

## АНОТАЦІЯ

*Кулініч В.Г.* «Розробка модифікованих полімерних композитних матеріалів для ремонту і підвищення надійності деталей засобу транспорту».  
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 275 – Транспортні технології. Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2021.

Дисертаційна робота призначена для вирішення науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні надійності деталей засобів транспорту за рахунок поліпшення антикорозійних властивостей розроблених полімеркомпозитних покриттів.

Актуальність роботи полягає у перспективі використання полімерних антикорозійних покриттів для відновлення і ремонту засобів транспорту. Полімерні покриття на епоксидній основі виокремлюються рядом переваг, зумовлених наявністю поліпшених фізико-механічних та теплофізичних властивостей. В цьому плані перспективною є їхня фізична і хімічна модифікація та наповнення дисперсними частками, що зумовлює формування матеріалу із поліпшеними властивостями. Відповідно, важливим є дослідження впливу інгредієнтів у комплексі для забезпечення корозійної стійкості захисних покриттів.

Мета роботи - підвищити надійність і ресурс роботи засобів річкового та морського транспорту шляхом підвищення корозійної стійкості захисних покриттів внаслідок встановлення закономірностей формування їх структури і властивостей.

У вступі проаналізовано сучасний стан проблеми, проведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, виведено мету та завдання досліджень, наведено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено загальному огляду існуючих полімерних

композитних матеріалів, використання яких сфокусовано для ремонту та підвищення надійності деталей транспорту. Розглянуто структуру і властивості полімерних композитних матеріалів, механізми зшивання твердників, види полімеризації. Наведено ряд переваг при використанні епоксикомпозитних матеріалів у якості захисних покриттів. Обґрунтовано доцільність використання вторинних ресурсів в якості наповнювача, який разом з модифікаторами прогнозовано має поліпшити необхідні властивості сформованих полімерних композитних матеріалів.

У другому розділі проведено обґрунтування вибору компонентів зв'язувача, модифікаторів та наповнювача для формування композитних матеріалів із поліпшеними когезійними та антикорозійними властивостями. Наведено широкорозповсюджені матеріали і методики дослідження адгезійних (адгезійна міцність при відриві та при зсуві), фізико-механічних (модуль пружності при згинанні, руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування, диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз, енергія активації) властивостей, корозійної стійкості. Показано методом математичного планування оптимізацію складу модифікаторів і наповнювача для формування композитних матеріалів із поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

В третьому розділі проведено аналіз впливу модифікаторів на формування композитних матеріалів із поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Встановлено, що оптимальна концентрація модифікатору 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметану складає  $q = 0,25$  мас.ч. Для модифікатору 4,4-діамінодіфенілметану оптимальна концентрація складає -  $q = 0,5 \dots 1,0$  мас.ч. Показано кореляцію напруженого стану, поверхні та ліній сколювання із показниками теплофізичних властивостей.

У четвертому розділі проведено аналіз впливу обробки ультразвуком композицій, наповнених полістиролом «Оазис», на формування матеріалів із

поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями. Доведено, що оптимальний вміст для формування композитних матеріалів із поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями незалежно від засобу обробки складає -  $q = 0,06 \dots 0,08$  мас.ч. Показано кореляцію характеру зміни поверхні та ліній сколювання із показниками ударної в'язкості матеріалів. Доведено наявність позитивного впливу обробки ультразвуком для формування епоксикомпозитів із поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

У п'ятому розділі оптимізовано комплексний вміст модифікатора і наповнювача для подальшого формування композитів із поліпшеними руйнівними напруженнями при згинанні, теплостійкістю і корозійною стійкістю. Вміст модифікаторів і наповнювача в епоксидному зв'язувачі оптимізовано за допомогою математичного планування експерименту із використаннями ортогонального центрального композиційного планування із оптимальним співвідношенням модифікатору 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметану і наповнювача полістирол «Оазис». Встановлено оптимальний вміст -  $q = 0,25$  мас.ч. для модифікатора і  $q = 0,06$  мас.ч. для наповнювача відповідно. Це забезпечує формування композитного матеріалу із поліпшеними фізико-механічними і антикорозійними властивостями. Визначено показники фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні -  $\sigma_{32} = 110,6$  МПа, модуль пружності -  $E = 2,3$  ГПа, а також суттєве поліпшення показників корозійної стійкості порівняно із немодифікованою матрицею. У разі використання модифікатора 4,4-діамінодіфенілметану з оптимальним співвідношенням -  $q = 1,00$  мас.ч. для модифікатора, а також для наповнювача -  $q = 0,06$  мас.ч., надає можливість формування полімерного композиту із оптимальними показниками теплостійкості  $T = 355$  К. Спираючись на отримані дані, розроблено нові полімерні композитні матеріали та захисні покриття на їх основі для ремонту і підвищення надійності деталей транспорту.

Розроблені епоксикомпозитні матеріали та покриття на їх основі

впроваджено на підприємстві «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв, Україна). Крім того, результати дослідження використовували у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії.

**Ключові слова:** композитний матеріал, модифікатор, наповнювач, полістирол «Оазис», твердник, адгезійна міцність, когезійна міцність, корозійна тривкість, 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметан, 4,4 - діамінодифенілметан.

## ABSTRACT

Kulinich V.G. "Development of modified polymer composite materials for repair and increasing the reliability of vehicle parts." - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the technical sciences' candidate on a specialty 275 - Transport technologies. The dissertation was completed at the Kherson State Maritime Academy, Kherson. Filed for defense at the Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2021.

The dissertation is designed for solving a scientific and technical problem, regarding creation of new modified and filled with dispersed particles of protective coatings with improved anti-corrosion properties for repairing and increasing the reliability of vehicles, as well as establishing patterns of physical mechanical and thermophysical properties with materials governing the predicted introduction into the binder of additives at the optimal content.

The work's relevance lies in the widespread usage of polymer coatings in various industries, including transport to increase the durability of metal parts through improved corrosion protection. Epoxy-based polymer coatings are distinguished by a number of advantages due to the presence of improved physical, mechanical and thermophysical properties. According to this background, their physical and chemical modification and filling with dispersed particles is promising, due to arranging the formation of a material with improved properties. Accordingly, it is important to study the complex effect of the ingredients in the complex for ensuring of the corrosion resistance's presence for protective coatings.

The purpose of the work is to establish the critical content of modifiers and filler on the properties of the formed composite materials and to issue recommendations for the creation on their basis of coatings with improved anti-corrosion properties to increase the reliability of vehicle parts.

In the introduction the following aspects were performed: the analyzing of the current problem's state, the relevance of the dissertation's topic, the research's

purpose and objectives were derived, the scientific novelty and practical significance of results were provided.

The first section is devoted to a general overview of existing polymer composite materials, the usage of which is focused on repairing and improving the reliability of vehicle parts. The structure and properties of polymeric composite materials, mechanisms of hardeners crosslinks, the types of polymerization are considered. The number of advantages during usage of epoxy composite materials as protective coatings was demonstrated. The expediency of the secondary resources' usage as a filler together with modifiers, was predicted to improve the required properties of the formed polymeric composite materials, is substantiated.

The second section substantiates the choice of binder components, modifiers and fillers for the formation of composite materials with improved cohesion and anti-corrosion properties. Widespread materials and methods of research of adhesive (adhesive strength at shear and at shift), physical and mechanical (modulus of elasticity, breaking stress at bending, impact strength, residual stresses), thermal physical, (thermal coefficient of linear expansion, heat resistance, glass transition temperature, differential thermal and thermogravimetric analysis) properties, corrosion resistance. The content of modifiers and fillers for composite materials with improved performance characteristics was optimized by the method of mathematical planning.

The third section demonstrates the optimization of modifier's content for improving the adhesion, physical mechanical and thermal physical properties. It was established, that the optimal concentration of modifier 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane is  $q = 0,25$  wt.%. For the modifier of 4,4 - diaminodiphenylmethane, the optimal concentration is in the range  $q = 0,50 \dots 1,00$  wt.%. The correlation of the stress state, surface and chipping lines with the indicators of thermophysical properties was shown.

In the fourth section the analysis of the composition's ultrasonic's influence on the adhesive and cohesive properties of the filled materials is carried out. It is proved that the optimal content for the formation of composite materials with

improved adhesion and cohesion properties, regardless of the means of processing is the range  $q = 0,06 \dots 0,08$  wt.%. The surface and chipping lines' nature's alteration's correlation with the indicators of impact strength was shown. The presence of a ultrasonic treatment's positive effect for the formation of epoxy composites with improved physical, mechanical and thermal physical properties was proved.

The fifth section presents the research results of elasticity's modulus, breaking stresses in bending, heat resistance and corrosion resistance of the developed polymeric composite materials, the feasibility of introduction into industry was substantiated. The composition of the modifiers and filler in the epoxy binder was optimized by mathematical planning using orthogonal central compositional planning of the experiment. The optimal ratio rating of the modifier 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane and polystyrene filler "Oasis" is  $q = 0,25$  wt.% for the modifier and  $q = 0,06$  wt.% for the filler, respectively. It arranges forming of composite material with improved physical mechanical and anticorrosion properties. An indicators of physical and mechanical properties were determined: breaking stress at bending  $\sigma_{br} = 110,6$  MPa, modulus of elasticity  $E = 2,3$  HPa, as well as a significant improvement in corrosion resistance compared with the unmodified matrix. In case of the modifier 4,4-diaminodiphenylmethane's usage, the optimal ratio is  $q = 1,00$  wt.% for the modifier and  $q = 0,06$  wt.% for the filler, which allows the formation of a polymer composite with optimal heat resistance  $T = 354,9$  K. Basing on the obtained data, new polymer composite materials and protective coatings based on them have been developed for further repairing and increasing the reliability of transport parts.

Developed epoxy-composite materials and coatings based on them are implemented at the enterprise "Intelligent Marine Technologies" (Mykolaiv, Ukraine). In addition, the results of the study were used in the educational process in the preparation of graduate students of the Kherson State Maritime Academy.

**Key words:** composite material, modifier, filler, hardener, adhesion strength, cohesion strength, corrosion resistance, 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane, 4,4-diaminodiphenylmethane.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. **Кулініч В.Г.** Адгезійні та фізико-механічні властивості наповнених полістиролом «Оазис» полімерних композитних матеріалів для транспортної техніки. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №2 (23) с. 80-91, (2020) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень, аналізу отриманих даних).

2. Житник Д.В., Гусєв В.М., Букетов А.В., **Кулініч В.Г.**, Яцюк В.М. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів. Науковий вісник Херсонської державної морської академії №1 (24) с. 69-80, (2021) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).

3. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.О., Андрійчук, В.А., Алексєнко, В.Л.: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Наукові нотатки. с. 69–74, (2017) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

4. **Кулініч, В.Г.**: Адгезійні властивості модифікованої 4,4- діамінодифенілметаном епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 118–123, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).

5. Букетов, А.В., **Кулініч, В.Г.**, Сметанкін, С.А., Букетова, Н.М., Яцюк, В.М.: Вплив модифікаторів  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  та  $C_{13}H_{14}N_2$  на механічні властивості епоксидної матриці. Наукові нотатки. с. 37–45, (2019) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень, проведення аналізу отриманих результатів).



*Статті у наукових виданнях інших держав,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

1. Buketov, A.V., Saprionova, A.V., Saprionov, O.O., Buketova, N.M., Sotsenko, V.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Smetankin, S.O., Kulinich, A.G., **Kulinich, V.G.**: Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. *Compos. Mech. Comput. Appl.* **11**, с. 113-127, (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

2. Saprionov, O., Buketov, A., Saprionova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., Smetankin, S., Kulinich, A., **Kulinich, V.**, Poberezhna, L.: The influence of the content and nature of the dispersive filler at the formation of coatings for protection of the equipment of river and sea transport. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **13**, 05-13-01-0006 с. 81-91, (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (https://doi.org/10.4271/05-13-01-0006)*. (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів)

3. Buketov, A.V., **Kulinich, V.G.**, Smetankin, S.A., Yatsuk, V.M., Yakushchenko, S.V.: Processes of dynamic thermal destruction of composite epoxy materials as a function of 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane content. *Compos. Mech. Comput. Appl.* **11**, с. 77-98 (2020). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020030906)*. (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження).

*Патенти на корисну модель*

1. Пристрій для випробування конструкційних матеріалів на розтяг: 141344 Україна : МПК G01N 3/08 (2006.01) G01N 3/10 (2006.01) G01N 3/32 (2006.01). № и 2019 07669 ; заявл. 08.07.2019 ; опубл. 10.04.2020, Бюл.№ 7.

(Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

2. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146776 Україна : МПК С09D 163/00. № u 2020 06157 ; заявл. 23.09.2020 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

3. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками : пат. 146929 Україна : МПК (2006): С08L 63/00. № u 2020 06158 ; заявл. 31.03.2021 ; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

4. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними фізико-механічними характеристиками : пат. 146930 Україна : МПК С08L 63/00. № u2020 06159 ; заявл. 17.03.2021 ; опубл. 31.03.2021, бюл. № 13/2021. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

5. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147125 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06818 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 14.04.2021, бюл. № 15. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

6. Спосіб виконання модифікованого епоксидного композитного покриття з наповнювачем : пат. 147384 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 06819 ; заявл. 23.10.2021 ; опубл. 05.05.2021, бюл. № 18. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

7. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем : пат. 147224 Україна : МПК (2006) С09D 163/00. № u 2020 07236 ; заявл. 12.11.2021 ; опубл. 21.04.2021, бюл. № 16. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

8. Спосіб отримання модифікованого епоксидного в'язучого з підвищеною адгезійною міцністю : пат. 147537 Україна : МПК (2006) C08L 63/00. № u 2020 07235; заявл. 12.11.2020 ; опубл. 19.05.2021, бюл. № 20. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

9. Спосіб виконання композиції з підвищеними теплофізичними і фізико-механічними характеристиками : пат. 148025 Україна : МПК (2021.01) C08L 63/00 C09D 163/00 C09D 4/00. № u 2020 06820; заявл. 23.10.2020 ; опубл. 30.06.2021, бюл. № 26. (Внесок дисертанта: дослідження впливу вмісту інгредієнтів на нормальні напруження у захисних покриттях).

*Тези наукових доповідей:*

1. Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В.: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. ТМІЕТ – 2017, с. 129–130, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

2. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Сметанкин, С., Андрейчук, В.: Влияние модификатора  $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$  на физико-механические свойства эпоксидной матрицы. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 171–174, Херсон (2017). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).

3. Букетов, А., Сметанкин, С., **Кулинич, В.**, Андрейчук, В., Степанчиков, Д.: Влияние технологии формирования на адгезионные свойства модифицированной эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. Матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції. «Суднова енергетика стан та проблеми» с. 174–178., Николаев (2017). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

4. Букетов, А., Сметанкин, С., Амелин, М., **Кулинич, В.**, Маляренко, О.: Влияние концентрации модификатора на адгезионные

свойства эпоксидной матрицы к сплавам различной природы. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» с. 276–277 (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

5. Buketov A., Smetankin S., Sapronov A., Yurenin K, **Kulinich V.**, Kulinich A., Bezbakh O., Negrutza R.: Development of modified epoxy nanocomposite coatings for restoring of transport vehicles. In: International conference : advanced materials and technologies., Ninghai, China (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту).

6. Букетов А., Сметанкин С., Сапронов А., Юренин К., **Кулинич В.**, Кулинич А., Безбах О., Негруца Р., Букетов А.: Исследование теплостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 4,4-сульфонбис(4,1-фенилен)бис(n,n – диэтилдитиокарбаматом). «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації»: тези доп. (ХНТУ) [Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції ], с. 96-97, Херсон (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту)

7. Букетов, А., **Кулинич, В.**, Антонио, Б.: Физико-механические свойства модифицированной 4,4-диаминодифенилметаном эпоксидной матрицы. «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики». , Караганда, Казахстан, с. 178-179 (2019). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень).

8. Алексенко, В., Букетов А., **Кулініч, В.**, Сметанкін, С., Соценко, В., Юренин, К.: Вплив бетону на роботу розтягнутої арматури при загальному згині композитного дока. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [ Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 50-51 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень)

9. **Кулініч, В.**, Селіфонова В.: Вплив 4,4-діамінодифенілметану на теплофізичні властивості епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх

технологій»: тези доп. (ТНТУ) [ Матеріали Міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України»], Тернопіль, с. 77-78 (2020). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень)

10. **Кулініч, В.:** Теплофізичні властивості модифікованої 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметаном епоксидної матриці. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій»: тези доп. (ТНТУ) [Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу», Херсон с. 300-301 (2020). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

*Монографія:*

1. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Юренін К.Ю., **Кулініч В.Г.**, Якущенко С.В., Яцюк В.М.: Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів. Монографія. Херсон, ХДМА (2021). С. 126 (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень).