

УДК 667.64:678.026

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ НАПОВНЮВАЧА НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ ТА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ В ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

А. В. БУКЕТОВ, В. М. КРАСНЕНЬКИЙ

Херсонська державна морська академія

Вивчено вплив вмісту і фізичної природи грубо- (60...65 μm) і дрібнодисперсних (3...10 μm) часток на адгезійну міцність і залишкові напруження у епоксикомпозитах для функціонально-градієнтних покриттів. Оптимізовано температурно-часові режими зшивання епоксидної матриці. Максимальну адгезійну міцність (49,2...50,0 МПа) спостерігали після введення в епоксидний олігомер наповнювача оксиду міді (60... 65 μm) за вмісту $q = 60...80$ т.р на 100 т.р епоксидної матриці. Залишкові напруження 4,5...4,8 МПа.

Ключові слова: *адгезійна міцність, залишкові напруження, функціонально-градієнтні покриття, епоксикомпозит.*

Одним із напрямків підвищення ресурсу експлуатації технологічного устаткування у різних галузях промисловості, судно- і літакобудуванні є використання полімерних композитних матеріалів (КМ) на епоксидній основі. Відомо [1, 2], що, вживаючи їх як захисні покриття, можна розширити спектр деталей машин і механізмів та збільшити їх довговічність. Актуальні сьогодні одно- чи багатшарові функціонально-градієнтні покриття (ФГП), кожен шар яких має наперед задане функціональне призначення. Зокрема, адгезійний поліпшує міцність зчеплення з основою, демпферний – релаксаційні характеристики адгезиву, перехідний – когезійну міцність, а поверхневий – функціональні (антикорозійні, фізико-механічні, теплофізичні та ін.) характеристики.

Аналіз останніх досліджень. Під час розроблення функціонально-градієнтних матеріалів і захисних покриттів на їх основі важливо вивчити такі основні параметри, як адгезійна міцність і залишкові напруження. Відомо [3], що корозійна чи зносотривкість захисних покриттів суттєво залежить від міцності зчеплення адгезиву із субстратом. Зокрема, під час виникнення тріщини у покриттях внаслідок механічного удару чи градієнта температур корозійні реагенти проникають в об'єм адгезиву та інтенсивно поширюються на межі поділу фаз захисний покриття–металева основа (тоді активується “підплівкова” корозія). З іншого боку, показано [4], що функціональні можливості зносотривких покриттів визначає не лише когезійна, але й адгезійна міцність. Виходячи з цього, можна констатувати, що адгезійна міцність – одна з основних характеристик довговічності захисних, у тому числі і функціонально-градієнтних, покриттів.

Аналіз літературних результатів [5] дає можливість стверджувати про те, що одним із основних критеріїв довговічності матеріалів під час експлуатації є залишкові напруження в полімерних покриттях. Під час формування дво- чи багатшарових покриттів необхідно досліджувати градієнт напружень за товщиною адгезиву. Для його нівелювання потрібно раціонально підбирати режими ступінчастої полімеризації ФГП. З іншого боку, якщо розглядати КМ, ґрунтуючись на позиціях фізико-хімії полімерів, доцільно враховувати градієнт напружень в одно-

шаровому покриві, наповненому дисперсними частками чи дискретними волокнами. Тут навколо наповнювача формуються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) полімеру, які містять адсорбційний шар та поверхневі прошарки [6–8]. Останні спричинені високими залишковими напруженнями через вплив топології поверхні та активності наповнювача на кінетику та термодинаміку процесів зшивання полімеру. Таким чином, залишкові напруження є критерієм ступеня зшивання полімерних, у тому числі і епоксидних, матеріалів, який визначає не лише показники когезійної, але й адгезійної міцності захисних покривів. Тому, створюючи покриття різного функціонального призначення, необхідно комплексно враховувати такі основні характеристики гетерогенних градієнтних матеріалів, як адгезійна міцність та залишкові напруження.

Нижче виконали кореляційний аналіз адгезійної міцності і залишкових напружень в епоксикомпозитах залежно від вмісту і природи введеного в епоксидну в'язь наповнювача.

Матеріали та методика. Досліджували епоксидний олігомер марки ED-20 (ГОСТ 10587-84). Як твердник використали поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78). Для регулювання адгезійних властивостей і залишкових напружень у КМ застосовували наповнювачі з різною дисперсністю, оскільки розмір часток, як і топологія їх поверхні, суттєво впливає на перебіг міжфазової взаємодії під час структуроутворення матеріалів [6, 7]. Зі зменшенням розміру часток збільшується питома площа поверхні наповнювача, а отже, відносний вміст полімеру, який переходить у ЗПШ. Щоб з'ясувати вплив фізичної природи і топології поверхні наповнювачів на властивості КМ, використали грубо- (60...65 μm) і дрібнодисперсні (3...10 μm) частки. Як грубодисперсні наповнювачі застосовували карбід кремнію (ГОСТ 3647-80), карбід бору (ГОСТ 5744-85) і оксид міді, а як

Вид оксиду	Вміст компонентів, %	
	ДМП	ДНП
Полімерна матриця	48	48
Намагнетчені частки оксиду заліза	35	–
Частки графіту	–	40
Носій електричного заряду	5	4
Пігменти, модифікатори	12	8

дрібнодисперсні – діелектричний магнетний (ДМП), немагнетний (ДНП) порошки і оксид хрому зелений (ГОСТ 2912-79). ДМП і ДНП вводили для здешевлення композиції та збільшення адсорбційної взаємодії

на межі фаз полімер–наповнювач внаслідок значної кінетичної, хімічної і магнетної активності дисперсних часток (див. таблицю і рис. 1).

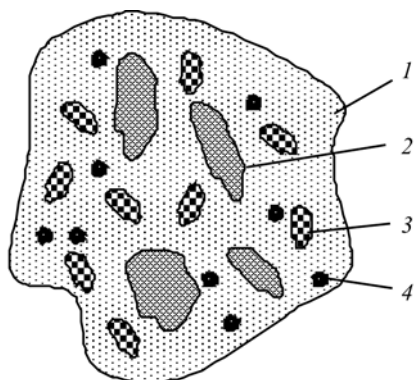


Рис. 1. Схема структури часток ДМП і ДНП: 1 – полімерна матриця; 2 – частки оксиду заліза (ДМП) чи графіту (ДНП); 3 – носій електричного заряду; 4 – пігменти, модифікатори.

Fig. 1. The chart of structure of dielectric magnetic powder (DMP) and dielectric non-magnetic powder (DNP) particles: 1 – polymeric matrix; 2 – iron oxide particles (DMP) or graphite oxide particles (DNP); 3 – electrical charge carrier; 4 – colorants, modifiers.

Характерною ознакою вибраних наповнювачів є присутність на їхній поверхні хімічно активних груп. Тому їх поведінка та хімічна активність суттєво

різняються проти інших дисперсних часток під час використання їх у системі епоксидна матриця–наповнювач. Поверхневі активні групи та інші центри, які мають підвищену адсорбційну активність, можуть блокуватися адсорбованими молекулами води, що негативно впливає на адгезію епоксидних смол, перешкоджає утворенню хімічних і фізичних зв'язків між поверхнею наповнювача та полімером. Тому, щоб вилучити адсорбовані молекули води та інші домішки, очищали дисперсні наповнювачі методом ультразвукової обробки у водному розчині з подальшим просушуванням при 473 К упродовж 3 h.

Вибір технологічних режимів формування КМ – один із основних напрямків дослідження і регулювання їхніх властивостей [8]. Тому тверднули КМ за експериментально встановленим режимом: зразки формували та витримували упродовж 24 h при (293 ± 2) К; нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/мін до 413 К і витримували упродовж 2 h; охолоджували до температури $T = (293 \pm 2)$ К. Для стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж 24 h у повітрі при (293 ± 2) К.

Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували, визначаючи руйнівне напруження за рівномірного відриву пари склеєних зразків (“метод грибків”). Випробовували згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 за швидкості навантаження $v = 10$ N/s (рис. 2а). Діаметр робочої частини зразків $d = 10$ mm. Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [5]. Покриви товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,8$ mm формували на сталевій основі: загальна довжина $l = 100$ mm; робоча $l_0 = 70$ mm; товщина $\delta = 0,3$ mm.

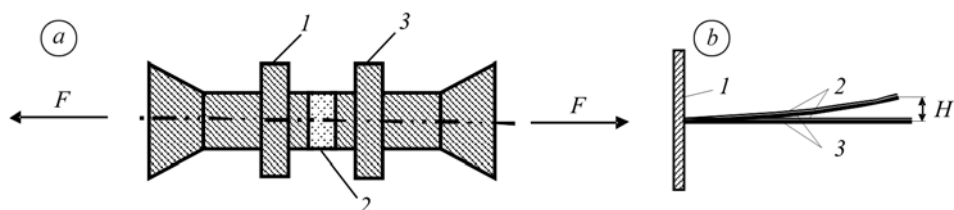


Рис. 2. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів (а) та залишкових напружень у покриттях (б) (а: 1, 3 – основа; 2 – композиція; б: 1 – несуча опора; 2 – захисний покрив; 3 – основа).

Fig. 2. The samples formation for research of adhesive strength of composites (a) and remaining stresses in coatings (b) (a: 1, 3 – basis; 2 – composition; b: 1 – bearing support; 2 – protective coating; 3 – basis).

Під час зшивання на межі поділу фаз захисний покрив–металева основа утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює залишкові напруження розтягу. Внаслідок цього під час зшивання олігомера зафіксовано відхилення основи з покритвом на величину H , значення якої визначали під час завершення експерименту (після полімеризації матеріалу) (рис. 2б). Розкид значень залишкових напружень становив 5% від номінального, а адгезійної міцності – 8%.

Обговорення результатів. Відомо [1, 4], що властивості полімерних композитів залежать не лише від вмісту інгредієнтів, але й технологічних умов їх полімеризації. Тому на початковому етапі встановлювали оптимальні температурно-часові режими зшивання епоксидної матриці. Зшивали композиції за наперед заданими часовими режимами, описаними у методиці дослідження, а в'язь формували за стехіометричного співвідношення компонентів епоксидний діановий олігомер–твердник 10:1. Під час випробувань температуру полімеризації змінювали від 373 до 453 К. Виявили немонотонну залежність адгезійної міцності і залишкових напружень в епоксидній матриці від температури її зшивання (рис. 3). Зо-

крема, з ростом температури полімеризації епоксидної в'язі від 373 до 393 К адгезійна міцність матриці збільшується від 17,3 до 20,8 МПа. Екстремальне значення міцності адгезійних з'єднань на кривій залежності $\sigma_a(T)$ спостерігали при температурі полімеризації матеріалу 413 К ($\sigma_a = 25,8$ МПа). Подальше підвищення температури зшивання до 433...453 К призводить до зменшення адгезійної міцності епоксидної матриці до 24,6...25,2 МПа.

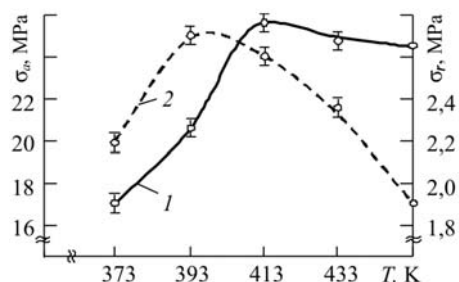


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності (1) і залишкових напружень (2) у КМ від температури полімеризації епоксидної матриці.

Fig. 3. Dependence of adhesion strength (1) and residual stresses (2) in composites on polymerization temperature of the epoxy matrix.

Виявлено, що одним із критеріїв довговічності покриттів є залишкові напруження, тому додатково досліджували залежність залишкових напружень матриці від температури зшивання епоксидної в'язі. Встановлено (рис. 3, крива 2), що з підвищенням температури полімеризації від 373 до 393 К вони збільшуються від 2,20 до 2,62 МПа. Це зумовлено тим, що при 393 К формується матеріал зі структурою з високим вмістом гель-фракції, а отже, і значною когезійною міцністю. Зі збільшенням ступеня зшивання епоксидної в'язі залишкові напруження зростають внаслідок формування неврівноваженого стану у системі [8]. При 413 К вони знижуються несуттєво, порівняно з екстремумом, і становлять 2,58 МПа, що, очевидно, зумовлено збільшенням швидкості перебігу релаксаційних процесів. Це, у свою чергу, забезпечує формування матеріалу з максимальною адгезійною міцністю (за наперед заданого температурного діапазону дослідження) і незначними залишковими напруженнями.

Встановлено, що з підвищенням температури зшивання від 413 до 433...453 К утворюється матриця зі значною рухливістю макроланцюгів. Підтверджує це різке зниження залишкових напружень від 2,58 до 1,91...2,36 МПа. Тут утворюється матеріал з мікрообластями, яким властива різна молекулярна рухливість через послаблення фізико-хімічної взаємодії між макромолекулами епоксидної смоли ЕД-20. Це поліпшує пластичність матеріалу, а також сприяє формуванню незшитих мікрообластей у композиті. Аналізуючи графіки на рис. 3, можна стверджувати, що при таких температурах зшивання епоксидної матриці формується кінетично і термодинамічно нестабільний матеріал з невисокими адгезійними і когезійними характеристиками. На кривих температурної залежності адгезійної міцності та залишкових напружень виникають максимуми. Це зумовлено, імовірно, формуванням під час структуроутворення епоксидної матриці асоціатів макромолекул або надмолекулярних утворень, які є результатом міжфазової взаємодії системи епоксидний олігомер–твердник. Кількість таких утворень в одиниці об'єму матриці визначається перебігом процесів взаємодії макромолекул епоксидного олігомера з твердником. Встановлено оптимальну температуру зшивання епоксидної матриці 413 К, якій властиві адгезійна міцність до металевої основи 25,8 МПа і залишкові напруження 2,6 МПа.

Відомо, що міцність адгезійних з'єднань і залишкові напруження в системі захисний покриття–металева основа залежать від топології поверхні наповнювача і його активності до в'язі [6, 8]. Тому заздалегідь методом електронної мікроскопії аналізували топологію поверхні і форму часток дрібнодисперсних наповнювачів. Встановили, що активними наповнювачами можна вважати частки ДМП і ДНП, які мають добре розвинуту поверхню з боковими відхиленнями і розгалуження-

ми (стрілки на рис. 4*a, b*). Це забезпечує активність поверхні часток у взаємодії з макромолекулами епоксидної в'язі під час структуроутворення КМ. Водночас частки оксиду хрому зеленого мають, в основному, сферичну і кристалічну форму з гладкими гранями (рис. 4*c*). На нашу думку, використовуючи цей наповнювач, слід очікувати зменшення відносної активності адсорбційних процесів на межі поділу фаз. Слід зауважити, що суттєво на перебіг міжфазових процесів під час структуроутворення КМ впливає також хімічна активність дисперсних часток.

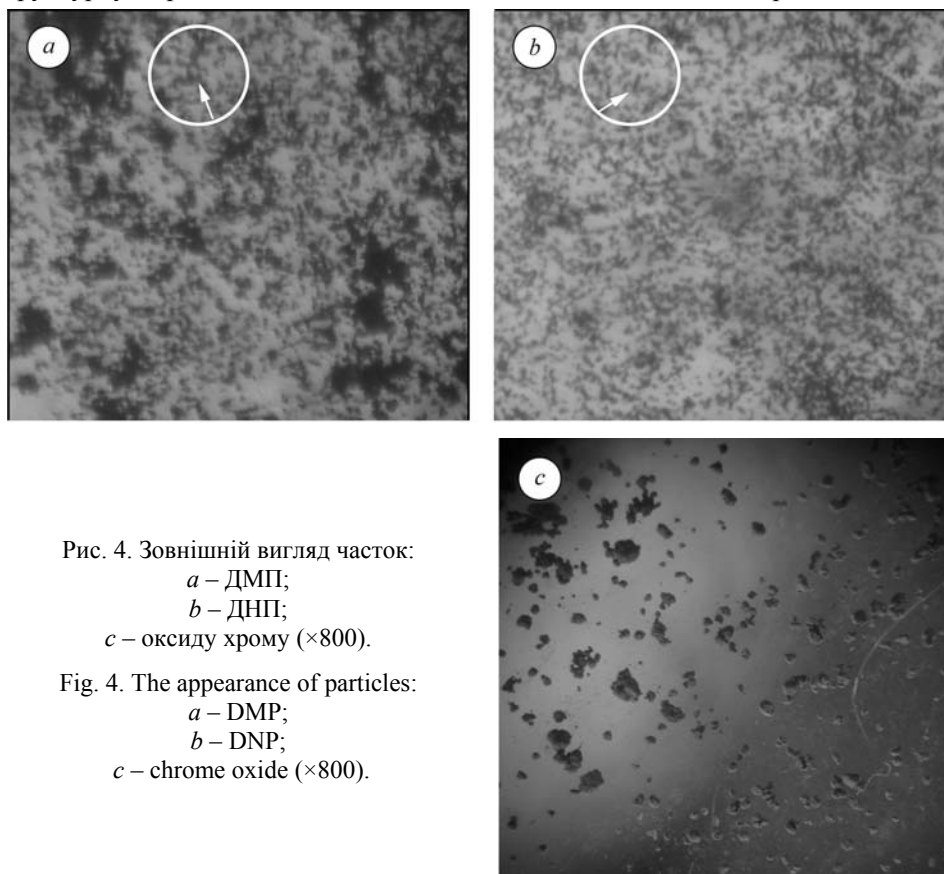


Рис. 4. Зовнішній вигляд часток:
a – ДМП;
b – ДНП;
c – оксиду хрому ($\times 800$).

Fig. 4. The appearance of particles:
a – DMP;
b – DNP;
c – chrome oxide ($\times 800$).

Для визначення оптимального вмісту наповнювачів у КМ випробовували у декілька послідовних етапів. На першому досліджували вплив вмісту дрібнодисперсних часток (3...10 μm) ДМП, ДНП і оксиду хрому (Cr_2O_3) на адгезійну міцність КМ. Попередньо встановили, що адгезійна міцність епоксидної матриці становить 25,8 МПа. З введенням часток її залежність від вмісту наповнювача стає немонотонною.

Після введення в епоксидну в'язь як наповнювача ДМП на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту часток з'являється максимум при $q = 40 \text{ m.p}$ (тут і далі за текстом m.p приведено на 100 m.p епоксидної в'язі). Адгезійна міцність такого композиту зростає від 25,8 (для ненаповненої епоксидної матриці) до 44,8 МПа (рис. 5*a*). Надалі зі збільшенням вмісту дисперсних часток від 40 до 60 m.p вона зменшується з 44,8 до 31,7...39,2 МПа.

Отримані результати можна пояснити так. Під час введення у в'язь критичного вмісту дисперсних часток ДМП ($q = 40 \text{ m.p}$) формується структура КМ з максимальною кількістю полімеру у ЗПШ [6–8]. Очевидно, при цьому в адсорбційному шарі макромолекули епоксидного олігомера взаємодіють з активними центрами на полімерній поверхні діелектричного магнетного порошку. Водночас у поверхневих прошарках, розміщених на певній віддалі від поверхні часток у

ЗПШ, утворюються надмолекулярні глобулярні і фібрилярні структури, що також вказує на збільшення вмісту гель-фракції в об'ємі полімеру. Крім того, частки ДМП мають некомпенсоване магнетне поле, яке активує домени макромолекул епоксидного олігомера до фізичної взаємодії. Внаслідок цього збільшується реакційна здатність макромолекул до міжфазової взаємодії і утворення надмолекулярних асоціатів. Зі збільшенням вмісту ДМП понад 40 т.р адгезійна міцність КМ зменшується. За результатами оптичної мікроскопії, це пов'язано зі зменшенням змочування наповнювача олігомером і виникненням внаслідок таких процесів дефектів у матеріалі. Підтверджують наведене вище результати дослідження залишкових напружень і структури КМ методом оптичної мікроскопії.

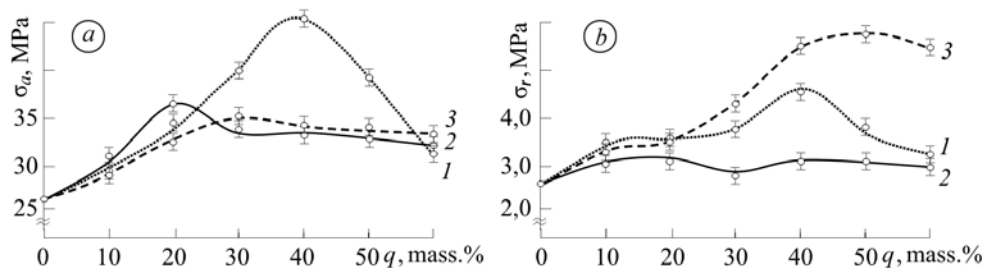


Рис. 5. Залежність адгезійної міцності (а) і залишкових напружень (б) у КМ від вмісту (q) наповнювачів (3...10 μm): 1 – ДМП; 2 – ДНП; 3 – оксид хрому.

Fig. 5. Dependence of adhesion strength (a) and remaining stresses (b) of composites on fillers content (q) (3...10 μm): 1 – DMP; 2 – DNP; 3 – chrome oxide.

Залишкові напруження в епоксидній матриці становлять 2,6 МПа (рис. 5b). З введенням у в'яз часток ДМП за вмісту $q = 40... 50$ т.р вони зростають з 2,6 до 3,9...4,5 МПа. Це свідчить про виникнення значної кількості фізичних і хімічних зв'язків на межі поділу фаз полімер–наповнювач та полімер–металева основа. Отже, когезійна міцність епоксидних композитів за цього вмісту наповнювача підвищується. Водночас зауважимо, що під час руйнування зразків спостерігали адгезійно-когезійний відрив, що важливо під час формування покривів з підвищеними експлуатаційними характеристиками (рис. 6). Відомо, що для формування захисних покривів важливо забезпечити рівноважні значення між нормальними і тангенціальними напруженнями на межі поділу фаз покрив–основа [8]. Тут значення когезійної міцності і міцності адгезійних з'єднань суттєво не відрізняються, через що збільшується довговічність захисних покривів. Після введення у в'яз часток наповнювача за вмісту 20 т.р під час руйнування зразків, в основному, фіксували когезійний відрив, за вмісту 40 т.р – змішаний, а за 60 т.р – адгезійний (рис. 6). Можна стверджувати, що за критичного вмісту наповнювача ($q = 40$ т.р) значення нормальних і дотичних напружень суттєво не відрізняються, що забезпечує формування матеріалу з оптимальними адгезійними і когезійними властивостями (рис. 7). Отже, за критичного вмісту часток ДМП зшивання полімеру у ЗПШ максимальне. Зі збільшенням їх вмісту до 60 т.р знижуються і адгезійна міцність, і залишкові напруження, що свідчить про погіршення когезійних властивостей, з одного боку, та збільшення вмісту золь-фракції у КМ – з іншого.

Після введення у в'яз часток ДНП на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту дисперсного наповнювача також з'являється один максимум (рис. 5a). Доведено, що за вмісту часток ДНП 20 т.р адгезійна міцність КМ підвищується з 25,8 (для матриці) до 36,4 МПа. Подальше збільшення вмісту до 60 т.р призводить до її зменшення від 36,4 до 33,2...34,6 МПа. Крива зміни залишкових напружень практично корелює з кривою залежності адгезійної міцності від вмісту наповнювача ДНП. При цьому за вмісту часток 30...40 т.р напруження зростають від 2,6 (для епоксидної матриці) до 2,9...3,0 МПа (рис. 5b).

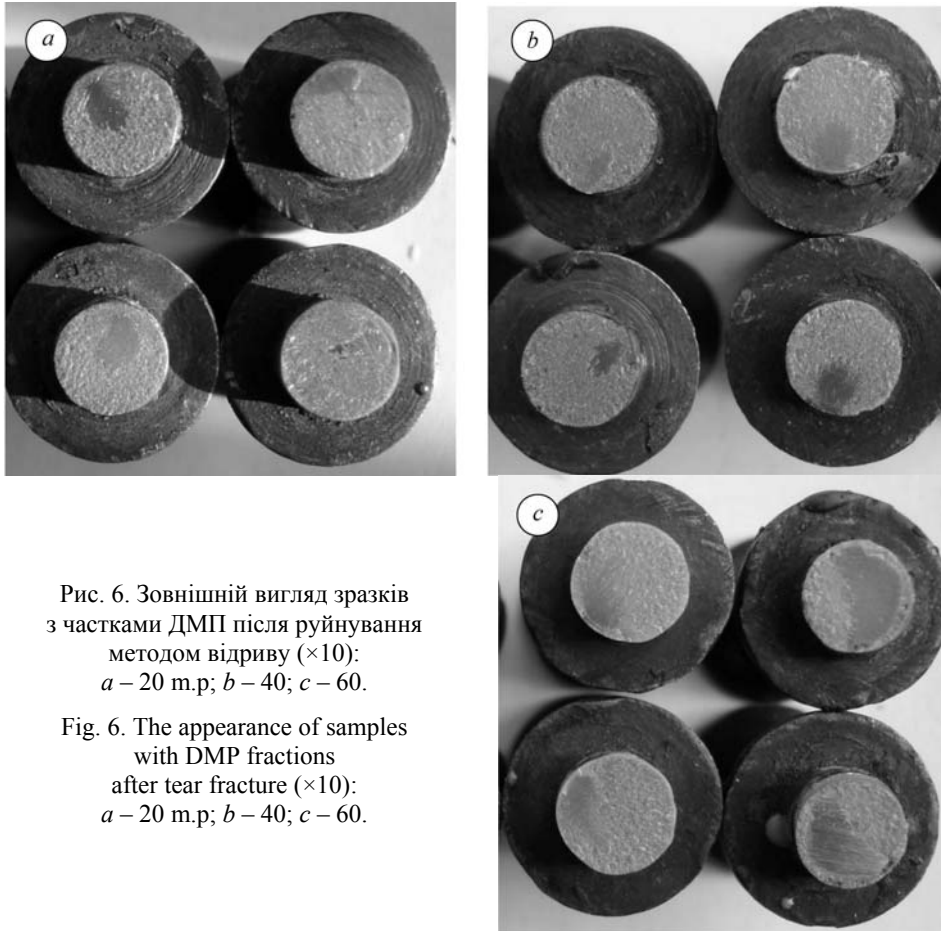


Рис. 6. Зовнішній вигляд зразків з частками ДМП після руйнування методом відриву ($\times 10$):
a – 20 м.р; *b* – 40; *c* – 60.

Fig. 6. The appearance of samples with DMP fractions after tear fracture ($\times 10$):
a – 20 m.p; *b* – 40; *c* – 60.

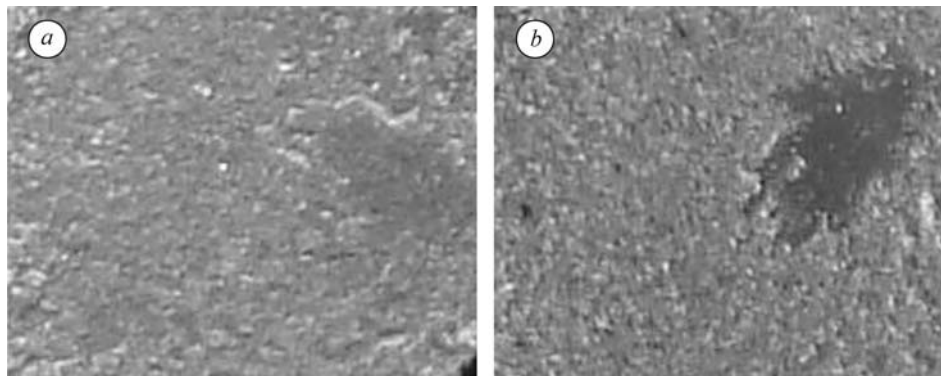


Рис. 7. Характер руйнування клейових з'єднань, які містять частки ДМП ($\times 250$):
a – когезійний відрив; *b* – змішаний.

Fig. 7. Character of fracture of glued joints, that contain DMP particles ($\times 250$):
a – cohesive tear; *b* – mixed-mode tear.

Отримані результати свідчать про суттєвий вплив фізичної активності і топології поверхні часток ДМП на перебіг міжфазової взаємодії під час формування КМ. Доведено, що за незначного вмісту у матриці наповнювача ($q = 20$ м.р) взаємодія активується, частково зростають залишкові напруження, однак, значення адгезійної міцності несуттєві. Зі збільшенням вмісту часток ($q = 30 \dots 60$ м.р), навпаки, напруження майже не змінюються, а адгезійна міцність зменшується. Це

свідчить про формування рівноважного стану в структурі матеріалу, через що підвищується його надійність під час експлуатації і збільшується ресурс роботи обладнання. З іншого боку, можна констатувати про активну взаємодію полімерної оболонки часток і епоксидного олігомера, однак, фізичний вплив на перебіг процесів структуроутворення безпосередньо природи самих часток, які містять графіт, несуттєвий. Для детальнішого аналізу цих припущень досліджували як наповнювач, так і КМ з частками ДНП методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії.

Показано, що частки оксиду хрому суттєво не підвищують адгезійну міцність КМ до металевої основи. За оптимального їх вмісту 30...40 т.р вона зростає з 25,8 до 34,8...35,1 МПа, а залишкові напруження – від 1,2 до 5,4...5,6 МПа (див. рис. 5). Отже, вводити цей наповнювач в епоксидну в'язь недоцільно. Хоча перспективним є його випробування як додаткового наповнювача в композиції з основними грубодисперсними частками, щоб поліпшити когезійні характеристики епоксидних систем.

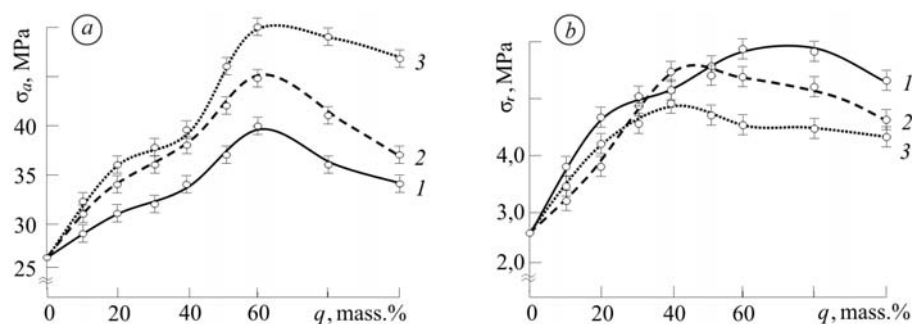


Рис. 8. Залежність адгезійної міцності (а) і залишкових напружень (б) у КМ від вмісту (q) наповнювачів (60...65 μm): 1 – карбід кремнію; 2 – карбід бору; 3 – оксид міді.

Fig. 8. Dependence of adhesion strength (a) and remaining stresses (b) of composites on fillers content (q) (60...65 μm): 1 – silicon carbide; 2 – boron carbide; 3 – copper oxide.

Вивчали також вплив вмісту грубодисперсних часток (60...65 μm) SiC, B₄C і CuO на адгезійну міцність КМ. Встановили (рис. 8), що після введення 60...80 т.р часток оксиду міді формується КМ з максимальною адгезійною міцністю (49,2...50,0 МПа). Слід зауважити, що криві залежності адгезійної міцності і залишкових напружень від вмісту дисперсних часток оксиду міді корелюють між собою. Виявлено, що за критичного вмісту (q = 60...80 т.р) часток CuO залишкові напруження зростають з 2,6 до 4,5...4,8 МПа, а зі збільшенням їх вмісту (q = 100 т.р) зменшуються (рис. 8b). Це свідчить про те, що такий вміст грубодисперсних часток у КМ є критичним для підвищення адгезійної міцності за незначних залишкових напружень, оскільки додаткове наповнення в'язі оксидом міді погіршує адгезію за незначної зміни напружень.

Водночас зауважимо, що після введення як наповнювача часток карбіду кремнію і карбіду бору адгезійні характеристики композитів збільшуються не так відчутно. Максимум на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту часток спостерігали після введення 60 т.р додатків. За такого наповнення адгезійна міцність для КМ з частками карбіду кремнію і карбіду бору становить 39,2 і 44,3 МПа відповідно. При цьому залишкові напруження зростають від 2,6 до 5,6 і 5,3 МПа відповідно (рис. 8b). Отже, грубодисперсні порошки доцільно вводити для підвищення адгезійної міцності епоксидних КМ. Причому оптимальні значення адгезійної міцності і залишкових напружень у функціонально-градієнтних покриттях можна отримати лише за умови поєднання дрібно- і грубодисперсних часток наповнювача за їх критичного вмісту в гетерогенних системах.

ВИСНОВКИ

Встановлено оптимальну температуру зшивання епоксидної матриці $T = 413$ К. Матеріал має адгезійну міцність до металевіт основи 25,8 МПа і залишкові напруження 2,6 МПа. За результатами дослідження впливу вмісту і фізичної природи грубо- (60...65 μm) і дрібнодисперсних (3...10 μm) часток на адгезійну міцність і залишкові напруження у КМ на основі епоксидної матриці встановлено таке. Максимальну адгезійну міцність 49,2...50,0 МПа спостерігали з введенням у в'язь наповнювача оксиду міді (60...65 μm) за його вмісту $q = 60...80$ м.р на 100 м.р епоксидної в'язі. Після введення у в'язь оксиду міді за того ж вмісту залишкові напруження збільшуються з 2,6 (для епоксидної матриці) до 4,5...4,8 МПа.

Після введення у в'язь часток ДМП (3...10 μm) за вмісту $q = 40$ м.р адгезійна міцність зростає з 25,8 (для матриці) до 44,8 МПа. З введенням у в'язь часток ДМП за вмісту $q = 40...50$ м.р залишкові напруження зростають з 2,6 до 3,9...4,5 МПа. Крім того, доведено, що за вмісту часток ДНП $q = 20$ м.р адгезійна міцність КМ підвищується до 36,4 МПа. Результати дослідження залишкових напружень корелюють з динамікою адгезійної міцності залежно від вмісту ДНП. Введення часток ДНП за вмісту $q = 30...40$ м.р призводить до збільшення залишкових напружень до 2,9...3,0 МПа. На основі цього можна стверджувати, що дрібнодисперсні частки доцільно вводити у КМ, які містять грубодисперсні наповнювачі, щоб додатково поліпшити когезійні і адгезійні властивості матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы оптимальные температурно-часовые режимы сшивания эпоксидной матрицы для функционально-градиентных покрытий. Изучено влияние концентрации и физической природы грубо- (60...65 μm) и мелкодисперсных (3...10 μm) частиц на адгезионную прочность и остаточные напряжения в композитах. Максимальную адгезионную прочность (49,2...50,0 МПа) наблюдали после введения в эпоксидный олигомер наполнителя оксида меди (60...65 μm) при концентрации $q = 60...80$ м.р на 100 м.р эпоксидной матрицы. Остаточные напряжения 4,5...4,8 МПа.

SUMMARY. The optimum temperature-time modes of sewing together the epoxy matrixes for functional-gradient coatings are investigated. The influence of the concentration and the physical nature of the rough-(60...65 μm) and fine-dispersed (3...10 μm) particles on the adhesive strength and residual stresses in composites is investigated. The maximum adhesive strength (49.2... 50.0 МПа) was observed after introduction of the copper oxide filler (60...65 μm) in the epoxy oligomer at the concentration $q = 60...80$ m.p per 100 m.p epoxy matrix. Residual stresses were 4.5...4.8 МПа.

1. *Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals / Ye. Mamunya, V. Davydenko, L. Apekis et al. // Polym. & Polym. Compos. – 2002. – 10, № 3. – P. 219–227.*
2. *Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline / Y. Shao, H. Huang, T. Zhang et al. // Cor. Sci. – 2009. – 51, № 12. – P. 2906–2915.*
3. *Стійкість нових лакофарбних покриттів ВАТ “Галак” у корозійних середовищах / Б. Г. Бугай, І. В. Зінь, М. Н. Білий, М. Т. Похмурська // Матеріали IV Міжнар. конф.-виставки “Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів”; Корозія-98. – Львів: ФМІ, 1998. – С. 265–268.*
4. *Богданович П. Н., Пруцак В. Я. Трение и износ в машинах. – Минск: Вышейш. шк., 1999. – 376 с.*
5. *Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 256 с.*
6. *Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coating / A. V. Buketov, P. D. Stukhlyak, I. H. Dobrotvor et al. // Strength Mat. – 2009. – 41, № 4. – P. 431–435.*
7. *Dobrotvor I. H., Stukhlyak P. D., Buketov A. V. Investigation of the formation of external surface layers in epoxy composites // Mater. Sci. Chemistry and Mater. Sci. – 2009. – 45, № 4. – P. 582–588.*
8. *Букетов А. В., Стухляк П. Д., Чихіра І. В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.*

Одержано 15.03.2012