

**ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ І РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ
ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ***Долгов М.А.,**Інститут проблем міцності ім. Г.С.Писаренка НАН України,**Букетов А.В., Безбах О.М.,**Херсонська державна морська академія,**Зубрецька Н.А.,**Київський національний університет технології та дизайну,**Алексенко В.Л.,**Херсонська державна морська академія*

Досліджено адгезійну міцність модифікованих у комплексі магнітним полем і ультрафіолетовим опроміненням епоксикомпозитних покриттів, наповнених дисперсними частками різної фізичної природи. Методом математичного планування експерименту оптимізовано склад і режими формування захисних епоксикомпозитних покриттів.

Ключові слова: епоксикомпозитне покриття, магнітна обробка, ультрафіолетове опромінення.

Постановка проблеми. Більшість досліджень у галузі полімерного матеріалознавства упродовж останніх десятиліть присвячено вивченню зміни адгезійної міцності внаслідок попередньої обробки матеріалу зовнішніми полями [1-4]. Однак комплексний вплив зовнішніх полів на адгезійну міцність композитних матеріалів (КМ) і композитних покриттів (КП) на їх основі вивчено ще не достатньо. Тому важливими є дослідження впливу комплексної магнітної обробки (МО) і ультрафіолетового опромінення (УФО) композицій на адгезійну міцність КП. Зауважимо, що виходячи з технології процесу формування захисних покриттів проводили поетапну обробку магнітним полем наповнювача і композицій, а також УФО епоксидної смоли і композицій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Створення нових матеріалів на основі епоксидних систем потребує глибокого вивчення механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх факторів, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазної взаємодії, а також забезпечення конструкторсько-технологічних процесів їх формування. У зв'язку зі складним характером структурних характеристик і, як наслідок, властивостей КП у сформованому вигляді, необхідністю врахування впливу на швидкість перебігу процесів зшивання під впливом енергетичних полів і дисперсних часток різної фізичної природи, багатфакторністю процесів формування композитних систем, до теперішнього часу відсутній єдиний науково-обґрунтований підхід до оцінки різних методів їх отримання [4, 5].

Мета роботи – дослідити вплив дисперсних наповнювачів різної фізичної природи і режимів обробки композицій на адгезійну міцність КМ та

оптимізувати склад і технологічні аспекти формування покриттів з поліпшеними властивостями.

Матеріали і методика дослідження. Покриття формували на основі епоксидного олігомера марки ЕД-20 (100 мас.ч.), який зшивали твердником поліетиленполіаміном ПЕПА (10 мас.ч.). Для поліпшення адгезійних властивостей КП у композицію вводили дисперсні частки. Як основний наповнювач вибрано порошок коричневого шламу (КШ) дисперсністю 63 мкм, а додатковий – оксид хрому дисперсністю 10-20 мкм.

МО композиції здійснювали на розробленій установці [6]. Композиції обробляли до введення твердника упродовж 5-7 хв. УФО композиції здійснювали за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1 [6]. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t = 20 \pm 0,2$ хв. Наважка опромінених композицій становила 200 ± 10 г. Опряміювали композицію, що мала товщину шару $h = 25-30$ мм.

Затверджували КП за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка упродовж 2 год при температурі 293 ± 2 К; нагрівання до температури 443 К і витримка упродовж 2,0 год; охолодження до температури 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж 60 год на повітрі при температурі 293 ± 2 К [6, 7].

Дослідження адгезійних властивостей проводили згідно ГОСТу 14760-69, вимірюючи опір відриву клейових з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с. Оптимізацію складу компонентів КП і режимів їх обробки енергетичними полями проводили, використовуючи метод багатofакторного планування експерименту [8].

Обговорення експериментальних результатів дослідження. Відомо, що введення інгредієнтів при оптимальному вмісті і з різною дисперсністю у композицію забезпечує максимальне поліпшення властивостей КМ [5-7]. Тому у роботі при формуванні КМ використано двокомпонентний полідисперсний наповнювач. Вміст основного наповнювача вибрано на основі результатів досліджень адгезійної міцності і фізико-механічних властивостей КМ. Показано, що оптимальний вміст основного наповнювача з дисперсністю 63 мкм становить 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли [6]. З метою поліпшення міжфазової взаємодії і, відповідно, для підвищення адгезійних та когезійних характеристик матеріалу у КП додатково вводили дрібнодисперсний наповнювач у межах від 5 до 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли.

Для опису процесу поліномом другого порядку вибрано план повного факторного експерименту 2^3 . Параметром оптимізації вибрано адгезійну міцність захисних покриттів. Незалежними змінними (факторами) процесу формування матеріалів було вибрано: X_1 – вміст основного наповнювача; X_2 – вміст додаткового наповнювача; X_3 – спосіб комплексного оброблення композицій енергетичними полями.

Фактор X_3 вибрано на основі попередніх досліджень адгезійної міцності захисних покриттів з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем. Попередньо встановлено, що для покриття, яке містить частки КШ і оксиду хрому, оптимальними встановлено два варіанти комплексного оброблення (табл. 1). Враховуючи результати дослідження адгезійної міцності захисних покриттів при оптимальному вмісті часток, можна стверджувати, що обробка композиції за першим варіантом забезпечує поліпшення адгезійної міцності у 1,110 рази. Відповідно, прийняли фактор X_3 для варіанту 2 рівним 1,000, а X_3 для варіанту 1 рівним 1,110.

Таблиця 1 – Режими формування та вміст вихідних інгредієнтів захисних покриттів

Вид і вміст наповнювача (мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли)		Режим модифікування
Основний наповнювач	Додатковий наповнювач	
КШ (80)	Оксид хрому (40)	1 – УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача; 2 – МО композиції з подальшим УФО композиції.

Кодування факторів незалежних змінних для КП наведено у табл. 2. Відповідно до плану експерименту досліджували 15 режимів формування КП. Розширену матрицю планування та результати експерименту наведено у табл. 3. Послідовність статистичного аналізу даних реалізовано у середовищі MS Excel. Результати моделювання адгезійної міцності захисного покриття залежно від складу та режимів отримання композиції наведено у табл. 4.

Таблиця 2– Кодування факторів незалежних змінних для покриттів

Вихідні дані експерименту	Фактори змінних		
	X_1	X_2	X_3
Центр плану, X_{0i}	80	40	-
Інтервал варіацій, ΔX_i	20	10	-
Верхній рівень фактора ($X_i = + 1$)	100	50	1,110
Нижній рівень фактора ($X_i = - 1$)	60	30	1,000
Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$)	104	52	-
Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$)	56	28	-

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [8] для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_u^2 = 14,21$.

Таблиця 3 – Розширена матриця планування та результати досліджень адгезійної міцності покриттів σ_a , МПа

№	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1^2 - 0,73$	$X_2^2 - 0,73$	$X_3^2 - 0,73$	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Покриття	
												Y_{21}	Y_{22}
1	+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	+1	48,3	49,1
2	+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	+1	56,1	56,9
3	+1	-1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	+1	62,4	62,7
4	+1	+1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	+1	56,4	56,6
5	+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	-1	60,1	60,7
6	+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	+1	63,3	63,8
7	+1	-1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	-1	54,2	54,7
8	+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	-1	50,8	51,7
9	+1	-1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	0	51,2	55,4
10	+1	+1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	0	58,4	59,2
11	+1	0	-1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0	61,1	61,8
12	+1	0	+1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0	53,3	55,7
13	+1	0	0	-1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	0	61,7	62,4
14	+1	0	0	+1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	0	56,2	56,5
15	+1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	0	60,2	60,7

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{(0,05; 15; 1)} = 0,2$. Табличне значення критерію Кохрена: $G_{(0,05; 15; 1)} = 0,47$. Після підтвердження відтворюваності експерименту визначали коефіцієнти регресії (табл. 5).

Таблиця 5 – Коефіцієнти регресії для побудови моделі адгезійної міцності покриття

b_0'	b_1	b_2	b_3	b_{11}'	b_{22}'	b_{33}'	b_{12}	b_{13}	b_{23}
57,38	0,76	-1,18	-0,13	-2,23	-0,93	-0,1	-2,53	-0,22	-4,01
59,69			н/з			н/з		н/з	

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [8]. Табличне значення коефіцієнту Стьюдента: $t_{(0,05; 15)} = 2,13$. Дисперсія відтворення (помилка досліду): $S^2(y) = 0,95$. Розрахункове значення критерію Стьюдента: $\Delta b_i = 0,54$.

За отриманими експериментальними даними для покриття рівняння регресії з урахуванням відкидання незначущих коефіцієнтів має вигляд:

$$Y = 57,38 + 0,76X_1 - 1,18X_2 - 2,53X_1X_2 - 4,01X_2X_3 - 2,23(X_1^2 - 11/15) - 0,93(X_2^2 - 11/15)$$

Величина вільного члена b_0 рівняння регресії згідно становить:

$$b_0 = 57,38 - 0,73(-2,23 - 0,93) = 59,69$$

З урахуванням перетворення квадратичної змінної рівняння регресії має вигляд:

$$Y = 59,69 + 0,76X_1 - 1,18X_2 - 2,53X_1X_2 - 4,01X_2X_3 - 2,23X_1^2 - 0,93X_2^2$$

Адекватність отриманої математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера [8]. Розрахункове значення дисперсії адекватності $S_{ad}^2 = 2,59$. Розрахункове значення критерію Фішера: $F_p = 2,74$. Табличне значення критерію Фішера при 5%-ному рівні значущості: $F_{(0,05; f_{ad}; f_u)} = F_{(0,05; 5, 4)} = 6,26$.

Оскільки $F_p < F_m$, то можна вважати, що рівняння адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на їхні експлуатаційні характеристики. Графічну інтерпретацію отриманого рівняння регресії відносно експериментальних значень адгезійної міцності захисного покриття наведено на рис. 1.

Найбільшими значущими факторами є вміст основного наповнювача, співвідношення між вмістом основного і додаткового наповнювачів і спосіб модифікування композиції. Виходячи з цього, вміст основного наповнювача можна збільшити до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли, при цьому вміст додаткового наповнювача слід регулювати у межах 50-60 мас.ч. Спосіб модифікування композиції слід вибрати за варіантом 1: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача.

Таблиця 4 – Результати моделювання адгезійної міцності захисного покриття залежно від складу та режимів

№	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ ² - 0,73	X ₂ ² - 0,73	X ₃ ² -0,73	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	Y ₁₁	Y ₁₂	Y ₁	S ² u	Y'	разп
1	+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	48,3	49,1	48,70	0,32	52,71	16,10
2	+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	56,1	56,9	56,50	0,32	59,30	7,83
3	+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	62,4	62,7	62,55	0,05	63,43	0,78
4	+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	56,4	56,6	56,45	0,01	59,89	11,85
5	+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	60,1	60,7	60,40	0,18	60,73	0,11
6	+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	63,3	63,8	63,55	0,13	67,31	14,14
7	+1	+1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	54,2	54,7	54,45	0,13	55,42	0,94
8	+1	-1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	50,8	51,7	51,25	0,41	51,88	0,40
9	+1	-1,215	0,000	0,000	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	51,2	55,4	53,30	8,82	57,79	20,18
10	+1	+1,215	0,000	0,000	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	58,4	59,2	58,80	0,32	59,64	0,71
11	+1	0,000	-1,215	0,000	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	61,1	61,8	61,45	0,24	62,05	0,36
12	+1	0,000	+1,215	0,000	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	53,3	55,7	54,50	2,88	59,19	22,02
13	+1	0,000	0,000	-1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	61,7	62,4	62,05	0,24	61,99	0,00
14	+1	0,000	0,000	+1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	56,2	56,5	56,35	0,04	61,99	31,78
15	+1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	60,2	60,7	60,45	0,13	61,99	2,36
													860,75	14,21		129,55

Продовження табл. 4

№	X_0, Y_1	X_1, Y_1	X_2, Y_1	X_3, Y_1	$(X_1^2 - 0,73) \cdot Y_1$	$(X_2^2 - 0,73) \cdot Y_1$	$(X_3^2 - 0,73) \cdot Y_1$	$X_1 \cdot X_2 \cdot Y_1$	$X_1 \cdot X_3 \cdot Y_1$	$X_2 \cdot X_3 \cdot Y_1$	Значення коефіцієнтів
1	48,70	-48,70	-48,70	-48,70	13,15	13,15	13,15	48,7	48,7	48,7	Kohren r0,20
2	56,50	56,50	-56,50	-56,50	15,26	15,26	15,26	-56,5	-56,5	56,5	Kohren t 0,47
3	62,55	-62,55	62,55	-62,55	16,89	16,89	16,89	-62,55	62,55	-62,55	
4	56,45	56,45	56,45	-56,45	15,24	15,24	15,24	56,45	-56,45	-56,45	$S^2 y$ 0,95
5	60,40	-60,40	-60,40	60,40	16,31	16,31	16,31	60,40	-60,40	-60,40	$S^2 ad$ 2,591
6	63,55	63,55	-63,55	63,55	17,16	17,16	17,16	-63,55	63,55	-63,55	fad 5
7	54,45	-54,45	54,45	54,45	14,70	14,70	14,70	-54,45	-54,45	54,45	
8	51,25	51,25	51,25	51,25	13,84	13,84	13,84	51,25	51,25	51,25	Student 2,13
9	53,30	-64,76	0,00	0,00	39,44	-38,91	-38,91	0	0	0	0,0631
10	58,80	71,44	0,00	0,00	43,51	-42,92	-42,92	0	0	0	koren 0,2513
11	61,45	0,00	-74,66	0,00	-44,86	45,47	-44,86	0	0	0	Delta b 0,54
12	54,50	0,00	66,22	0,00	-39,79	40,33	-39,79	0	0	0	
13	62,05	0,00	0,00	-75,39	-45,30	-45,30	45,92	0	0	0	Fish _{5,4} 2,74
14	56,35	0,00	0,00	68,47	-41,14	-41,14	41,70	0	0	0	k1=5
15	60,45	0,00	0,00	0,00	-44,13	-44,13	-44,13	0	0	0	k2=4
	860,75	8,33	-12,89	-1,48	-9,7105	-4,051	-0,4495	-20,25	-1,75	-32,05	Fish t 6,26

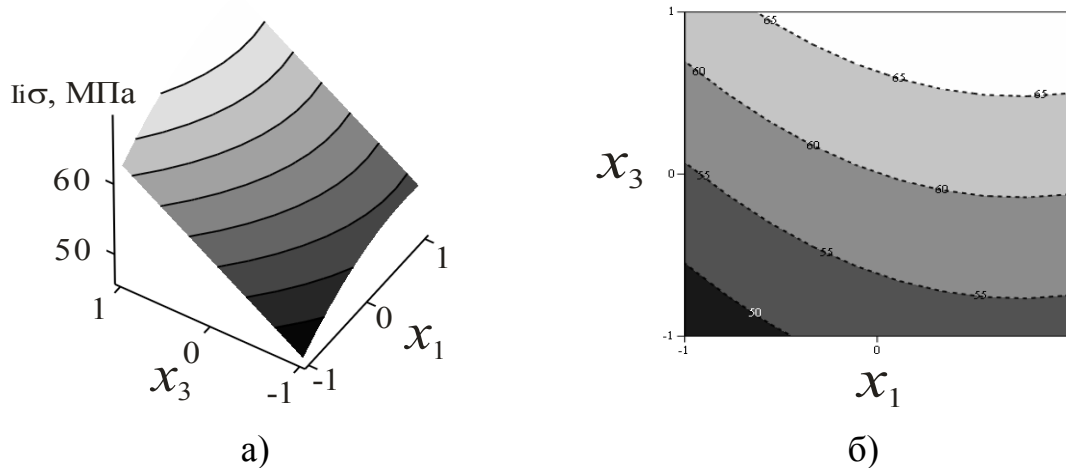


Рисунок 1 – Поверхня відклику (а) і ліній рівнів (б) адгезійної міцності покриття залежно від факторів (при $X_2 = -1$).

Висновки. Методом математичного планування експерименту визначено оптимальні технологічні режими, а також вміст інгредієнтів композиції, що дає можливість отримати захисні покриття з прогнозованими властивостями. Розроблено способи модифікування епоксидних композицій і матеріали для захисних покриттів, сформованих за запропонованими технологіями. Для кожного з варіантів покриттів встановлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача, а також схема попередньої комплексної обробки композицій енергетичними полями, що дозволяє регулювати експлуатаційні характеристики матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Radhakrishnan S. Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection / S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C. R. Siju // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – V.64, No 4. – P. 383-386.
2. Shao Y. Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline / Y. Shao, H. Huang, T. Zhang, G. Meng, F. Wang // *Corrosion Science*. – 2009. – V.51, No 12. – P. 2906-2915.
3. Buketov A. V. Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coatings / A. V. Buketov, P. D. Stukhlyak, I. G. Dobrotvor, N. M. Mytnyk, N. A. Dolgov // *Strength of materials*. – 2009. – V.41, No 4. – P. 431-435.
4. Buketov A. V. Physical and Chemical Processes in Forming Epoxy Composite Materials / A. V. Buketov, P. D. Stukhlyak, E. M. Kal'ba // *Zbruch, Ternopil*. – 2005. – 182 p.
5. Buketov A. V. Improvement of the accuracy of evaluation of the dynamic characteristics of epoxy composites / A. V. Buketov // *Materials Science. Chemistry and Materials Science*. – New York. – Volume 42, Number 4 / July. – 2006. – P. 569-571.

6. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов, І. Г. Добротвор. – Тернопіль : Збруч, 2008 – 208 с.

7. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов. – Тернопіль : Збруч, 2009. – 237 с.

8. Винарский М. С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М. С. Винарский, М. В. Лурье. – К. : Техніка, 1975. – 168 с.

**Долгов М.А., Букетов А.В., Безбах О.Н., Зубрецкая Н.А., Алексенко В.Л.
ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Исследовано адгезионную прочность модифицированных в комплексе магнитным полем и ультрафиолетовым облучением эпоксикомпозитных покрытий, наполненных дисперсными частицами различной физической природы. Методом математического планирования эксперимента оптимизировано содержание и режимы формирования защитных эпоксикомпозитных покрытий.

Ключевые слова: эпоксикомпозитное покрытие, магнитная обработка, ультрафиолетовое облучение.

**Dolgov M.A., Buketov A.V., Bezbakh O.M., Zubretska N.A., Aleksenko V.L.
OPTIMIZATION OF COMPOSITION AND CONDITIONS OF FORMING EPOXY
COMPOSITE COATINGS**

Adhesion strength of epoxy composite coatings filled with disperse particles of different physical nature and modified with magnetic field and ultraviolet irradiation is researched. Content and conditions of forming protective epoxy composite coatings are optimized with the method of mathematical planning of experiment.

Keywords: epoxy composite coating, magnetic treatment, ultraviolet irradiation.