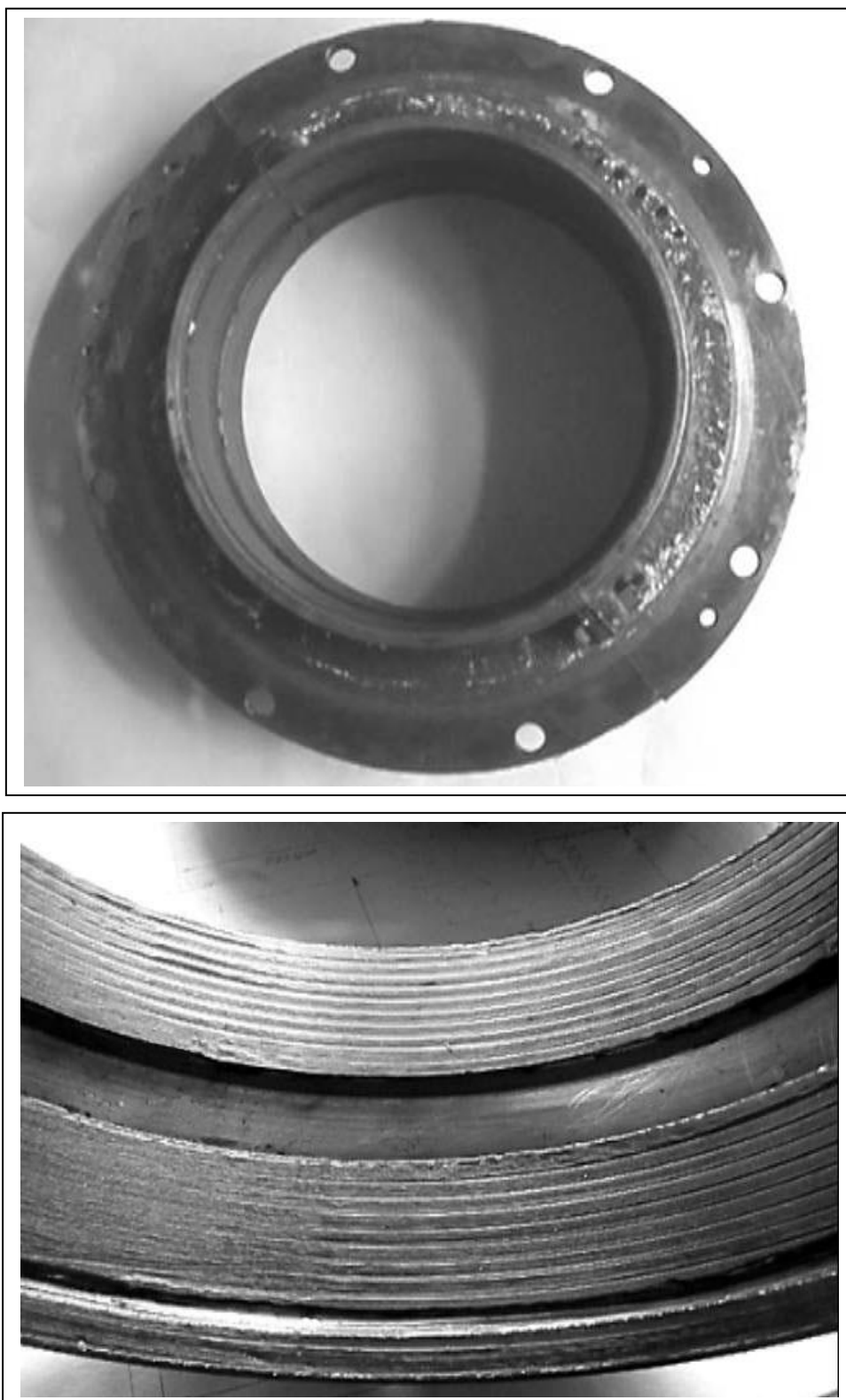


Рис. 5.6 Зовнішній вигляд безконтактного ущільнюючого елементу насоса із нанесеним полімеркомпозиційним захисним покриттям після 8000 годин роботи

Адгезійний шар

Епоксидно-діанова смола	100
Твердник	8-10

Наповнювач:

Аеросил	2-4
---------	-----

Поверхневий шар

Епоксидно-діанова смола	100
Твердник	8-10

Наповнювачі:

Оксид алюмінію, 30-40 мкм	30-40
γ-амінопропілаеросил	2-4

Технологічний процес формування полімеркомпозиційних покриттів для захисту від корозії та гідроабразивного зношування рефlectorів параболічних антен складається із наступних операцій: підготовка поверхні, приготування композицій, ультразвукова обробка композицій, нанесення адгезійного і зносостійкого шарів покриття, полімеризація двошарового покриття.

Якість підготовки захисної поверхні значною мірою визначає надійність і довговічність покриттів. Підготовка поверхні полягає в обезжирюванні і видаленні різного роду забруднень, окалини, іржі методом піскоструминної обробки.

Приготування композиції складається з підготовки наповнювачів та змішуванні компонентів. Підготовка наповнювачів полягає в просушуванні у сушильній шафі однорідних фракцій оксиду хрому, оксиду алюмінію і аеросилу при температурі 323-353K протягом 2 годин.

Після підготовки наповнювачів готують композицію: в епоксидну смолу ЕД-20 вводять наповнювачі у відповідних співвідношеннях. Після гідродинамічного суміщення компонентів почергово проводять обробку композицій для адгезійного і зносостійкого шарів високочастотним ультразвуковим полем. Затверджувач вводять безпосередньо перед

нанесенням композиції на захищувану сталю поверхню.

Нанесення адгезійного та зносостійкого шарів проводиться будь-яким відомим способом. Найбільш продуктивним і технологічним є метод пневматичного розпилення, який дозволяє наносити рівномірні за товщиною шари матеріалу на поверхні складної конфігурації. Товщина адгезійного шару становить 50 ± 10 мкм, а зносостійкого шару – не перевищує 1,0 мм.

Дослідно-промислову перевірку ефективності розроблених захисних покриттів проводили в КБ “Промінь”, м.Тернопіль (з метою підвищення стійкості до спрацювання та корозійної стійкості рефлекторів параболічних антен (рис.5.7). Аналіз характеру руйнування покриття показав, що корозійна стійкість розроблених покриттів визначається концентрацією, дисперсністю, природою наповнювача та товщиною покриття.

Одержані результати промислових випробувань (додаток 3) свідчать про доцільність використання двошарових покриттів на основі епоксидного зв’язуючого, наповненого частинками оксиду хрому, оксиду алюмінію і аеросилу для захисту від корозійних середовищ та теплових полів.

Висока ефективність застосування двошарових покриттів підтверджена при захисті рефлекторів антен. Аналіз характеру руйнування покриття показав, що корозійна та зносостійкість розроблених покриттів визначається концентрацією, дисперсністю, природою наповнювача та товщиною ПКП.

Отже, одержані результати промислових досліджень підтверджують високу корозійну та зносостійкість розроблених полімеркомпозиційних двошарових покриттів, які дозволяють збільшити довговічність параболічних антен за рахунок високої зносо- і корозійної стійкості, а також – внаслідок багаторазового відновлення зруйнованих поверхонь покриття, що зменшить потребу у новому устаткуванні.

Економічна ефективність від впровадження розроблених захисних ПКП полягає у [171] економії алюмінієвих сплавів та кольорових металів внаслідок заміни їх більш дешевою сталлю Ст.3 та в економії за рахунок ліквідації втрат матеріалів, тари, готової продукції, заробітної плати, електроенергії.



Рис.5.7.Вигляд поверхні антени після нанесення полімеркомпозиційного захисного покриття

Для нанесення захисних покриттів спроектована виробнича дільниця (додаток К), на процес нанесення розроблена технологічна інструкція ТІ 2574-004 (додаток Л). Економічний ефект за час експлуатації антен із нанесеним захисним покриттям склав 39 тис. 280 грн., за рахунок відмови від використання алюмінієвих сплавів та емалей [додаток М].

5.4. Висновки

Результати дослідження впливу агресивних середовищ на корозійну стійкість зразків свідчать, що витримка покриттів протягом 720 год при 293К в технічній воді, бензині, ацетоні призводить до набухання покриття і збільшення маси зразків. У розчинах неорганічних кислот (H_2SO_4 , HNO_3) покриття з ПКМ частково руйнуються, про що свідчить зменшення маси зразків на 2-4%. Зменшення маси зразків із Ст.3 без покриття складає 30%.

Виробничо-промисловими випробуваннями встановлено, що багатопшарове покриття з ПКМ на основі епоксидного в'язучого, наповненого частинками оксиду алюмінію і γ -амінопропілаеросилу, а також армованого базальтовими волокнами нанесене на ущільнюючі елементи корпусів відцентрованих насосів, після 8000 год. роботи має незначний знос.

Впровадження розроблених захисних покриттів дозволяє збільшити термін служби насосів за рахунок багаторазового нанесення покриттів на одні й ті ж деталі, чим зменшує потребу в нових дорогих ущільнюючих елементах.

Застосування покриттів з ПКМ дозволяє одержати напівглянцеву поверхню ($R_a = 3-5$ мкм) безконтактних ущільнюючих елементів корпусів насосів і, відповідно, покращувати їх гідродинамічні характеристики, підвищуючи к.к.д. насосів на 4-5 %.

Загальний економічний ефект від впровадження захисних покриттів на ущільнюючі елементи відцентрових насосів у Гусятинській КС-38Б склав у 2001 році 80 тис. 364 грн., а на перший квартал 2002 року – 27 тис. 405 грн.

Виробничо-промисловими випробуваннями підтверджено високу зносо- і корозійну стійкість полімеркомпозиційних покриттів на основі епоксидної

матриці ЕД-20 та дисперсних наповнювачів оксиду алюмінію та аеросилу. Застосування захисних покриттів з ПКМ дозволяє збільшити міжремонтний період роботи обладнання у 3,0-3,5 разів, підвищити корозійну стійкість у 2,5-2,7 разів, зносостійкість – у 2,0-2,3 рази. Для нанесення захисних покриттів спроектовано виробничу ділянку, розроблено та передано замовнику технологічну документацію (ТІ 2574-004). За період 2000-2002 рр. захисне полімеркомпозиційне покриття нанесене на тильні сторони рефлекторів 32 антен. Економічний ефект за час їх експлуатації за рахунок відмови від використання алюмінієвих сплавів та емалей склав 39 тис. 280 грн.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологію та досліджено параметри формування виробів на основі епоксидної смоли ЕД-20, наповненої комбінацією полідисперсних та волокнистих наповнювачів. Вперше запропоновано проводити ізотермічну обробку матеріалів на стадії затвердження з метою інтенсифікації технологічного процесу.

2. Встановлено, що завдяки ізотермічній обробці (після 20 хв. затвердження на повітрі при н. у. витримати при температурі 333 К протягом 35 хв., далі при температурі 293 К – 45 хв., і при температурі 313 К – 30 хв.) поліпшуються фізико-механічні характеристики на 13-15%, а теплофізичні – на 18-21 %, при зниженні внутрішніх напружень на 18-20 %.

3. Виявлено, що структурування матриці, яке відбувається на початкових стадіях затвердження епоксикомпозитів, залежить від природи наповнювачів. Встановлено, що введення наповнювачів з більшою поверхневою енергією зменшує площу екстремуму тангенса кута механічних втрат і прискорює час прояву структуруючих ефектів, що призводить до прискорення формування ПКМ.

4. Встановлено, що УЗ обробка сприяє підвищенню степені зшивання, забезпечує збільшення поверхні контакту наповнювача з полімером, тиксотропію та дегазацію покриття внаслідок збільшення ефективної кількості активних центрів на поверхні дисперсних наповнювачів і реальної поверхні міжфазного контакту. Це дозволило додатково регулювати реологічні властивості та підвищити фізико-механічні і теплофізичні характеристики композитів. Оптимальний режим УЗ-обробки: 4 хв. при амплітуді коливань 15-20 мкм і частоті 22 кГц.

5. Встановлено, що введення оксидів хрому та алюмінію, аеросилу та γ -амінопропілаеросилу сприяє зміні реологічних властивостей, та підвищенню фізико-механічних і теплофізичних характеристик ПКМ на 18-25% внаслідок фізичної та хемосорбційної взаємодії, а армування скляним і базальтовим волокнами забезпечує додаткове підвищення вищевказаних характеристик на 28-32 %.

6. Шляхом математичного планування режимів формування епоксидних композицій за експлуатаційними характеристиками виведено залежність ударної в'язкості і теплостійкості від режимів ізотермічної обробки та тривалості УЗ обробки. За результатами математичного планування встановлено такі режими формування епоксидних композицій: тривалість УЗ обробки композиції $\tau = 4 \pm 0,2$ хв; температура першого нагрівання при ізотермічній обробці $T_1 = 333$ К; температура другого нагрівання при ізотермічній обробці $T_2 = 313$ К.

7. Запропоновано методику та розроблено прилад для визначення динамічних механічних характеристик ПКМ (дійсної G' і уявної G'' частин динамічного модуля зсуву, а також тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$), на основі яких запропоновано конкретизовані режими формування епоксинаповнених композитів.

8. Розроблено нові багатошарові зносостійкі покриття, які характеризуються регульованим діапазоном реологічних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей, а також впроваджено технологією нанесення їх на безконтактні ущільнюючі елементи магістральних газотранспортних насосів і рефлектори параболічних антен. Загальний економічний ефект від впровадження захисних покриттів на ущільнюючі елементи відцентрових насосів в Гусятинській КС-38Б у 2001 році склав 80 тис. 364 грн., а за перший квартал 2002 року – 27 тис. 405 грн.; економічний ефект завдяки нанесенню ПКП на рефлектори антен у НДВП “Промінь” протягом 2000-2002 років склав 39 тис. 280 грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия.-М.: Машиностроение, 1980. – 120 с.
2. Промышленные полимерные композиционные материалы / Пер. с англ. Под. Ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
3. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. - Мн.: Навука и техніка, 1992. – 256с.
4. Сухарева Л. А. Долговечность полимерных покрытий. – М.: Химия, 1984. – 368 с.
5. Белый В.А., Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Полимерные покрытия. – М.: Наука и техника, 1976. – 416 с.
6. Тененбаум М.Н. Сопротивление абразивному изнашиванию. - М.: Машиностроение, 1976. - 271 с.
7. Износостойкие композиты на основе реактопластов / П.В.Сысоев, М.М. Близнец, А.Л. Зайцев и др. - Мн.: Наука и техника, 1987. - 192с.
8. Фокин Н.М., Емельянов Ю.В. Защитные покрытия в химической промышленности. - М.: Химия, 1981. - 304 с.
9. Защита химического оборудования неметаллическими покрытиями / Л.Г. Богатков, А.С. Булатов, В.Б. Моисеев и др., - М.: Химия, 1989. - 288с.
10. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия.-Л.: Химия,1982.–320 с.
11. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. - М.: Химия, 1981. – 736 с.
12. Пахаренко В.А. Наполненные термопласты. Справочник – К.: Техніка, 1986. – 182 с.
13. Композиционные материалы в технике / Д.М. Карпинос, М.И. Тучинский, А.Б.Сапожников и др. - К.: Техника, 1985. - 152с.
14. Wilson R.W. Surface Treatment to Combat Wear.- First European Tribology Congress. The Inst. Of Mech. Eng. Conf. Publication 18, 1973, P. 165-176.
15. Стухляк П.Д.. Эпоксидные композиты для защитных покрытий. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
16. Вольфсон С.А. Новые пути создания полимеркомпозиционных материалов//Ж-л Всес. хим. об-ва им. Менделеева,–1989.–Т.35, №5.–С. 816-819.

17. Пахаренко В.А., Кириенко Е.М., Никитский А.В. Термостойкие полимеры // Новое в науке, технике, производстве – Общество "Знание" СССР, 1984. – Серия 8. – №3. 45 с.
18. Промышленные полимерные композиционные материалы / Пер. с англ. Под. Ред. П.Г.Бабаевского,- М.: Химия, 1980. - 472с.
19. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. - М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
20. Арон Я.В., Ребиндер П.А. Наполнение полимерных систем // ДАН СССР, - 1946. - Т.52, №12. - С.235-239.
21. Финкельштейн М.И. Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов. - Л.: Химия, - 1983. – 119 с.
22. Стухляк П.Д., Шкодзинский О.К., Мылык И.М. Экспериментально-теоретические аспекты разработки эпоксидных композитов для антифрикционных покрытий. – International symposium tribological problems in kontakt. Insycont. Krakow, - 1990. – P.196-206.
23. Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. Дослідження релаксаційних процесів затвердження оксидонаповнених эпоксидних систем // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2000. - №7. – С.91– 94.
24. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. – 304 с.
25. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - К.: Наукова думка, 1972. - 153 с.
26. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. – 260 с.
27. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. -К.: Наукова думка, 1983. – 144 с.
28. Wada Y. Mechanical dispersions and transition phenomena in semicrystalline polymers. – J. Phys. Soc. Jap., -1961, 16, N 6, p. 1226-1234.
29. Султанев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А., Гуренков М.С.. Молекулярное движение в граничных слоях эпоксидных полимеров // Высокомол. соед. – 1975. – т.17 (Б). - №11. – С. 162-165.

30. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, - 1978. – 184 с.
31. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов.- М.: Химия, - 1980. - 224 с.
32. Стухляк П.Д., Близнец М.М. О влиянии оксидов металлов на износостойкость модифицированных эпоксидных смол // Трение и износ. - 1989. - Т.10, - №3. - С.473-478.
33. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. - М: Химия, 1982. - 232с.
34. Черняк К.И. Эпоксидные компаунды и их применение. – Л.: Судопромиздат, 1963. – 254 с.
35. Устройство для нанесения полимерного покрытия на внутреннюю поверхность разъемных изделий: А.с. №1426815 (СССР). / Стухляк П.Д., Коржик В.Н., Быстрый И.И. и др. Б.И. №36, - 1988.
36. Устройство для нанесения покрытий на гибкие пластины: А.с. №1519901 (СССР). / Стухляк П.Д., Коржик В.Н., Быстрый И.И. и др. Б.И. №41, 1989.
37. Устройство для нанесения полимерных покрытий на изделия: А.с. №1622146 (СССР). / Стухляк П.Д., Шкодзинский О.К., Быстрый И.И. и др. Б.И. №3, 1991.
38. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Максимова В.П. Исследование взаимодействия полимеров с наполнителем. – Высокомолекуляр. соедин. Сер. А, - 1960, №10, С.1569-1574.
39. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под общ. ред. Ю.С. Липатова. -К.: Наукова думка, 1986. - Т.1. –376 с.
40. Оксидополимерные материалы матричного типа. / Шило А.Е., Пащенко Е.А.; Отв. Ред. Кислый П.С.; АН УССР. ИСМ.- Киев.: Наукова думка, 1989. – 168 с.
41. Высоцкая Г.Н., Нестеренко А.Е., Веселовский Р.А. Совместимость эпоксидной смолы с поверхностно-активными веществами и свойства композитов, отвержденных в их присутствии. // Композ. полимер. материалы. - 1980. - Вып.7.- С. 11-14.

42. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1977. – 179 с.
43. Мокиенко Р.Л. и др. Исследование влияния растворителей на некоторые свойства связующего на основе эпоксидного олигомера // Композиц. полимерные материалы.- 1982.- Вып.14.- С.44-47.
44. Смирнов Ю.Н., Комаров Б.А., Куш П.П. Химическое конструирование высокопрочных эпоксидных сетчатых полимеров. // Пласт.массы, - 2001. - №9. – С.26-28.
45. Суменкова О.Д., Осипчик В.С., Лебедева Е.Д., Кононова О.А. Влияние наполнителей на процессы отверждения и свойства ЭД-20. // Пласт. массы, - 2001. - №12. – С.35-37.
46. Кандырин Л.Б., Усольцев Б.Е. и др. / Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол. // Пласт. массы, 2000. - №7. – С.34-37.
47. Носальский В.С. Исследование влияния типа связующих на прочностные свойства пластиков. - Проблемы прочности, 1978. - №1. - С.115-117.
48. Стухляк П.Д. Особенности влияния циклического низкотемпературного воздействия на прочность эпоксидных покрытий // Физико-химическая механика материалов. - 1991.- №2. - С. 67-70.
49. Фомичева Т.Н., Синицына О.В., Шодэ Л.Г. Реологические свойства эпоксидных композиций с активными разбавителями // Пласт. массы, 1991. - №11. – С.30-34.
50. Стухляк П.Д., Блинец М.М. О влиянии оксидов металлов на износостойкость модифицированных эпоксидных смол // Трение и износ. - 1989. - Т.10. - №3. - С.473-478.
51. Солодышева Е.С., Фрейдин А.С. и др. Влияние поверхностного слоя на теплофизические свойства эпоксидных полимеров при термических воздействиях. // Композиц. полимер. материалы, 1990, - Вып. 44, С.53-58.
52. Струк В.А., Мануленко А.Ф., Коляго., Воцно А.А. Исследование абразивной износостойкости термопластов, модифицированных структурированными эластомерами. // Трение и износ. – 1984. - Т.5. - №3. - С.546-550.

53. Чоговадзе Г.И., Толгнашвили М.И., Хананашвили Л.М. Композиционные полимерные материалы для энергетики. // Пласт. массы, -1982. - №10. - С.12-13.
54. Пенкин Н.С. Гуммированные детали машин. - М.: Машиностроение, 1977.–198с.
55. Пенкин Н.С. Износ деталей оборудования в абразивных средах и проблемы их износостойкости гуммированием. // Трение и износ, 1982. - т.3. С. 459-466.
56. Зуев Ю.С. Разрушение Эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. - М.: Химия, 1980. – 287 с.
57. Фомина Л.Г., Гридунова Е.В., Рыбалов С.Л. Влияние твердых смазок на износостойкость резин из СКЭП. // Каучук и резина, 1976. - №9. - С.37-40.
58. Thordon, ein neuer Gleitlagerwerkstoff mit hoher Verschleibtestigkeit. - Stahl und Eisen, 1982, Bd. 102, №1, S.43.
59. Семенов И.В. Антифрикционные эластомерные гермитизаторы. // Трение и износ, 1983. - Т.4, №5. - С.942-947.
60. Fallman K. Radial wellendichtringe mit PTFE-beschichtetez Llaufflache. – Techn. Rept., 1982, Vol.9, №2, P.16-17.
61. Матюшин Е.Г., Семенов И.В., Регун А.А. Эластомерные герметизаторы с полимерным покрытием. // В кн. докл. Всесоюз. Науч.-тех. конф. «Технологическое управление триботехническими характеристиками машин». - М.: 1983. - С.242.
62. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. - М.: Химия, 1989. - 288с.
63. Тростянская Е.Б., Комаров Г.В., Рузаков В.И. Изготовление многослойных полимерных пленок. // Пластические массы, 1981, - №9. - С.17-19.
64. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.:ИЛ, 1952, - 452с.
65. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. – 345 с.
66. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров.- М: Химия, 1975. – 350 с.
67. Гуль В.Н., Кулезнев В.Е. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1972. – 275 с.
68. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия, - 1973. – 437с.

69. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия, 1978. – 336 с.
70. Яновский Ю.Г., Дзюра Е.А. Торсионный маятник для исследования динамических характеристик полимерных материалов. // Заводская лаборатория, - 1969. - Т. XXXV - №12. - С.107-111.
71. Торсионный маятник для исследования динамических характеристик полимерных материалов. // Шумский В.Ф. Новые методы исследования полимеров, - Київ: Наукова думка, 1975. - С.129-135.
72. Сергеенков С.И., Яновский Ю.Г. Торсионный маятник для исследования динамических характеристик полимеров. // Заводская лаборатория, 1971. - Т. XXXVII - №5. - С.614-616.
73. Gillham J.K., Roller M.B. Advances in Instrumentation and Technique of Torsional Pendulum and Torsional Braid Analysis. - Polymer Eng. a Sci.-1971, - v.11,- N4 - P.295-304.
74. Lewis A.F., Gillham J.K. Torsional pendulum for determination of dynamic characteristics of polymeric materials. - Appl. Polymer Sci. – 1963. - v.7, - N3. - P. 685-694.
75. Stadnicki S.J., Gillham J.K., Hazony Y. Torsional Braid Analysis for determination of dynamic characteristics of polymeric materials. - Am. Chem. Soc. Polymer Prepr. – 1974. - v.15, - N1. - P. 556-561.
76. Morrison T.E., Zapas L.J. and De Witt T.W. Determination of dynamic characteristics of polymeric materials. - Rev. Sci. Instr. – 1955. - P.27-29.
77. Schoulberg R.H., Zimmerli F.N., Kohler O.C. Torsional pendulum for determination of dynamic characteristics of polymers. - Trans. Soc. Rheol. - 1957. - P.357-359.
78. Forgacs R.L. Determination of dynamic characteristics of polymers. - Rev. Sci. Instr. – 1965. P. 307-310.
79. Dekking P. Determination of Modulus and Dampfing of Viscoelastic Materials. Central laboratory, T.N.O.Delft (Holland) n. 100-025, - 1959. – P.211-213.
80. Cox W.P., Neilsen L.E. and Keeney R.J. Pendulum for determination of dynamic characteristics of polymers Polym. Sci. – 1957. - P.365-367.

81. Плюдеман Е.И. Поверхности раздела в полимерных композитах: Пер. с англ. под ред. Г.М.Гуныева.-М.:Мир,1978.-Т.6.-296с.
82. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. // Под ред. Черняка М.Г. – М.: Химия, 1965. – 320 с.
83. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Горобинская В.Д., Бомбырь Л.И. Непрерывное базальтовое волокно // Стекло и керамика. – 1983. – №9. – С. 14.
84. Тутаков О.В., Божко В.И. Температуроустойчивые ткани из базальтовых волокон // Текстильная промышленность. – 1981. – №1. – С. 9-10.
85. Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. Торсійний маятник для дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – Львів. – 2000. - №3. – С.82 – 83.
86. Паничкина В.В., Уварова И.В.. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. – К.: Наукова думка, - 1973. – 174 с.
87. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсного анализа порошков. – М.: Химия, 1971. – 246 с.
88. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. - М.: Наука, 1974. – 115 с.
89. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1976. - 232 с.
90. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, - 1980. – 256 с.
91. Дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдей. Инструкция по эксплуатации.- Будапешт: Венгерский оптический завод.-256с.
92. Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for study of corrosion protection by polymer coatings // Journal of Applied Electropchemistr. – 1995. - V.25, - N3. - P.187-202.
93. Rammelt U., Reinhard G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals//Progress in organic Coatings. - 1992. - V.21, - N6.-P.205-226.
94. Зазимко В.Г. Оптимизация свойств строительных материалов. - М.: Транспорт, 1981. – 103 с.

95. Барабашук В.И., Креденцер Б.П., Мирошниченко В.И. Планирование эксперимента в технике.-К.:Техника,1984. - 200 с.
96. Адлер Ю.П., Маркова Ю.В., Трановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М.: Наука, 1976, - 275с.
97. Пляскин И.И. Оптимизация технических решений в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1982. - 173 с.
98. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 264 с.
99. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш.школа, 1983. – 391 с.
100. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. / Под ред. проф. С.Я. Френкеля. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
101. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. О механизмах релаксационных процессов при температурах ниже и выше области стеклования. – В кн.: Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. М.: Химия, 1978. – 422 с.
102. Билым П.А., Попова Н.Г., Печенко К.П., Сергеев В.А., Неделькин В.И. Релаксационные свойства эпоксиангидридных композиций // Пласт. массы. – 1989. - №9. – С.39-41.
103. Андрианов К. А., Хананашвили П. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1973 – 232 с.
104. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. - Львів: Вища школа, 1980. – 204 с.
105. Букетов А.В. Адгезійна міцність та внутрішні напруження полімер-епоксидних композитів. // Вісник ТДТУ. Тернопіль.–1997.-т.2, №2.-С.107-110.
106. Волосков Г.А., Морозов В.Н., Липская В.А., Коврига В.В. Влияние остаточных напряжений на прочность эпоксиполимеров. // Пласт. массы. – 1984. - №5. – С.29-31.
107. Лазоренко М.В., Шут Н.И., Емельянов Ю.В. Влияние агрессивных сред на структуру и релаксационные свойства эпоксидных покрытий. // Пласт. массы. – 1989. - №4. – С.91-93.

108. Ланцов В.М., Абрамова Е.И., Абдрахманова Л.А. и др. Использование релаксационных методов для исследования кинетики поликонденсационного отверждения. // Пласт. массы. – 1988. - №7. – С.49-50.
109. Смирнов Ю.Н., Розенберг Б.А., Милейко С.Т. и др. О роли химических и физических связей в формировании комплекса физико-механических свойств эпоксифенольных композитов. // Пласт. массы. – 1984. - №4. – С.17-20.
110. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, - 1988. – 192 с.
111. Шен М. Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Химия, - 1974. – 218 с.
112. Штейнберг В. Г. и др. Исследование релаксационных явлений в полимерах.// Высокомол. соед., 1978, Т.А20, № 10, С.2298-2299.
113. Бартенев Г. М. и др. Релаксационные явления в эластомерах. // Высокомол. соед., 1986, Т. А26, №3, С. 627-629.
114. Сломинский Г. Л., Аскадский В.А. Релаксационные свойства наполненных композиций. // Высокомол. соед., 1986, т.А28, №5, С. 1014-1017.
115. Забава Л.К., Пахаренко В.О. Вплив базальтових волокон на процеси полімеризації термореактивних полімерів // Вісник ДАЛПУ. –1999.– №1.– С. 34-36.
116. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. - М.:Мир, 1982. – 327 с.
117. Дехант И. и др. Инфраструктурная спектроскопия полимеров. / Пер. с нем. М.: Химия, 1976. – 471 с.
118. Липатов Ю.С., Филипович А.Ю., Веселовский Р.А. Влияние твердой поверхности на процесс формирования эпоксидного клея. // Докл. АН СССР, 1984.-Т.275 - С.118-121.
119. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхностных ОН-групп. / Успехи фотоники. - Л.: Из-во ЛГУ, 1974. - №4. - С. 51-74.
120. Благонравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. - М.: Химия, 1970. – 248 с.
121. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Мир, 1971. - 420 с.
122. Чернин И.З., Смехов Ф.Н., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 228 с.

123. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. - М.: Химия, 1982. - С. 158-163.
124. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. - М.: Химия, 1985. - 240 с.
125. Бабаевский П.Г. Отвеверждающиеся олигомер-олигомерные и полимер-полимерные композиции // Пласт. массы.—1981.—№4.— С.37-41.
126. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. - М.: Физматгиз, 1960. - 430 с.
127. Липатова Т.Е., Шейнина Л.С. О влиянии аэросила на кинетику формирования линейных полиуретанов. //Высокомол. соединения, - 1976,- т. 18 Б, - №1, - С. 44-47.
128. Морозова Е.М., Травникова Л.А. и др. Полимеризация мономеров акрилового ряда в присутствии аэросила. // Пласт. массы, - 1981, -№7. -С.7-8.
129. Плюдеман Э. Роль силановых аппретов в образовании адгезионной связи на поверхности раздела. // Композиционные материалы, т. 6. Поверхность раздела в полимерных композитах. - М.: Мир, 1978, С.181-227.
130. Головкин Г.С., Дмитренко В.П.. Реализация механических свойств армирующих синтетических волокон в процессе изготовления термопластичных композиционных материалов. // Пласт. массы, - 1989, - №9. -С.45-48.
131. Скола Д. Высокомодульные волокна и поверхность раздела в полимерных волокнистых композитах // Композиционные материалы. Т. 6. Поверхности раздела в полимерных композитах. - М.: Мир, 1978. - С. 228-291.
132. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. - К.:Техніка, 1981.-184с.
133. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов. - К.: Вища школа, 1976. - 180 с.
134. Зеленецкий А.Н., Горбаткина Ю.А.,Куперман А.М., Зеленский Э.С. Взаимодействие волокно-матрица в композиционных материалах на основе полипропилена, стеклянных и базальтовых волокон // Высокомолекулярные соединения. - 1997. - Серия А. - Т. 39. - №10. - С. 1659-1665.
135. Барановский В.М.. Теплофизические свойства модифицированных полимеров: Учеб.пособие. - К.: КГПИ, 1983. - С.82-84.

136. Кальба Є.М., Букетов А.В., Барановський В.М., Василівський В.С. Структурні зміни в наповнених полімеркомпозиційних матеріалах під впливом теплового поля // Машинознавство. - 1999. - №2. - С.31-32.
137. Липатова Т.Е. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.- К.: Наукова думка, 1974. - 208 с.
138. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.- М.: Химия, 1978.- 545с.
139. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров.- М.: Химия, 1967.- 232с.
140. Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетки и другие аналогичные материалы. - М.:Мир, 1984. – 328 с.
141. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. - М.:Химия, 1984. – С.16-21.
142. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія.-Львів: Світ, 1994.-279с.
143. Юликова Ю.Ф., Лавров Т.И., Евтина А.А., Лобанова Л.А. Изготовление шлифовальных кругов повышенной твердости и прочности путем использования шлифовальных материалов различных зернистостей // Абразивы. - 1981. - №1. - С.6-12.
144. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Агрегация частиц в седиментационных системах // Ж-л Всесоюз. хим. об-ва им.Менделеева. - 1984.-Т.34, №2. - С.182-191.
145. Ребиндер П.А. О развитии физико-химической механики.- В кн.: Теоретическая и инструментальная реология.- Минск: Наука и техника.- 1970, -т.1.-С.3-6.
146. Вербицкая Н.А., Влияние комплексных соединений рения (R), молибдена (V) с макроциклическими лигандами на процессы структурообразования эпокси-полиуретанового связующего // Пласт. массы. - 2001. - №7. -С.10-14.
147. Липатов Ю.С. Физикохимические процессы на границе раздела в полимерных композициях.- В кн.: Физическая химия полимерных композиций.-К.: Наукова думка, 1974. - С.3-17.
148. Турусов Р.А., Вуба К.Т., Фрейдин А.С., Суляева В.П., Бабич В.Ф., Андреевская Г.Д. Некоторые аспекты исследования пограничных слоев в системах полимер - твердое тело.- В кн.: Физическая химия полимерных композиций.-К.: Наукова думка. - 1974. - С.88-96.

149. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака.- М.: Мир, 1983.-Ч.1. - 384 с.
150. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А., Авакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров.-М.:Химия, 1977. - 256 с.
151. Лаптий С.В., Яковенко С.Г., Ватулев В.Н., Керча Ю.Ю., Ярошенко В.В., Греков А.П. Исследование структурных изменений в жестких доменах сегментированных полиуретанов при введении ионногенных групп // Композиц. полимер. материалы. - 1982. - Вып.14. - С.40-43.
152. Степаненко Л.В., Гулько Л.П., Храновский В.А., Недашсковская В.С., Ворона В.В. Структурные исследования смесевой сополиуретановой композиции // Композиц. полимер. материалы. - 1982. - Вып.15. - С.50-54.
153. Морозова Е.М., Елисеева В.И., Травникова Л.А. Влияние границы раздела мономер – наполнитель на структурообразование и кинетику полимеризации.- В кн.: Физическая химия полимерных композиций.-К.: Наукова думка. - 1974.-С.136-148.
154. Липатников Н.А., Макаревич И.П., Храновский В.А., Куценко О.М. Сравнительные исследования сегментированных полиэфируретаномочевин методами сорбции и ИК-спектроскопии // Композиц. полимер. материалы. - 1979. - Вып.2. - С.40-46.
155. Егоренков Н.И., Лин Д.Г., Белый В.А. Влияние контактных реакций расплава полиэтилена с металлом на окисление полиэтилена // Доклады АН СССР, Т.207, №2.-1972.-С.397-400.
156. Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лин Д.Г. Исследование контактного окисления полиэтилена методом ИК-спектроскопии МНПВО // Композиц. полимер. материалы.-1982.-Вып.13.-С.46-53.
157. Компаниец В.А. О взаимодействии эпоксидно-диановой смолы с поверхностью меди // Композиц. полимер. материалы.-1979. - Вып.2. -С.52-55.
158. Сироватка Л.А., Гороховский Г.А. Формирование структуры композиций на основе эпоксидно-диановой смолы ЕД-20 и дисперсного цинка // Композиц. полимер. материалы.-1982.-Вып.15.-С.27-29.
159. Ярошенко В.В., Горичко Е.Я., Греков А.П., Хелеменская Г.В. Особенности получения водных дисперсий полиуретаносемикарбазидов,

- стабилизированных поверхностно-активным веществом // Композиц. полимер. материалы.-1982.-Вып.13.-С.13-19.
160. Муров В.А. Полимерные защитные покрытия. // Ж-л Всесоюз.хим.об-ва им. Менделеева. - 1988. - Т.33, №3. - С.264-271.
 161. Тынный А.Н. Прочность и разрушение при воздействии жидких сред. - К.: Наукова думка, 1975. – 194 с.
 162. Воробьева Г.А. Химическая стойкость полимерных материалов. - М.: Химия, 1981. – 259 с.
 163. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации.- М.: Химия, 1980. – 248 с.
 164. Носов А.М., Новиков Н.И. Влияние режима отверждения эпоксидных олигомеров на их стойкость к окислительному термостарению // Пластические массы.- 1981. - №7. - С.58-61.
 165. Бейда В.И. и др. Кислотостойкие эпоксидные связующие для стеклопластиков // Пластические массы. - 1988. - №8. - С.61-63.
 166. Ребиндер П.А. Промежуточные слои // Ж-л Всесоюз. хим. об-ва им. Менделеева. - 1963. - Т.162, №8. - С. 317-320.
 167. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов.- М.:Химия, 1974. – 270 с.
 168. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. - М.: Химия, 1977. – 194 с.
 169. Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии. - М.: Химия, -1964. –120 с.
 170. Бугай Б.Г., Зінь І.В., Білий М.Н., Похмурська М.Т. Стійкість нових лакофарбних покриттів ВАТ "Галак" у корозійних середовищах // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. - Корозія-98: Матеріали IV Міжнарод. конференції-виставки. - Львів: ФМІ, 1998. - С.265-268.
 171. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибирование лакокрасочных покрытий. - М.: Химия, 1980. – 200 с.
 172. Чехова А.С. Правила производства ремонтностроительных работ, нормы и расценки. - К.: Будівельник, 1986. – 912 с.