

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»**

Бардадим Юлія Володимирівна

УДК 678.686:678.86:537./8

**ВПЛИВ МАГНІТНОГО ТА ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА
СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук
Віленський Володимир Олексійович
пенсіонер

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Сухий Костянтин Михайлович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» декан факультету технології органічних речовин та біотехнологій

доктор технічних наук, професор
Скорохода Володимир Йосипович
Національного університет «Львівська політехніка»
професор кафедри хімічної технології і переробки пластмас,
директор Інституту хімії та хімічних технологій.

Захист відбудеться « 20 » вересня 2018 р. о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий « 08 » серпня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої
ради Д 08.078.02

Н. П. Макаrenchенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток таких областей промисловості як автомобілебудування, енергетика, радіоелектроніка та інші потребують розробки нових конструкційних матеріалів, серед яких помітне місце займають полімерні композиційні матеріали. Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, гарні діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів. На даний час, такі композитні матеріали ефективно використовують для захисту технологічного обладнання від корозії та з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного обладнання у жорстких умовах, зокрема – робота механізмів у агресивних середовищах, під дією знакозмінних навантажень і високих температур, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів. Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним із основних завдань сучасного матеріалознавства.

У даний час фізична модифікація існуючих полімерів і отримання нових матеріалів на їх основі, є одним із актуальних напрямків промисловості. У першу чергу при модифікації потрібно зберегти корисні якості матеріалу, одночасно додаючи нові або усуваючи небажані. За допомогою фізичної модифікації можна направлено регулювати структуру полімерних зв'язувальних і усувати властиві їм недоліки, покращувати властивості міцності матеріалів і т. д. Але при цьому не відбувається зміна їх хімічної і молекулярної будови, а модифікація обумовлюється лише змінами взаємного розташування структурних елементів.

На теперішній час широко залучають зовнішні постійні фізичні поля для заміни хімічних способів модифікації полімерів і композитних матеріалів. Використання зовнішніх фізичних полів є досить недорогим та безпечним методом для досягнення поставлених цілей.

Дослідження впливу постійних магнітних або електричних полів на властивості полімерів показали, що істотну роль при цьому відіграють процеси орієнтації макромолекул. Але механізми впливу даних фізичних полів досі є недостатньо вивченими. Дослідження даного питання має не лише теоретичний характер, але й широке практичне значення для розробки нових композитних матеріалів із програмованим комплексом фізико-хімічних властивостей. У зв'язку з цим є актуальним дослідити вплив постійних магнітного або електричного полів на структуроутворення і властивості епоксидних композитів.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – дослідження впливу зовнішніх постійних магнітного (ПМП) або електричного (ПЕП) полів на структуру, теплофізичні, діелектричні властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та поліанілін (ПАН).

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити *такі завдання*:

- дослідити вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні, діелектричні та інші властивості композиційних матеріалів, сформованих за різних умов тверднення;

- дослідити вплив зовнішніх постійних магнітного або електричного полів на процес структуроутворення та фізико-механічні характеристики епоксидних полімерів і композитів;
- розробити модель і сформулювати механізми впливу постійних магнітного і електричного полів на структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів;
- удосконалити, за допомогою програмного забезпечення Elcut, методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів;
- удосконалити, використовуючи результати даної роботи, існуючу технологію виробництва композиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси, що відбуваються в системах на основі полімерів за їх формуванні у зовнішньому постійному магнітному або електричному полях.

Предмет досліджень – вивчення особливостей структуроутворення в системах на основі епоксидних полімерів наповнених оксидами металів, поліаніліном, сформованих в зовнішніх постійних магнітному або електричному полях.

Методи дослідження: структуру полімерних композитів, сформованих за нормальних умов та під дією зовнішніх постійних фізичних полів, встановлювали використовуючи електронну мікроскопію і метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів; метод термомеханічного аналізу (ТМА) застосовували для знаходження модуля еластичності та дослідження деформаційних властивостей; динамічний механічний аналіз (ДМА) використовували для вивчення механічних релаксаційних процесів у полімерних композитах; метод диференційно скануючої калориметрії (ДСК) використовували для дослідження питомої теплоємності температурних переходів; методом діелектричної спектроскопії визначали діелектричні параметри композитів; для математичного моделювання використовували програмне забезпечення Elcut.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку наукових основ розробки і удосконалення методів отримання нових полімерних композитів під дією зовнішніх постійних фізичних полів. Були отримані наступні результати:

1. Вперше проведено системні дослідження структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів, наповнених 3 % мас. оксидами діамагнітного або парамагнітного металів, сформованих при дії зовнішніх постійних фізичних полів.
2. Вперше встановлено закономірності зв'язку структури і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Це дає можливість цілеспрямовано впливати зовнішніми постійними фізичними полями на процес тверднення композитів із метою отримати матеріали із певним комплексом функціональних властивостей.
3. Вперше досліджено вплив природи наповнювачів на зміни структуроутворення, теплофізичні, термомеханічні і діелектричні властивості епоксидних композитів.

4. Встановлено, що застосування постійного магнітного поля при $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля при $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м дозволяє змінювати відносну деформацію наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.
5. Встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів на епоксидні композити сприяє зменшенню динамічного модуля пружності до 10 %.
6. Вперше запропоновано модель і сформульовано механізми впливу постійних магнітних або електричних полів на епоксидні полімери та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін.
7. На основі отриманих результатів удосконалено, за допомогою програмного забезпечення Elcut, методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.
8. Удосконалено, використовуючи результати даної роботи, існуючу технологію виробництва композиційних наноматеріалів. Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів включає підготовку і пресування в прес-формі матеріалу. При цьому проводять ступінчасте підвищення температури від 40 до 160 °С і тиску 0,3 – 60 МПа, а також в залежності від природи наповнювача, для кращого його розподілу, використовують постійне магнітне або електричне поля.

Новизна роботи підтверджена патентом 123014 України на корисну модель «Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів».

Практичне значення одержаних результатів: Одержані результати досліджень можуть бути використані як наукова основа для знаходження оптимальних умов формування структури полімерних композитів наповнених дисперсними наповнювачами, що дозволить отримати матеріали з необхідними, наперед заданими фізико-механічними, електрофізичними та теплофізичними властивостями. Отримані матеріали можуть використовуватися для виробництва терморезисторів, елементів мікроелектроніки і суперконденсаторів а також як покриття для різних матеріалів. Застосування таких полімерів у електроніці відкриває широкі перспективи щодо заміни традиційних напівпровідникових компонентів їх полімерними аналогами. Нові матеріали дешеві, прості у виготовленні, а їх властивості можуть бути задані безпосередньо на стадії синтезу.

Результати дисертаційної роботи було впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври); «Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Результати промислових випробувань на підприємстві «Eurodeal» м. Клодзко, Польща підтверджують, що розроблені композиційні матеріали мають малу усадку, низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час

тверднення, а також здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяють токсичні компоненти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів основних науково-дослідних робіт відділу модифікації полімерів ІХВС НАН України в рамках держбюджетних тем 5 – 1 «Формування функціоналізованих композитів шляхом структурно-хімічної модифікації різних полімерних матриць природньовідновлювальними сполуками та іншими функціональними добавками» (2012 – 2016 рр., реєстраційний номер 0111U009680).

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у всіх етапах наукового дослідження, а саме: в аналізі літературних даних, постановці мети та завдань дослідження, підготовці зразків до досліджень, проведенні експериментальних досліджень та обробки їх результатів, в підготовці матеріалів до публікації в наукових журналах, збірниках доповідей, звітів. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь співробітники ІХВС НАН України: к.х.н. Гомза Ю. П. (рентгенографічні дослідження), к.х.н. Давиденко В. В. (ДСК, ТГА), Левченко В. В. (ТМА), к.т.н. Дмитрієва Т. В., к.х.н. Бойко В. В. (мас-спектрометрія). А також співробітники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України Позній А. П. і Загорний М. М. (дослідження струмопровідності), співробітник Дніпровського національного університету ім. О. Гончара д. т. н., проф. Спорягін Е. О. (проведення розрахунків за допомогою програмного забезпечення ELCUT, удосконалення існуючої технології виробництва композиційних наноматеріалів).

Обговорення отриманих результатів та загальних висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н. Віленським В. О.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення та результати дисертаційних досліджень були представлені на IV Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС – 2012» (Київ, 2012), XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2013), Восьмій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали» (Київ, 2014), IV-th International conference «Modern problems of condensed matter» (Kyiv, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток іноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2016), II International Young Scientists Forum «On Applied Physics and Engineering» (Kharkiv, 2016), III Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шостка, 2016), XIX Міжнародній молодіжній науково-практичній конференції «Людина і космос» (Дніпро, 2017), X Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю ХПС-2017 «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2017), IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017 (Chernivtsi, 2017), IX Міжнародній конференції з хімії

Київ – Тулуза (ІСКТ – 9) (Київ, 2017), 18 Міжнародній конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties (Zatoka, 2017).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків по кожному розділу, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Основного тексту – 111, містить 61 рисунок, 7 таблиць, список використаних джерел, 3 додатки.

Публікації. Основні результати викладені у 30 публікаціях, з яких 13 статей (7 у наукових фахових виданнях України, 4 – у журналах, що належать до наукометричної бази Index Copernicus, 1 – у журналі, який належить до наукометричної бази Web of Science та ін.), 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей – на українських і міжнародних конференціях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

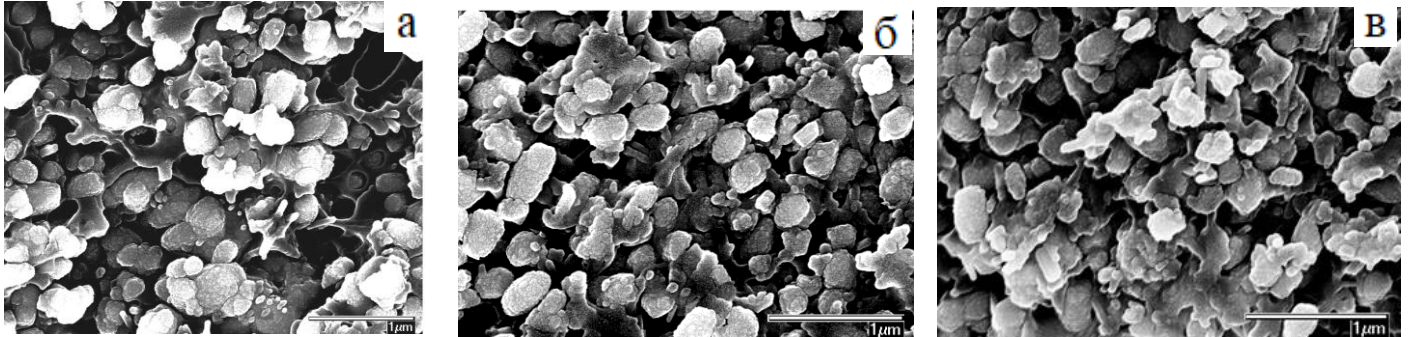
У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, розкрито наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, а також наведено дані про структуру роботи, її апробацію.

У першому розділі проведено детальний огляд, аналіз і систематизацію літературних джерел щодо впливу природи наповнювачів, постійних магнітних або електричних полів на структуру і властивості полімерних систем, та використання математичного (комп'ютерного) моделювання фізичних процесів. Обґрунтовано перспективність застосування зовнішніх постійних фізичних полів для виробництва полімерних композитів із прогнозованими властивостями наповнених оксидами металів і поліаніліном.

У другому розділі наведено характеристику вихідних речовин і методик дослідження структури та властивостей полімерних композитів, отриманих на основі епоксидної смоли і оксидів металів CdO, PbO, Cr₂O₃ і ПАН, сформованих при дії зовнішніх постійних магнітного або електричного полів. Для приготування досліджуваних зразків використовували: епоксидну смолу дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А, твердник триетилентетрамін. Для наповнення епоксидного полімеру (ЕП) використовували оксиди металів CdO, PbO, Cr₂O₃ і ПАН. Середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO присутні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) та 400 – 600 нм (52,8 %); для Cr₂O₃ – 216 нм (60,1 %) та 699 нм (39,9 %); та для ПАН 0,8 – 1 мкм. Вміст оксидів металів становив 3 об. %, а ПАН – 1 об. %. Зразки піддавалися твердненню за нормальних умов (н.у.), дії постійного магнітного поля (ПМП) при напруженості $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) з $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м протягом 10 год, за температури 293 ± 2 К. Після цього всі композиції піддавали температурній стабілізації 24 год., за температури 333 К. Готові дослідні зразки зберігали за кімнатної температури. При потребі робоча поверхня зразків шліфувалась. Величина похибки залежно від методів дослідження становить 0,5 – 1 %.

У третьому розділі наведено результати досліджень впливу постійних магнітного або електричного полів на структуру і властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та поліанілін.

Для аналізу структурної поведінки композитів було проведено електронно-мікроскопічні дослідження композитних матеріалів. Морфологія для композитів наповнених різними оксидами металів є подібною. Як приклад, на рис. 1 наведено електронно-мікроскопічні знімки для зразків ЕП – PbO, сформованих за різних умов тверднення.



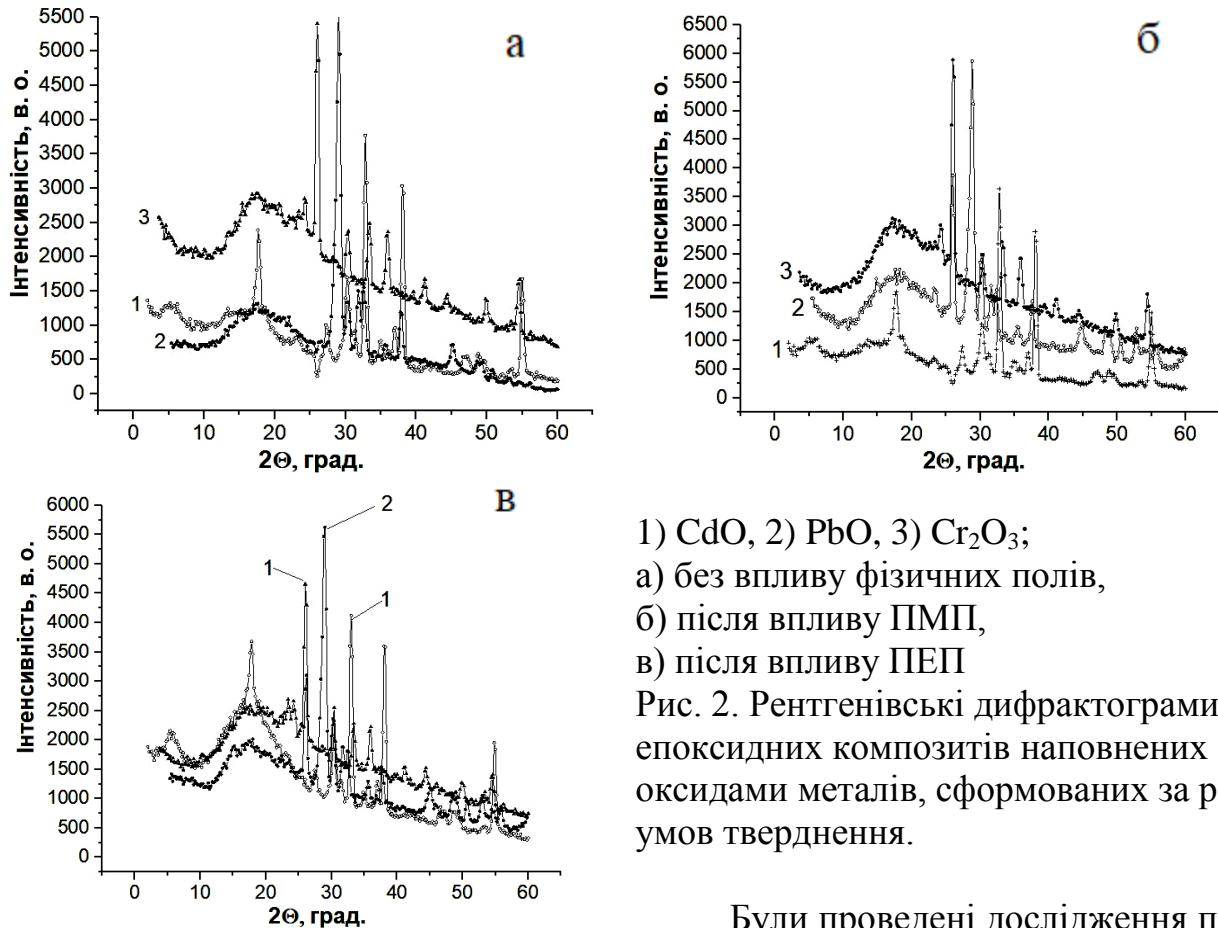
а) без впливу фізичних полів, б) після впливу ПМП, в) після впливу ПЕП
Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки зразків композитів ЕП – PbO, сформованого за різних умов.

Вплив постійного магнітного поля викликає зміщення і орієнтування макромолекул вздовж градієнта поля. У результаті утворюються зшиті анізотропні структури, що витягнуті перпендикулярно напрямку силових ліній ПМП. Це явище характерно і для ПЕП: спостерігається орієнтація дипольних молекул за напрямком дії поля.

Епоксидний полімер має аморфну структуру, тоді як епоксидні композити – аморфно-кристалічну.

Після впливу постійних фізичних полів, в області розсіювання $2\theta_I = 20 - 26^\circ$ та $2\theta_{II} = 45 - 54^\circ$ у структурі кристалічної фази CdO спостерігається зникнення частини рефлексів, а для інших змінення інтенсивності. Проте рефлекси $2\theta = 30,2^\circ; 33,0^\circ; 38,3^\circ$ та $55,24^\circ$ із найбільшою інтенсивністю залишаються незмінними, що свідчить про стійкість кристалічної системи CdO у складі композитів.

Для композитів, що містять PbO, характерно наявність 17 основних рефлексів в області $2\theta = 28 - 58^\circ$. При впливі постійних фізичних полів з'являються нові рефлекси у областях $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$. Це свідчить про перерозподіл інтенсивностей та частковий кутовий зсув максимумів певних рефлексів. Порівняння змін інтенсивностей рефлексів $2\theta = 26,11^\circ$ та $2\theta = 29^\circ$ свідчить, що $I_{26,11}/I_{29}$ для ЕП – PbO_{ПМП} становить 59/100; для ЕП – PbO_{ПЕП} – 8/100; для ЕП – PbO + ПАН_{Н.У.} – 84/95; ЕП – PbO + ПАН_{ПМП} – 46/95; ЕП – PbO + ПАН_{ПЕП} – 98/93. Для зразку ЕП – PbO_{Н.У.} $I_{26,11}/I_{29}$ становить 6/100. Для композитів наповнених Cr₂O₃ не спостерігаються значні зміни в кутовому положенні та інтенсивності головних максимумів гексагональної сингонії. Але при зміні умов тверднення композитів змінюється інтенсивність рефлексів d_{014} , d_{111} та d_{110} . Середній розмір кристалітів для даних зразків становить 6 – 18 нм (рис. 2).



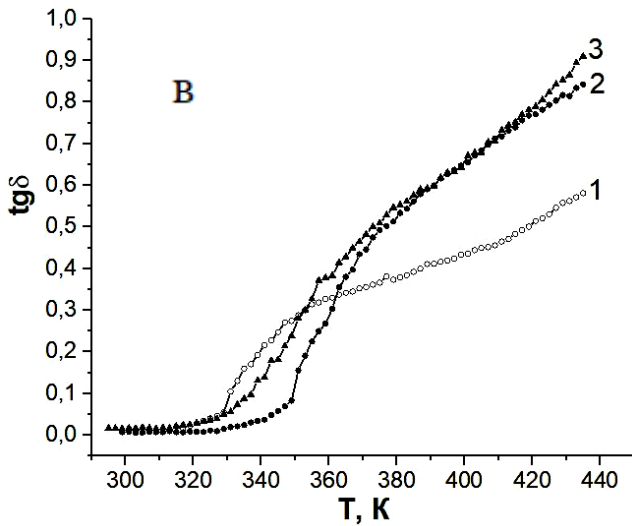
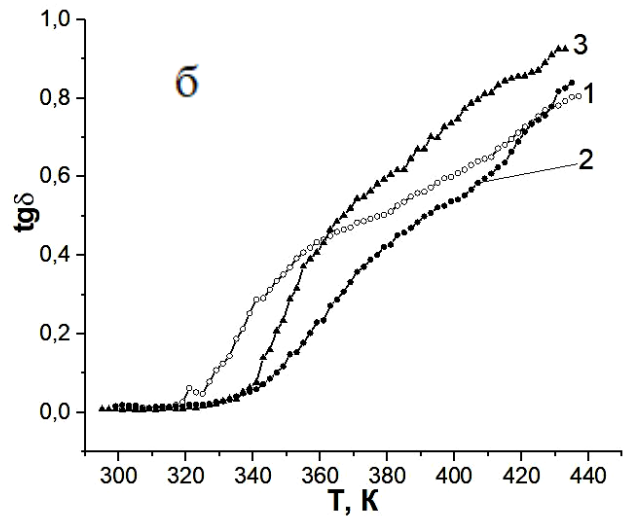
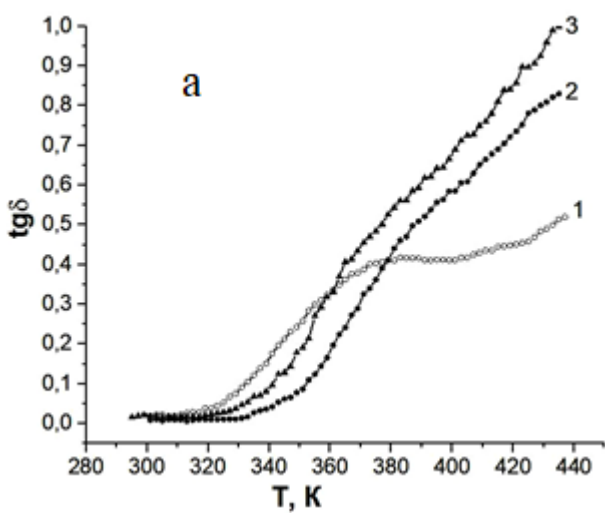
1) CdO, 2) PbO, 3) Cr₂O₃;
 а) без впливу фізичних полів,
 б) після впливу ПМП,
 в) після впливу ПЕП
 Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми епоксидних композитів наповнених оксидами металів, сформованих за різних умов тверднення.

Були проведені дослідження питомої теплоємності епоксидних полімерів та їх композитів, залежно від складу та умов тверднення. У даному випадку, введення наповнювачів до складу епоксидного композиту сприяє зменшенню питомої теплоємності (C_p) і зростанню температури склування ($T_{ск}$) для досліджуваних композитів. Це пояснюється збільшення щільності пакування макроланцюгів ЕП і вільного об'єму (табл. 1).

Таблиця 1 – Значення температур склування і питомої теплоємності для досліджуваних зразків

| Зразки | н.у. | | ПМП | | ПЕП | |
|-------------------------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|
| | $T_{ск}$, К | C_p , Дж/(кг·К) | $T_{ск}$, К | C_p , Дж/(кг·К) | $T_{ск}$, К | C_p , Дж/(кг·К) |
| ЕП | 344 | 0,38 | 341 | 0,299 | 339 | 0,280 |
| ЕП – CdO | 329 | 0,193 | 332 | 0,268 | 334 | 0,164 |
| ЕП – CdO + ПАн | 337 | 0,334 | 333 | 0,215 | 336 | 0,316 |
| ЕП – PbO | 351 | 0,292 | 350 | 0,321 | 348 | 0,246 |
| ЕП – PbO+ПАн | 346 | 0,321 | 340 | 0,364 | 338 | 0,353 |
| ЕП – Cr ₂ O ₃ | 335 | 0,333 | 333 | 0,323 | 335 | 0,285 |

Діелектричні характеристики композитів визначали методом діелектричної спектроскопії (рис. 3).



1) CdO, 2) PbO, 3) Cr₂O₃;

а) без впливу фізичних полів,

б) після впливу ПМП,

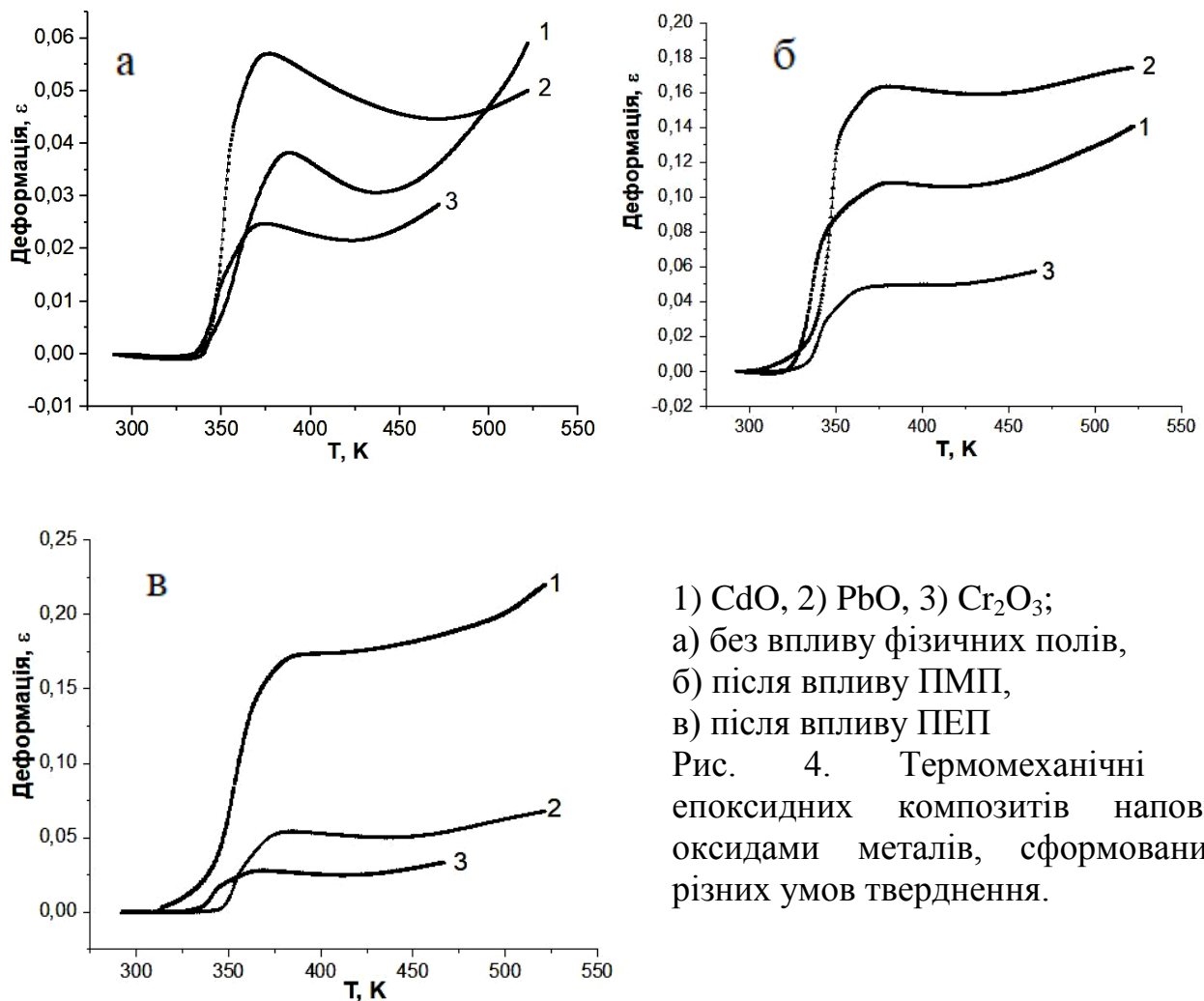
в) після впливу ПЕП

Рис. 3. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат ($tg\delta$) епоксидних композитів наповнених оксидами металів, сформованих за різних умов тверднення.

Слід відзначити, що для ненаповненого епоксидного полімеру спостерігаються зміни в топологічній структурі, зумовлені впливом зовнішніх постійних фізичних полів на протікання реакції поліконденсації та формування тривимірної хімічної сітки. Відмінності впливу фізичних полів проявляються після досягнення області 361 – 367 К (релаксації сегментів міжмолекулярних фрагментів ЕП). Зміни на інтервалі температур 370 – 440 К свідчать, що застосування ПМП або ПЕП до формування структури ЕП дозволяє змінювати щільність пакування хімічної сітки відносно вихідного її стану (н.у.). Високотемпературний перехід в області 407 – 409 К можна пов'язати із релаксацією у дифенілолпропановому фрагменті, що зберігається незалежно від зовнішніх умов впливу. Порівняння температурних залежностей тангенса кута діелектричних втрат для ЕП і ЕП – CdO вказує на зростання температури α -переходу до 371 К, що свідчить про обмеження рухливості міжмолекулярних фрагментів епоксидної матриці і частинками дисперсного наповнювача. Оцінка впливу фізичних полів на тангенс кута діелектричних втрат епоксидного композиту свідчить, що орієнтаційний вплив фізичних полів збільшує вільний об'єм молекулярних ланцюгів хімічної сітки, наслідком чого є зниження $T_{ск}$ на 8 К та 14 К для ПМП і ПЕП відповідно. Зміни, що спостерігаються в області

високотемпературного переходу 407 – 409 К є результатом орієнтаційних та поляризаційних впливів ПМП, ПЕП на структуру фрагменту дифенілолпропану в епоксидній матриці. Це підтверджується зростанням T_c для ЕП – CdO + ПАН та достатньої близькості температурної залежності сімейства кривих $tg\delta = f(T, \Phi\Pi)$ до ненаповненого епоксидного полімеру. Для композиту ЕП – CdO + ПАН обробка у ПМП є більш ефективнішою ніж у ПЕП. Проте вплив ПЕП на температурну залежність тангенсу кута діелектричних втрат зразка ЕП – PbO є більш вираженим. Така залежність характерна і для кривих температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат для ЕП – PbO + ПАН. Криві температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП і ЕП – Cr₂O₃, сформованих при різних умовах тверднення, є подібними. Але після досягнення 360 К ПЕП проявляє більший вплив на $tg\delta$. Для ЕП – Cr₂O₃ + ПАН також спостерігається більший вплив саме ПЕП як і для композитів ЕП – CdO + ПАН і ЕП – PbO + ПАН.

При введенні до складу епоксиполімеру наповнювачів спостерігається збільшення температури склування до 5 К для зразків, що містять CdO, PbO і Cr₂O₃ і ПАН, та зменшення до 15 К для зразків наповнених оксидом кадмію і до 7 К для зразків що містить CdO і ПАН (рис. 4).



Обробка постійними фізичними полями сприяє утворенню більш стійкої структури епоксидних композитів. Слід зазначити, що інтенсивніше впливає постійне електричне поле ніж ПМП. Також спостерігається збільшення коефіцієнта лінійного розширення. Цьому сприяє поява вільного об'єму, утвореного молекулами ЕП внаслідок теплових коливань, так і особливості взаємодії частинок дисперсного неорганічного наповнювача із елементами структури хімічної сітки. А також при підвищенні кінетичної рухливості полімерних ланцюгів під впливом температури виникає опір полімерної матриці навантаженню, докладеному ззовні.

Введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності E' , виміряного при 298 К, тобто в області склоподібного стану епоксидної матриці (табл. 2).

Таблиця 2 – Значення модуля пружності для епоксидних композитів

| Зразки | E' , МПа | | |
|-------------------------------------|------------|------|------|
| | н.у. | ПМП | ПЕП |
| ЕП | 2539 | 2401 | 2360 |
| ЕП – CdO | 2648 | 2417 | 2311 |
| ЕП – CdO + ПАн | 2602 | 1982 | 1961 |
| ЕП – PbO | 2981 | 2611 | 2230 |
| ЕП – PbO+ПАн | 2859 | 2412 | 2124 |
| ЕП – Cr ₂ O ₃ | 2673 | 2577 | 2255 |

Ймовірною причиною такої поведінки E' є утворення додаткових фізичних зв'язків між матрицею і наповнювачем. Після впливу постійних фізичних полів спостерігається зменшення E' . Тому що, постійні фізичні поля додатково спричиняють впорядкування структури і ущільнення макромолекул матриці і наповнювача в епоксидних композитах. Проте обмеженість кінетичної рухливості континуума молекул хімічної сітки полімерних композитів сформованих в фізичних полях залишається практично сталою. Це є наслідком заморожування поляризаційних (орієнтаційних) процесів ароматичними фрагментами молекул мономеру дигліциділового етеру дифенілолпропану. Введення наповнювача в середовище полімерної сітки призводить до появи вільного об'єму і забезпечує зниження порога активації сегментальної рухливості. Сегментальна рухливість для таких епоксидних композитів проявляється при температурі, що дорівнює або є більшою $T_{ск}$. При температурах значно нижчих $T_{ск}$ для даних зразків, при замороженій сегментальній рухливості і відсутності інших форм теплового руху механічні втрати є не дуже великими, так як практично вся енергія деформування повертається при знятті навантаження. Прояв рухливості сегментів ланцюгів, які перебувають під дією напруження, супроводжується релаксацією і зменшенням енергії, запасеної в ланцюгах, внаслідок зменшення напруги в них.

При введенні неорганічних наповнювачів до складу ЕП спостерігається значне збільшення тангенса кута механічних втрат ($tg \delta$), при цьому температура максимумів зменшується. Найменші значення $tg \delta$ характерні для ЕП – CdO. Обробка фізичними полями незначно впливає на дану величину, спричиняючи невелике зменшення температури за якою спостерігається максимум значення $tg \delta$.

На рис. 5 наведено криві залежності іонного струму летких складових епоксидних композитів, сформованих при різних умовах тверднення.

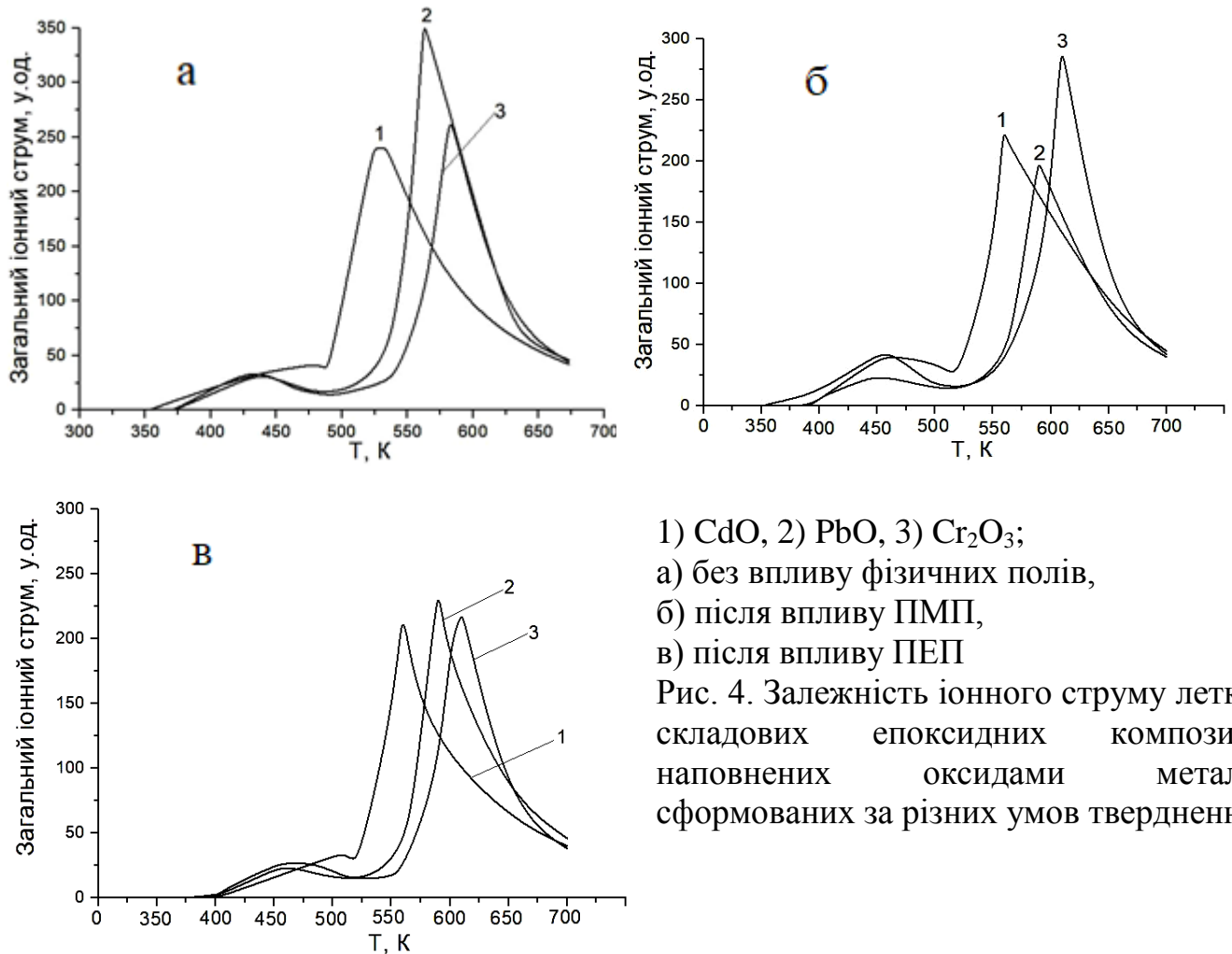


Рис. 4. Залежність іонного струму летких складових епоксидних композитів наповнених оксидами металів, сформованих за різних умов тверднення.

На даних кривих виділяється дві області. У першій області відбувається деструкція ланцюгів твердника триетилтетраміну, на другій - епоксидної складової із утворенням характерних летких сполук. При обробці зразків ПМП на 1 стадії температури максимумів на кривій газовиділення зменшується на 35 К для CdO і на 20 К для Cr₂O₃. Але для всіх зразків характерне зменшення кількості іонних фрагментів, і збільшення інтенсивності у 1,5 – 2,7 рази. На другій стадії, зменшується інтенсивність на 12 % для CdO, 43 % для PbO, 25 % для Cr₂O₃, кількості іонних фрагментів на 10%. При впливі ПЕП спостерігається також зниження всіх показників загального іонного струму на 25 %, і кількості іонних фрагментів на 10% для всіх зразків. Для зразків, що містять поліанілін залежність залишається такою ж, але характерно зниження температури (на 50 К) максимального виділення летких компонентів на першій стадії.

Для епоксидних композитних матеріалів наповнених оксидами металів і поліаніліном було визначено значення густин. Зразки, сформовані при дії постійних фізичних полів, мають більші значення густини. Тобто, у наслідок спрямованої дії полів спостерігається орієнтувальний ефект, що спричиняє впорядкування структури і ущільнення макромолекул матриці і наповнювача в епоксидних композитах. Слід відмітити, що ПЕП зумовлює збільшення густини, на відміну від ПМП. Тобто, механізми дії фізичних полів є різними. У зразках, до складу яких входить ПАН, значення густини є меншими, незалежно від умов формування. Це пов'язано із зростанням вільного об'єму композитів внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими компонентами (табл. 3).

Таблиця 3 – Значення густин епоксидних композитів, сформованих при дії постійних фізичних полів

| Зразок | $\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$ | | |
|--|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | н.у. | ПМП | ПЕП |
| ЕП | $1,162 \pm 0,001$ | $1,164 \pm 0,001$ | $1,167 \pm 0,001$ |
| ЕП – CdO | 1,3502 | 1,3539 | 1,3635 |
| ЕП – CdO + ПАН | 1,3241 | 1,3299 | 1,3412 |
| ЕП – PbO | 1,3708 | 1,3752 | 1,3807 |
| ЕП – PbO + ПАН | 1,3500 | 1,3590 | 1,3600 |
| ЕП– Cr ₂ O ₃ | 1,2501 | 1,2523 | 1,2643 |
| ЕП– Cr ₂ O ₃ + ПАН | 1,3007 | 1,3051 | 1,3121 |

У четвертому розділі сформульовано механізми впливу постійних магнітних або електричних полів, а також наведено методику розрахунку, за допомогою програмного забезпечення Elcut, електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.

У випадку дії фізичних постійних полів при твердненні ненаповненого епоксидного полімеру макромолекули матриці утворюють трьохвимірну сітку, внаслідок чого відбувається зміна всіх властивостей (рис. 6).



Рис. 6. Схема впливу зовнішнього постійного магнітного поля.

Хаотично розташовані сегменти ланцюгів макромолекул локально переорієнтовуються у просторі у напрямку дії фізичного постійного поля. Спостерігається більш щільне упакування макромолекул всередині ненаповненого епоксидного полімеру. Тому, більший прояв такого переорієнтування сегментів пропорційне залежить від збільшення напруженості фізичного поля. Цей механізм є характерним як для постійного магнітного, так і для електричного полів. Так як обрані оксиди металів є парамагнетиками і діамгнетиками, то при їх внесенні в область дії постійного фізичного поля буде спостерігатися впорядковане розташування їх у структурі композитів. На рис 7 показано різні часові етапи перебування таких наповнювачів в області дії постійного фізичного поля.

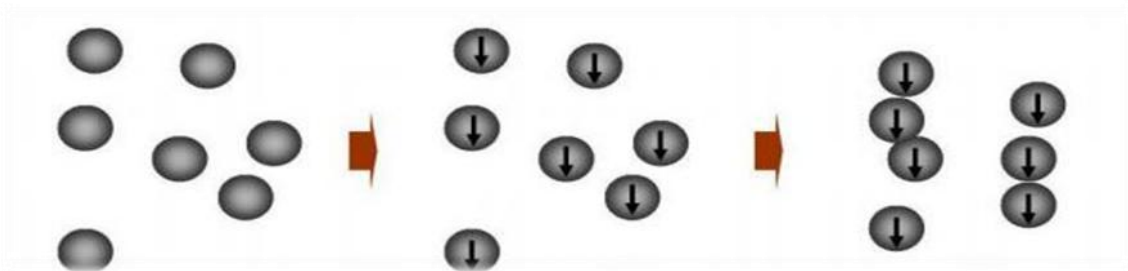


Рис. 7. Схема орієнтації наповнювача у просторі, під дією зовнішнього постійного фізичного поля.

Для створення моделей дії постійного магнітного або електричного полів за методом скінчених елементів використовуючи програмне забезпечення Elcut були побудовані і математично розраховані моделі електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів. При вирішенні даних задач були використані рівняння Пуассона:

для постійного магнітного поля:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r \mu_z} \frac{dA}{dr} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\mu_r} \frac{dA}{dz} \right) = -j + \left(\frac{dH_{cr}}{dz} - \frac{dH_{cz}}{dr} \right), \quad (1)$$

де, μ_x, μ_y (μ_z і μ_r) – компоненти тензора магнітної проникності, складові коерцитивної сили H_{cx} і H_{cy} (H_{cz} і H_{cr}), а також щільність струму j – постійні величини в межах кожного із блоків моделі);

для постійного електричного поля:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\varepsilon_r r \frac{\partial U}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_z \frac{\partial U}{\partial z}) = -\rho, \quad (2)$$

де ε_z , ε_r – компоненти тензора електричної проникності; ρ – щільність заряду.

У результаті обчислень електромагніту і циліндричного конденсатору було отримано моделі зміни векторів напружень для постійних фізичних полів (рис. 8, 9).

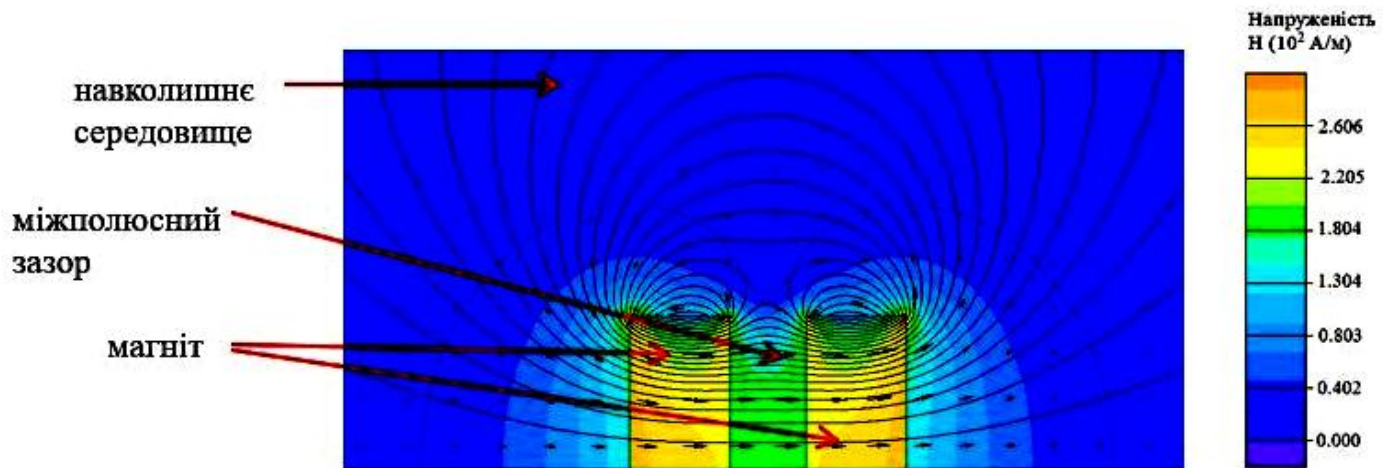


Рис. 8. Картина зміни векторів напруженості постійного магнітного поля.

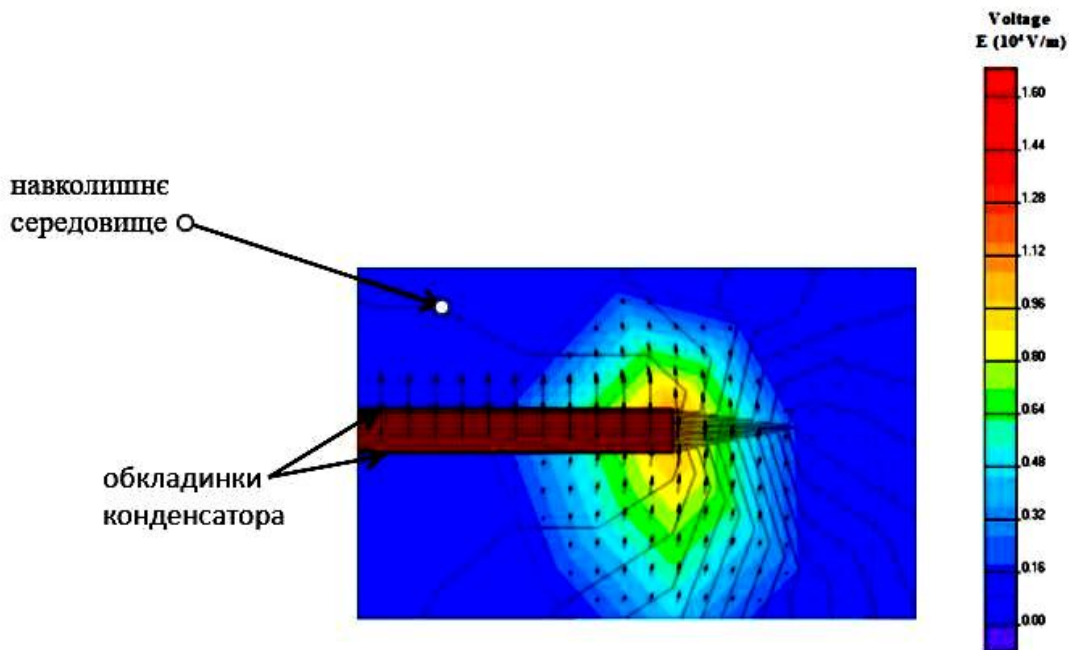
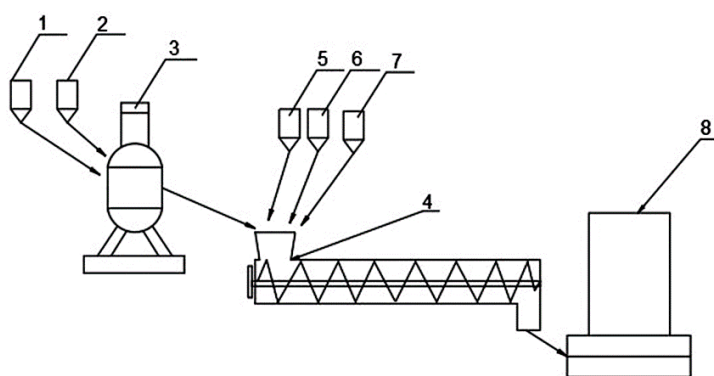


Рис. 9. Картина зміни векторів напруженості постійного електричного поля.

Отриманий розподіл векторів напруженості постійних фізичних полів є однорідним і максимальні значення напруженості будуть у міжполюсному зазорі для електромагніту і всередині циліндричного конденсатору. Із збільшенням відстані від поверхні магнітної системи напруженість постійного магнітного або електричного поля зменшується по експоненті. Отримані розрахункові значення напруженості відповідають експериментальним. Для даного дослідження картини дії постійного фізичного поля є найважливішою величиною. Розраховувачи зміну векторів

напруженості постійних фізичних полів можна вибрати оптимальні параметри електромагніту і циліндричного конденсатору та спрогнозувати не тільки структуру але і властивості епоксидних композитів до початку експерименту.

Отримані результати досліджень дали змогу удосконалити спосіб переробки полімерних композиційних матеріалів у виробу методом прямого пресування. Запропонована технологічна схема складається із двох основних вузлів: вузла I для приготування реакційної маси і вузла II для пресування виробів (рис. 10).



1) дозатор для реактопласту, 2) дозатор для ацетону, 3) змішувач, 4) шнековий змішувач, 5) дозатор для nano наповнювача, 6) дозатор для реактопласту, 7) дозатор для твердника, 8) прес-автомат.
Рис. 10. Принципова технологічна схема одержання полімерних виробів із композитних матеріалів методом прямого пресування:

Метод здійснюють наступним чином. Спочатку з дозатора 1 і дозатора 2 додають у змішувачі 3 1 - 3% розчин реактопласту, наприклад ЕД-20, в ацетоні. Потім до цього розчину у шнековому змішувачі 4 додають дозатором 5 необхідну кількість nano наповнювача. Це призводить до кращого змочування і в результаті однорідного розподілу nano наповнювача в матриці реактопласту. Далі дозатором 6 додають необхідну кількість реактопласту, наприклад ЕД-20. Температура процесу не повинна становити вище 20 °С. Далі дозатором 7 додають твердник. Потім готову суміш завантажують до прес-форми. Пресування здійснюють за допомогою прес-автомату 8. Леткі сполуки разом із повітрям виходять через вентиляційні канали прес-форми. Нижнє розташування завантажувальної камери дозволяє максимально автоматизувати процес пресування і підключити установку фізичного постійного поля. Монолітність виробу досягається ступінчастим підвищенням тиску в прес-формі 0,3 – 60 МПа, і температури від 40 С до 160 С або відповідно до регламенту технологічного процесу. Охолодження виробу також є ступінчастим і розпочинається відразу після виймання його із прес-форми. Це дає змогу отримати вироби із нижчою концентрацією внутрішніх напружень.

Використання запропонованого способу дозволяє механізувати технологічний процес отримання виробів із реактопластів, наповнених дисперсними nano наповнювачами, а також запобігти виникненню технологічних дефектів та напружень у готових виробах.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено системні дослідження зміни структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів наповнених оксидами металів і поліаніліном, що сформовані під дією зовнішніх постійних фізичних полів.
2. Вперше встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів сприяє зменшенню динамічного модуля пружності, внаслідок впорядкування структури і ущільнення макромолекул матриці і наповнювача в епоксидних композитах.
3. Вперше встановлено, що застосування зовнішніх фізичних полів дозволяє змінювати відносну деформацію наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.
4. Вперше встановлено, що для зразків ЕП – CdO, сформованих під дією зовнішніх постійних фізичних полів, спостерігається зменшення температури деструкції на 50 К, загальної кількості реєстрованих у мас-спектрі газоподібних продуктів до 87 одиниць і на 18 % показника загального іонного струму. Проте, для ЕП – PbO характерне збільшення температури максимумів розкладання і до 13,8 % загального іонного струму. Вплив фізичних полів на ЕП – Cr₂O₃ провокує зменшення загального іонного струму на 25 %, питому інтенсивність іонних фрагментів до 20 %. Введення до складу наповнювача поліаніліну призводить до значного зниження температури максимального виділення летких компонентів.
5. Вперше запропоновано математичну (комп'ютерну) модель і сформульовано механізми дії постійних магнітних і електричних полів на структуру епоксидних полімерів та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін.
6. На основі отриманих результатів удосконалено за допомогою програмного забезпечення Elcut методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.
7. Удосконалено існуючу технологію одержання виробів із композиційних матеріалів, сформованих під дією зовнішніх постійних магнітного або електричного полів
8. Виконано промислові випробування розроблених композиційних матеріалів на підприємстві «Eurodeal» м. Клодзко, Польща. Випробування довели, що дані композиційні матеріали мають малу усадку, низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час тверднення, здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяти токсичних компонентів.

9. Результати дисертаційної роботи було впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври); «Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Теплофізичні властивості та термодеструкція нанокompозитів, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, С. В. Рябов, Т. В. Дмитрієва // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013. – № 5. – С. 107 – 115.

Основний внесок здобувача: участь в плануванні експерименту, аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

2. Теплофізичні й термомеханічні властивості мезокompозитів на основі поліепоксиду, оксиду свинцю та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, В. В. Давиденко, М. Г. Ткаліч, А. В. Рагуля // Наноструктурне матеріалознавство. – 2013. – № 3 – 4. – С. 34 – 45.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних термомеханічного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

3. Термомеханічні та діелектричні властивості мезокompозитів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, отверднених у постійних фізичних / **Ю. В. Бардадим**, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 726 – 733.

Основний внесок здобувача: проведення методу діелектричної спектromетрії, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

4. Вплив властивостей наповнювачів оксидів металів на динамічно-механічні характеристики мезокompозитів, сформованих у постійних фізичних полях / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, М. Г. Ткаліч // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2015. – № 6. – С. 87 – 94.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних динамічного механічного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

5. Вплив фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості епоксидних композитів / **Ю. В. Бардадим**, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 533 – 539.

Основний внесок здобувача: проведення методу діелектричної спектromетрії, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

6. Influence of Technological Parameters Extruder on the Quality of Polymer Compositions / **Yu. V. Bardadym**, E. A. Sporyagin // French-Ukrainian journal of Chemistry. – 2014. – V. 2. – P. 16 – 21.

Основний внесок здобувача: участь в одержанні та дослідженні зразків, обробка та обговорення отриманих даних, участь в написанні статті.

7. Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповнених епоксиполімерів / В. О. Віленський, Л. А. Гончаренко, В. Л. Демченко, **Ю. В. Бардадим** // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 167 – 178.

Основний внесок здобувача: аналіз літератури, участь у написанні статті.

8. Термомеханічні властивості наноккомпозитів складу ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН), отверднених у постійних магнітному або електричному полях / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, М. В. Юрженко // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 382 – 386.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних термомеханічного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

9. Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції наноккомпозитів з поліепоксиду: оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, Т. В. Дмитрієва, С. В. Рябов, В. І. Бортницький, В. В. Давиденко, Ю. В. Маслак // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 250 – 258.

Основний внесок здобувача: проведення методу діелектричної спектроскопії, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

10. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей наноккомпозитів ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН) / **Ю. В. Бардадим**, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткаліч, М. М. Загорний // Доповіді НАН України. – 2014. - № 1. – С. 63 – 72.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

11. Термічні залежності діелектричних характеристик мезоккомпозитів на основі епоксиполімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях / **Ю. В. Бардадим**, В. О. Віленський, В. О. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 146 – 154.

Основний внесок здобувача: проведення методу діелектричної спектроскопії, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті.

12. Рентгеноструктурний аналіз поліморфізму оксиду свинцю у полімерній матриці, сформованій під впливом фізичних полів / В. О. Віленський, **Ю. В. Бардадим**, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 10. – С. 69 – 75.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, участь у обговоренні результатів методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів та написанні статті.

13. Структура та фізичні властивості полімерних композитних матеріалів, сформованих у постійних магнітному та електричному полях / **Ю. В. Бардадим**, В. О. Віленський // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 115 – 124.

Основний внесок здобувача: аналіз літератури, планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів участь у написанні статті.

14. Пат. 123014 Україна, МПК В29С43/56, В29С43/52, В82В3/00, В82У30/00 / Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів / **Бардадим Ю. В.**, Спорягін Е. О., Федорук Е. В. – № u 201706977; заявл. 03.07.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. №3.

Основний внесок здобувача: отримані експериментальні дані, взято участь у формулюванні заявки та формули патенту.

15. Віленський В. О., **Бардадим Ю. В.**, Маслак Ю. В. Термомеханічні дослідження композитів ЕП – CdO та ЕП – (CdO + PAn) отверднених у постійних магнітному або електричному полях // IV Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС – 2012». – Київ, 2012. – С. 26.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних термомеханічного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

16. **Бардадим Ю. В.**, Віленський В. О. Термомеханічні та динамічні, механічні дослідження нанокомпозитів, сформованих у сталих фізичних полях // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 84 – 86.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних термомеханічного та динамічного механічного аналізів, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

17. Віленський В. О., **Бардадим Ю. В.**, Бойко В. О. Теплофізичні та термостійкі характеристики нанокомпозитів складу: епоксидний полімер – CdO – поліанілін, отверднутих за участю фізичних полів // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 100 – 102.

Основний внесок здобувача: участь в одержанні та дослідженні зразків, обробка та обговорення отриманих даних, участь в написанні тез.

18. Віленський В. О., **Бардадим Ю. В.** Діелектричні та теплофізичні характеристики композитів, що містять PbO, CdO // Восьма Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк, 2014. – С. 126.

Основний внесок здобувача: проведення методу діелектричної спектроскопії, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

19. **Бардадим Ю. В.**, Віленський В. О. Сучасні покриття, отриманні із залученням постійних фізичних полів // Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали»: Тези доповідей. – Київ, 2014. – С. 35 – 36.

Основний внесок здобувача: участь в одержанні та дослідженні зразків, обробка та обговорення отриманих даних, участь в написанні тез.

20. **Бардадим Ю. В.**, Віленський В. О. Термомеханічні властивості композитів наповнених оксидами металів, що сформовані у постійних фізичних полях // IV-th International conference «Modern problems of condensed matter». – Kyiv, 2015. – р. 49 – 51.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних термомеханічного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

21. **Бардадим Ю. В.**, Віленський В. О. Вплив постійних фізичних полів на властивості епоксидних композитних матеріалів наповнених оксидами металів // Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток іноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». – Миколаїв, 2016. – С. 33 – 36.

Основний внесок здобувача: участь в одержанні та дослідженні зразків, обробка та обговорення отриманих даних, участь в написанні тез.

22. **Bardadym Yu. V.**, Vilensky V. V. The Influence of Physical Fields on the Properties of Polymer Composites // II International Young Scientists Forum «On Applied Physics and Engineering». – Kharkiv, 2016. – р. 1 – 4.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

23. **Бардадим Ю. В.** Фізична модифікація епоксидних композитів // III Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво». – Шостка, 2016. – р. 114 – 116.

Основний внесок здобувача: участь в одержанні та дослідженні зразків, обробка та обговорення отриманих даних, участь в написанні тез.

24. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. Improving the technology of energy compositions // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – Дніпро, 2017. – р. 328.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

25. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. Physical modification of epoxy composite // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю ХПС-2017 «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2017. – С. 187.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

26. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. The influence of magnetic field on the structure and properties epoxy composites // IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017. – Chernivtsi, 2017 – p. 129.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

27. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. The influence of electric field on the structure epoxy composites // IX Міжнародна конференція з хімії Київ – Тулуза (ІСКТ – 9). – Київ, 2017 – С. 266.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

28. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. The influence of electric field on the structure of polymer composites // 18 Міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2017 – p. 152.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних електронної мікроскопії і методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

29. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. The influence of the constant physical fields on structure of polymer composites with cadmium oxide and polyaniline // 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties. – Zatoka, 2017 – p. 03NNSA13-1 – 03NNSA13-4.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, інтерпретація даних методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

30. **Bardadym Yu.**, Sporyagin E. The influence of constant physical fields on structure and properties of epoxy composites // 2017 IEEE International Young Scientists forum on applied physics and engineering. – Lviv, 2017 – p. 339 – 342.

Основний внесок здобувача: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, участь у обговоренні результатів та написанні тез.

АНОТАЦІЯ

Бардадим Ю. В. Вплив магнітного та електричного полів на структуру і властивості епоксидних композитів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.06 «Технологія полімерних та композиційних матеріалів», Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу зовнішніх постійних магнітного або електричного полів на структуру, теплофізичні, діелектричні властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та

поліанілін. Вперше проведено системні дослідження структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів, наповнених оксидами діамагнітного або парамагнітного металів, сформованих при дії зовнішніх постійних фізичних полів. У наслідок спрямованої дії постійних фізичних полів спостерігається орієнтаційний ефект, що спричиняє впорядкування структури і ущільнення макромолекул і неорганічного наповнювача в епоксидних композитах.

Розвинені уявлення про побудову математичних моделей і механізмів впливу постійних магнітних і електричних полів на епоксидні полімери та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін. На основі отриманих результатів удосконалено за допомогою програмного забезпечення Elcut методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору. Отримані результати дослідження впливу магнітного та електричного постійних полів були використані при удосконаленні існуючої технології виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів.

Ключові слова: магнітне поле, електричне поле, епоксидний композит, фізико-механічні властивості, діамагнетик, парамагнетик, поліанілін.

АННОТАЦІЯ

Бардадим Ю. В. Влияние магнитного и электрического полей на структуру и свойства эпоксидных композитов. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.17.06 «Технология полимерных и композиционных материалов», Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2018.

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния внешних постоянных магнитного или электрического полей на структуру, теплофизические, диэлектрические свойства эпоксидных полимеров и их композитов, содержащих оксиды металлов и полианилин. Впервые проведено системные исследования структуры, теплофизических, термомеханических и диэлектрических свойств композитов, наполненных оксидами диамагнитного или парамагнитного металлов, сформированных при воздействии внешних постоянных физических полей. В результате направленного действия постоянных физических полей наблюдается эффект ориентации, который вызывает упорядочение структуры, уплотнение макромолекул и неорганического наполнителя в эпоксидных композитах.

Были развиты представления о построении математических моделей и механизмов влияния постоянных магнитных и электрических полей на эпоксидные полимеры и их композиты, содержащие оксиды металлов и полианилин. На основе полученных результатов была усовершенствована с помощью программного обеспечения Elcut методика расчета электромагнита и цилиндрического конденсатора. Полученные результаты исследования влияния постоянных магнитного и электрического полей были использованы при усовершенствовании существующего технологического процесса изготовления нано композитов на основе реактопластов.

Ключевые слова: магнитное поле, электрическое поле, эпоксидный композит, физико-механические свойства, диамагнетик, парамагнетик, полианилин.

SUMMARY

Bardadym Y. V. Influence of magnetic and electric fields on the structure and properties of epoxy composites. – The manuscript.

Thesis for the graduate degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.17.06 «Technology of Polymer and Composite Materials», State Higher Education Institution «Ukrainian State Chemical Technology University», Dnipro, 2018.

Thesis is devoted to the study of the effect of external permanent magnetic or electric fields on the structure, thermophysical, dielectric properties of epoxy polymers and their composites containing metal oxides and polyaniline. The use of mathematical (computer) simulation plays an important role along with experimental research methods. Modeling using digital computers is one of the most powerful means of research. It enables to calculate and simulate experiments at the design stage.

System studies of structure, thermophysical, thermomechanical and dielectric properties of composites filled with diamagnetic or paramagnetic metal oxides formed under the influence of external constant physical fields were carried out for the first time. Patterns of connection between the structure and the physical and mechanical properties of epoxy composites were first established. This makes it possible to purposefully influence external physical fields on the process of solidification of composites in order to obtain materials with a certain complex of functional properties.

The introduction of inorganic filler causes the epoxy polymer to dissolution of the structure and reduces the glass transition temperature of the epoxy composite. The estimation of the influence of constant physical fields on the tangent angle of the dielectric losses of the filled composites shows that the orientation effect of constant physical fields increases the free volume of molecular chains of the chemical network of the epoxy polymer.

The introduction of fillers causes an increase in the dynamic modulus of elasticity, but after the action of constant physical fields, this value is slightly reduced.

As a result of the directed action of constant physical fields an orientation effect is observed that causes the structure and compaction of macromolecules and inorganic filler in epoxy composites to be streamlined. A constant electric field causes a greater increase in density, unlike a constant magnetic field. Thus, the mechanisms of action of physical fields are different. In samples, which include polyaniline, the density values are smaller, regardless of the conditions of formation. This is due to the growth of the free volume of composites due to the expansion of intermolecular bonds between the constituent components.

For samples of EP – CdO, formed under the influence of external constant physical fields, a decrease in the temperature of destruction up to 50 K is observed, the total number of gaseous products registered in the mass spectrum up to 87 units and 18% of the total ion current. However, samples of EP – PbO an increase in the temperature of decomposition maxima of 50 K and up to 13,8% of the total ion current is characteristic. The influence of physical fields on samples of EP – Cr₂O₃ provokes reduction of total ion current by 25%, specific intensity of ion fragments up to 20%. The introduction of

polyaniline leads to a significant decrease (at 50 K) of the temperature of maximum allocation of volatile components.

Also, the gel fraction of the epoxy polymer and its composites was calculated. The values are constant and range from 99,2 % to 97,98 % while the gel fraction of the polyepoxide matrix is 99,97 % to 99,3 %. These results suggest that the filling of an epoxy polymer with metal oxides, the surface of which is dampened with an epoxy resin, does not interfere with the flow of the polyaddition reaction and the formation of a three-dimensional chemical crosslinking, both in the polyepoxide and its composites with oxides of metals of various nature.

The ideas of constructing mathematical models and mechanisms of the influence of permanent magnetic and electric fields on epoxy polymers and their composites containing metal oxides and polyaniline have been developed. Based on the results obtained, the method of calculating an electromagnet and a cylindrical capacitor using the software «Elcut» has been improved.

The obtained research results can be used as a scientific basis for finding optimal conditions for the formation of the structure of polymer composites filled with dispersed fillers, which will allow obtaining materials with the necessary pre-determined physical, mechanical, electrophysical and thermophysical properties. The obtained materials can be used for the production of thermistors, ion switches of current, elements of microelectronics and supercondensator, as well as coatings for various materials. The use of such polymers in electronics opens up broad prospects for replacing traditional semiconductor components with their polymeric counterparts. New materials are cheap, easy to manufacture, and their properties can be set directly at the synthesis stage.

The result of the thesis was introduced in the educational process of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Macromolecular Chemistry of Faculty of Oles Gonchar Dnipro National University. Industrial tests were carried out. The results confirm that the composite materials developed have low shrinkage, low water absorption (less than 0,5%), low viscosity and controlled cure time, and also can withstand heavy loads, high temperature and action of active chemicals, and also after curing does not emit toxic components. The obtained results of the study of the influence of magnetic and electric constant fields were used to improve the existing method of manufacturing nanocomposites based on reactor plastics. The innovation is confirmed by the obtained patent of Ukraine.

Keywords: magnetic field, electric field, epoxy composite, physical and mechanical properties, diamagnetic, paramagnetic, polyaniline.