

**ВІДЗИВ**  
**офіційного опонента на дисертаційну роботу**  
**Сапронової Анни Вікторівни**

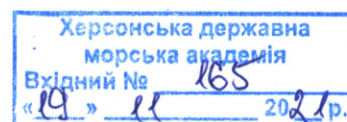
«Закономірності впливу неорганічних хімічних компонентів на властивості  
епоксидних захисних покриттів»,  
представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
зі спеціальності 132 Матеріалознавство

**Актуальність теми дисертаційного дослідження.** Епоксидні смоли широко використовують як основу для виготовлення композитних захисних покриттів різного роду устаткування в хімічній та харчовій галузі, в машинобудуванні та приладобудуванні. Це дозволяє підвищити експлуатаційні характеристики обладнання, яке піддається впливу корозії, циклічної зміни температур, хімічних речовин, впливу механічних навантажень. Епоксикомпозитні матеріали є конкурентоздатними порівняно з вітчизняними та закордонними аналогами завдяки високій адгезійній міцності, технологічності під час формування композицій та нанесення багат шарових покриттів, низькій собівартості та можливості швидкого відновлення без використання дорогого обладнання. Враховуючи науково-практичний досвід науковців в дослідженні міжфазних взаємодій, досягнуто прогрес у підвищенні експлуатаційних характеристик епоксикомпозитних покриттів. Використання добавок, які регулюють реологічні та технологічні властивості, забезпечує покращення механічних та теплофізичних властивостей, а також стійкості до водопоглинання за рахунок зміни параметрів структурних елементів.

Тому, враховуючи високий потенціал технологічних та механічних властивостей епоксикомпозитних матеріалів, доцільно проводити фізико-хімічну модифікацію структури епоксикомпозитів для підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів, що визначає високу практичну і наукову цінність отриманих результатів та актуальність дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні наукові результати отримано в процесі виконання держбюджетних тем в Херсонській державній морській академії на замовлення МОН України: «Створення епоксидних нанокомпозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокомпозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835), «Розробка антифрикційних нанокомпозитних матеріалів для підвищення експлуатаційних характеристик вузлів тертя наземного і водного транспорту» (№ д/р 0120U101566), «Розробка нанополімерних композитів для відновлення основних механізмів та корпусів водного і наземного транспорту» (№ д/р 0120U104918), «Дослідження і розробка нових матеріалів і технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д/р 0117U000443).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.** Під час виконання дисертаційної роботи використано класичні та сучасні методи визначення



фізико-механічних (адгезійна міцність, залишкові напруження, модуль пружності), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість) та експлуатаційних (корозійна стійкість) характеристик. Структуру епоксикомпозитів досліджено сучасними методами оптичної мікроскопії, а також методом інфрачервоного спектроскопічного аналізу. Обробку експериментальних результатів проведено методами статистичної обробки з використанням комп'ютерної техніки. Побудовано математичну модель для визначення оптимального вмісту компонентів з використанням багатофакторного методу планування експерименту.

Отже, результати експериментальних та теоретичних досліджень, наукові висновки, що представлені в дисертаційній роботі, є достовірними, а їх обґрунтування проведено з достатньою повнотою.

**Наукова новизна.** Вперше досягнуто підвищення адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів за рахунок введення до складу епоксиолімерного в'язучого суміші дискретних волокон в оптимальній кількості, що зумовлено утворенням нових хімічних зв'язків за рахунок взаємодії амідних та карбонільних груп.

Методом інфрачервоної спектроскопії визначено зміщення піків хвильових чисел, що вказує на появу хімічних зв'язків амідного та карбонільного типу, які забезпечують підвищення когезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних органічних волокон.

Введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти до складу епоксидного в'язучого в достатній кількості забезпечує формування системи з оптимальним співвідношенням адгезійної міцності до величини залишкових напружень, що дозволяє підвищити стійкість покриттів до розтріскувань та відшарувань протягом тривалого часу їх експлуатації.

Вперше визначено, що використання порошкової залізо-карбідотитанової шихти з частинками тугоплавких сполук призводить до збільшення часу релаксації, що супроводжується зростанням рухливості сегментів макромолекул епоксидного в'язучого та підвищенням у 2 рази ударної в'язкості епоксикомпозитних матеріалів.

Методами диференціального термічного аналізу та термогравіметричного аналізу визначено зміщення температури термодеструкції в область вищих температур, що вказує на підвищення термостійкості розроблених епоксикомпозитних матеріалів, наповнених порошками тугоплавких сполук.

**Практична цінність отриманих результатів.** Практичним результатом дисертаційної роботи є розробка антикорозійних захисних епоксикомпозитних покриттів, які мають підвищені значення експлуатаційних характеристик, що доцільно використовувати їх для захисту технологічного устаткування.

Дослідно-промислова перевірку розроблених матеріалів, які призначені для захисту від корозії поверхонь суднового устаткування, пройдено на підприємстві ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу ім. Комінтерну (Україна, м. Херсон). В результаті випробувано покриття на судні «Sabada» компанії Avrey Commerce Ltd, яке призначено для захисту від корозії в умовах впливу змінних температур, що

дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2-2,6 рази.

Також розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на ремонтному підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило підвищити антикорозійну стійкість устаткування у 1,5-2,0 рази та збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 39 наукових праць: з них 11 статей у фахових виданнях України та 6 статей у міжнародних журналах, що входить до наукометричної бази Scopus, 14 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозіумах, 8 патентів України на корисну модель.

Результати дисертації достатньо апробовані на Всеукраїнських та Міжнародних науково-практичних або науково-технічних конференціях, що відбулися у Херсоні, Тернополі, Миколаєві, Вінниці, Караганді, Києві та Луцьку.

Обсяг викладених основних результатів дисертаційної роботи у фахових виданнях відповідає встановленим вимогам до дисертаційних робіт.

**Мова та стиль дисертації.** Дисертаційна робота написана державною мовою та грамотно, з дотриманням вимог щодо оформлення дисертаційних робіт, поділ на розділи обґрунтований і логічний. Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 132 Матеріалознавство.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності. Детально ознайомившись із текстом дисертаційної роботи та основних наукових публікацій можна зробити висновок про унікальність виконаних досліджень, які не містять плагіату. З аналізу змісту та тексту дисертації вбачається дотримання дисертантом вимог академічної доброчесності, а згадані ідеї та результати інших авторів мають відповідні літературні посилання. Тому варто відзначити, що дисертаційна робота Сапронової А.В. відповідає вимогам статті 42 Закону України «Про освіту».

**Оцінка змісту дисертації.** Дисертаційна робота Сапронової А.В. складається з анотації, вступу, п'яти розділів, основних висновків та результатів, списку використаних джерел в кількості 174 найменування та додатків. Загальний обсяг роботи складає 188 сторінок, з яких основний текст роботи викладено на 145 сторінках машинописного тексту, містить 46 рисунків та 22 таблиці, що повністю відповідає вимогам до обсягів кандидатських дисертацій.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційного дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і поставлено завдання досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, описано експериментальні та теоретичні методи досліджень механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей, а також структури розроблених епоксикомпозитних матеріалів, наповнених

порошками тугоплавких металів та сумішшю органічних волокон. Також визначено наукову новизну і практичне значення роботи, особистий внесок автора, представлено результати апробації і кількість публікацій за результатами експериментальних досліджень, подано зміст і визначено об'єм роботи.

В першому розділі приведено переваги у випадку застосування епоксикомпозитних матеріалів в якості захисних покриттів для підвищення ресурсу роботи устаткування, видів техніки та обладнання в різних галузях промисловості.

Подано загальну характеристику полімерних матеріалів, їх класифікацію та особливості структури. Відображено зв'язок між молекулярною масою та молекулярно-масовим розподілом, який визначає реологічні властивості, термодформаційну здатність та експлуатаційні характеристики полімерів.

Подано опис термодинамічних перетворень структури полімерів залежно від ступеня нагрівання та охолодження, що викликає зміну фізико-механічних властивостей. Вказано, що поява морфологічних різновидів надмолекулярних структур визначається рухливістю сегментів макромолекул полімерів, які здатні формувати різновиди кристалічної структури залежно від ступеня впорядкованості надмолекулярних структур. Це визначає здатність полімеру чинити опір механічним навантаженням залежно від розмірів та форми надмолекулярних утворень, щільність упаковки макромолекул яких є вищою порівняно з міжглобулярним простором.

Розглянуто фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час експлуатації металевих конструкцій у морському середовищі, що викликає корозійне руйнування деталей транспорту. Подано детальний опис методів вирішення проблем, що пов'язані з процесами корозійного руйнування металевих конструкцій, зокрема застосування полімерних покриттів з наповнювачами, які здатні генерувати захисний шар в результаті пошкодження покриття. Зазначено, що використання тугоплавких сполук дозволяє підвищити стійкість до катодного відшаровування, що виникає в результаті впливу агресивних хімічних речовин.

Визначено основні фактори, які спричиняють корозію та викликають інтенсивне руйнування поверхневих шарів металоконструкцій у морській воді, а також методи сповільнення корозійних процесів.

В результаті аналізу літературних джерел визначено необхідність правильного вибору в'язучого та твердника для розробки епоксикомпозитних матеріалів, оскільки полімерна матриця визначає адгезійну міцність, щільність, фізико-механічні та експлуатаційні властивості захисних покриттів. Недоліки епоксикомпозитів можливо усунути шляхом модифікації структури в результаті введення реакційно-здатних полімерів та полідисперсних систем, які змінюють кінетику та термодинамічні характеристики процесу структурування. Це позитивно впливає на формування структури епоксикомпозитних матеріалів та підвищує їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик.

В другому розділі обґрунтовано вибір компонентів епоксикомпозитного матеріалу та подано їх детальну характеристику. Описано технологічні методи отримання порошкових та волокнистих наповнювачів, які є продуктами

переробки прокатного або текстильного виробництва. Зокрема акцентовано увагу на обробці суміші порошкової залізо-карбідотитанової шихти методом високовольтного електророзряду, що дозволило провести подрібнення оброблених частинок та зміну їх фазового складу із синтезом високомодульних сполук  $TiC$  та  $Fe_3C$ . Фазовий склад порошкової суміші визначали рентгенофазовим аналізом з використанням дифрактометра DRON-4-07B. Обробку зображень структурних елементів проводили за допомогою RIR (Reference Intensity Ratio) та програмного забезпечення QualX з повним аналізом профілю за допомогою програмного забезпечення Maud.

В роботі використано класичні методи визначення механічних (адгезійна міцність, залишкові напруження, модуль пружності, ударна в'язкість), фізико-механічних (теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення) та експлуатаційних (корозійна стійкість) характеристик. Оцінку характеру взаємодії компонентів між собою проводили методом диференціального термічного аналізу та термогравіметричного аналізу, які дозволили визначити структурні перетворення під час нагрівання. Структурні дослідження проведено з використанням металографічного мікроскопа моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою. Для дослідження структури розроблених реактопластичних композитів використано метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» однопроменевим методом у відбитому світлі. Математичне планування та оптимізацію складу проведено методом багатofакторного експерименту з пошуком зони оптимуму шляхом градієнтного спуску за поверхнею відгуку.

В **третьому** розділі розглянуто властивості і структуру епоксидних композитів, армованих дискретно-волокнуистою і антиагломеруючою добавками. Використання дискретних волокон забезпечує, насамперед, підвищення ударної в'язкості епоксикомпозитів, а також комплексу фізико-механічних та теплофізичних характеристик за умови оптимального співвідношення компонентів.

Методом інфрачервоної спектроскопії виявлено на поверхні органічних волокон активні групи, що здатні взаємодіяти з макромолекулами епоксидної смоли та формувати просторову сітку. Залежно від вмісту суміші органічних волокон відбувається зміна характеру руйнування клейового шва. У випадку оптимального вмісту характер руйнування набуває когезійного типу, що свідчить про високу адгезію епоксикомпозитного матеріалу з низьким рівнем залишкових напружень.

Введення до складу епоксикомпозитів дискретних волокон підвищує модуль пружності матеріалу та межу міцності при згині, оскільки відбувається змочування поверхні волокон в'язким, що підвищує здатність макромолекул пружно деформуватися. На поверхні зламу зафіксовано зону з однонапрямленим розташуванням ліній зламу, що вказує на високий модуль пружності та стійкість до статичних навантажень епоксикомпозитів.

Підвищення ударної в'язкості епоксикомпозитів відбувається у випадку використання незначного вмісту дискретних волокон, які орієнтуються під впливом ультразвукової обробки. За вищого вмісту волокон ударна в'язкість знижується через формування системи з хаотичним розташуванням волокон в

композиті. Однак при цьому зростає пружність полімеру, що пов'язано з перерозподілом статичного навантаження між епоксиполімерною матрицею та дискретними волокнами. Введення дискретних волокон підвищує ступінь структурування епоксикомпозитів, що підтверджено методом інфрачервоного аналізу.

Для уникнення седиментації та підвищення однорідності композиції використано антиагломеруючу добавку, яка за оптимально вмісту здатна підвищити адгезійну міцність та знизити величину залишкових напружень епоксикомпозитів за рахунок адсорбуючої та каталітичної активності. Така добавка підвищує когезійну міцність епоксикомпозитів за рахунок формування однорідної системи та рівномірного розподілу залишкових напружень.

**Четвертий** розділ містить результати досліджень структури та фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, що містять частинки прокатної окалини, яку вводять для підвищення механічних та теплофізичних характеристик. Введення такого наповнювача забезпечує зростання адгезійної міцності епоксикомпозитів за оптимального вмісту добавки 80 мас. ч., однак невисокий рівень залишкових напружень зафіксовано у випадку використання добавки в кількості 40 мас. ч., що пов'язано із високою активністю даного наповнювача утворювати хімічні зв'язки. Введення наповнювача в кількості 20 мас. ч. забезпечує значне зростання міцності при згині, що визначається зростанням щільності просторової сітки. Найкращі результати стійкості епоксикомпозитів до дії динамічних навантажень отримано у випадку використання наповнювача в кількості 80 мас. ч., що супроводжується зростанням модуля пружності.

В результаті структурного аналізу встановлено, що епоксикомпозити з вмістом наповнювача 10-40 мас. ч. мають рівну та однорідну поверхню зламу, що вказує на рівномірний розподіл частинок наповнювача в об'ємі матриці. За вищого вмісту наповнювача відбувається утворення великих магістральних тріщин та дефектів структури через зростання в'язкості композиції.

Використання в якості наповнювача частинок синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти в оптимальній кількості забезпечує зростання адгезійної міцності епоксикомпозитів за рахунок хімічної та фізичної активності частинок наповнювача, а також здатності до взаємодії з макромолекулами епоксидної смоли, що підтверджується результатами когезійного характеру руйнування клейового шва. У випадку використання вищого вмісту наповнювача відбувається агрегація частинок, що призводить до зниження механічних та теплофізичних характеристик.

Встановлено, що введення добавки в оптимальній кількості спричиняє обмеження рухливості сегментів макромолекул, що забезпечує стабільність термічного коефіцієнта лінійного розширення та підвищує стійкість епоксикомпозитів до підвищених температур.

Оптимальний вміст синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти забезпечує зростання ударної в'язкості епоксикомпозитів, оскільки відбувається формування системи з рівномірним розподілом частинок, які здатні утворювати хімічні зв'язки через наявність активних гідроксильних та вуглецевих груп.

Наявність частинок наповнювача в епоксикомпозитному матеріалі призводить до підвищення затрат енергії під час поширення тріщин, оскільки необхідно змінювати траєкторію поширення тріщин у випадку досягнення бар'єру у вигляді частинок наповнювача. Введення частинок тугоплавких металів підвищує стійкість епоксикомпозитів до підвищених температур завдяки підвищенню жорсткості ланцюгів макромолекул та утворенню міцних хімічних зв'язків.

В п'ятому розділі методом математичного планування експерименту визначено оптимальний вміст дискретних волокон та антиагломеруючої добавки за параметрами межі міцності при згинанні та модуля згину.

Досліджено стійкість розроблених епоксикомпозитних матеріалів до впливу агресивних середовищ, вологості, змінних температур та ультрафіолетового випромінювання, в результаті чого встановлено, що використання дискретних органічних волокон та антиагломеруючої добавки в оптимальній кількості забезпечує сповільнення процесів корозії в середовищі річкової води.

Зафіксовано, що епоксикомпозитні покриття з оптимальним співвідношенням добавок мають підвищений ступінь структурування, в результаті чого сповільнюються проходження електрохімічних реакцій за рахунок утворення дифузійних бар'єрів. Дослідження розроблених матеріалів в природних умовах виявили стабільність структури та зовнішнього вигляду покриттів без появи продуктів руйнування поверхневого шару.

В роботі подано обґрунтування складу багатошарових покриттів з технологією формування епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі, які мають високі фізико-механічні, теплофізичні та експлуатаційні характеристики, що дозволяє використовувати їх для захисту устаткування від впливу агресивного середовища в умовах знакозмінних температур.

#### **Зауваження до дисертаційної роботи.**

1. Автор посилається на застарілі нормативні документи: ГОСТ 10587-84 (ст. 49), ТУ 6-05-241-202-78 (ст. 50).

2. Для наповнення епоксикомпозитів використано суміш дискретних органічних волокон, однак зазначена довжина цих волокон перебуває у широкому діапазоні, а також не вказано метод їх подрібнення, що визначає стабільність характеристик та впливає на відтворюваність результатів.

3. Не зрозуміло, чому епоксикомпозитні матеріали наповнені сумішшю органічних волокон мають в'язке руйнування (ст. 70), однак при цьому відбувається підвищення модуля пружності. В такому випадку матеріал повинен руйнуватися крихко, що власне зафіксовано на поверхні зламу.

4. В роботі зазначено, що проводиться ультразвукова обробка епоксидної композиції, наповненої дискретними органічними волокнами, однак не вказано режими такої обробки та обладнання, що не дозволяє визначити ефективність ультразвукової обробки для забезпечення високого ступеня диспергування наповнювачів.

5. В роботі не зазначено, яким способом відбувається нанесення

захисного епоксикомпозитного покриття, оскільки композиція містить дискретні органічні волокна, що підвищує в'язкість та ускладнює процес формування однорідного та бездефектного шару покриття.

**Зауваження, зроблені до дисертаційної роботи, не стосуються кваліфікаційних ознак, не знижують при цьому її наукового рівня і не змінюють позитивної оцінки роботи в цілому.**

**Висновок.** Дисертаційна робота Сапронової Анни Вікторівни «Закономірності впливу неорганічних хімічних компонентів на властивості епоксидних захисних покриттів» є завершеною науковою працею в галузі матеріалознавства, що стосується розробки епоксикомпозитних покриттів, наповнених дискретними органічними волокнами та порошками тугоплавких металів, для захисту устаткування від корозії в умовах знакозмінних температур. В роботі досліджено структуру, фізико-механічні, теплофізичні та експлуатаційні характеристики епоксикомпозитних матеріалів та встановлено взаємозв'язок між ними. Результати дисертаційної роботи достатньо апробовані. Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, обґрунтованістю наукових результатів, обсягом проведених експериментальних досліджень дисертаційна робота Сапронової А.В. за темою «Закономірності впливу неорганічних хімічних компонентів на властивості епоксидних захисних покриттів» відповідає вимогам пункту 10 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 09 червня 2021 року №608 та Вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 р. № 40, які пред'являються до дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD), а здобувачка Сапронова А.В. заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 132 Матеріалознавство.

Офіційний опонент:  
професор кафедри матеріалознавства  
Луцького національного технічного  
університету МОН України,  
к.т.н. (зі спеціальності 05.02.01 –  
матеріалознавство), професор

В.П. Кашицький



підпис засвідчую:  
вчений секретар  
ЛУЦЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
доц. А.Земко