

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ

Кваліфікаційна наукова
робота на правах рукопису

САПРОНОВА АННА ВІКТОРІВНА

УДК 667.64:678.026

ДИСЕРТАЦІЯ
ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ ХІМІЧНИХ
КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ЗАХИСНИХ
ПОКРИТТІВ

Спеціальність 132 Матеріалознавство

Галузь знань 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.В.Сапронова

Науковий керівник

Браїло Микола Володимирович, к.т.н., доцент

Херсон – 2021

АНОТАЦІЯ

Сапронова А.В. Закономірності впливу неорганічних хімічних компонентів на властивості епоксидних захисних покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Херсонська державна морська академія, Міністерство освіти і науки України, Херсон, 2021.

Науковий інтерес по розробленню і дослідженню, епоксидних композитів пов'язаний з вагомою проблемою багатьох галузей промисловості – захист технологічного устаткування і металоконструкцій, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ, змінних температур, статичних і динамічних навантажень. Тому, для забезпечення суттєвого підвищення довговічності устаткування і металоконструкцій необхідно створювати нові захисні покриття, які повинні забезпечувати комплекс властивостей. Вирішення цієї проблеми можливо шляхом фізико-хімічного модифікування зв'язувача, що забезпечить спрямоване керування процесом структуроутворення і дозволить забезпечити необхідний комплекс адгезійних, фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість, що у свою чергу дозволить розширити область використання нових полімерних матеріалів.

Мета роботи – встановити основні закономірності впливу інгредієнтів на активацію процесів структуроутворення при формуванні епоксикомпозитних захисних покриттів з підвищеними антикорозійними характеристиками.

Наукова новизна роботи.

1. Вперше доведено поліпшення адгезійної міцності епоксидних композитів, армованих сумішшю дискретних органічних волокон, забезпечується шляхом взаємодії амідних $-NH_2$, карбонільних $C=O$ груп при полімеризації матеріалів і показано, що для підвищення адгезійних

характеристик у 1,3 рази необхідно вводити волокнисту добавку у кількості 0,05...0,10 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

2. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено зміщення хвильових чисел $\nu = 1043,49 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 2067,69 \text{ см}^{-1}$ на $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про взаємодію амідних і карбонільних груп суміші дискретних органічних волокон з макромолекулами та сегментами епоксидного олігомеру та забезпечує підвищення когезійної міцності у 1,7 рази при введенні волокнистої добавки у кількості 0,01 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

3. Встановлено, що раціональне введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($q = 0,05...0,10$ мас.ч.) у епоксидний зв'язувач забезпечує оптимальне співвідношення показників адгезійної міцності і залишкових напружень – 20:1, а це, у свою чергу, дозволяє експлуатувати захисні покриття без розтріскування і відшарування впродовж тривалого прогнозованого терміну експлуатації.

4. Вперше доведено, що направлене використання синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($q = 0,025$ мас.ч.) з частками тугоплавких сполук TiC , Fe_3C , приводить до збільшення часу α -релаксації у 2,5 рази за рахунок зростання рухливості макромолекул епоксидного полімеру, а це, у свою чергу, забезпечує зміну характеру руйнування матеріалу і приводить до збільшення ударної в'язкості у 2,0 рази.

5. Методом ДТА- і ТГА-аналізу досліджено перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції полімерів і доведено, що зміщення на 25 К початкової температури екзоэффекту у область високих температур композитних матеріалів, наповнених синтезованою порошковою залізо-карбідотитановою шихтою за вмісту $q = 0,1$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20, свідчить про їх термостабільність та дозволяє регламентувати критичну температуру експлуатації $T = 547 \text{ К}$ розроблених композитів.

У вступі представлено проблеми експлуатації металоконструкцій і устаткування промисловості, наведений вклад по створенню і дослідженню

властивостей реактопластичних полімерних матеріалів вчених ближнього і дальнього зарубіжжя, обґрунтовано актуальність вибору теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та завдання досліджень, представлені наукова новизна й практичне значення отриманих результатів дослідження.

В першому розділі проведений аналіз загальної характеристики полімерних матеріалів та їх властивостей. Розглянуто фізико-хімічні процеси при корозійному руйнуванні устаткування річкової і морської галузі, зокрема підводні і надводні частини корпусу суден, арматура і трубопроводи систем судна, підводні трубопроводи, буї, металоконструкції у портах, що контактують із водою. Для підвищення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі проведено літературний аналіз методів модифікування їх структури.

У другому розділі обґрунтовано вибір компонентів для формування захисних покриттів. Описано методики, за якими проводили експериментальні дослідження розроблених полімерних матеріалів, зокрема: сучасні методики дослідження структури композитних матеріалів (ІЧ-спектральний аналіз, оптична мікроскопія диференціально-термічний і термогравіметричний аналіз). Додатково представлені стандартизовані методи дослідження: адгезійної міцності (ГОСТ 14760-69, ГОСТ 14759-69), руйнівного напруження при згинанні (ГОСТ 4648-71), модуля пружності при згинанні (ГОСТ 9550-81), ударної в'язкості (ГОСТ 4647-80), теплостійкості за мартенсом (ГОСТ 21341-75), термічного коефіцієнту лінійного розширення (ГОСТ 15173-70). Методами математичної статистики оптимізували склад компонентів для формування покриттів із підвищеними антикорозійними характеристиками.

Третій розділ присвячений питанням раціонального співвідношення суміші дискретних органічних волокон у епоксидному зв'язувачі для поліпшення адгезійних і когезійних характеристик. На основі комплексних досліджень властивостей і структури армованих композитів доведено, що для формування покриттів, які забезпечують високі показники адгезійної

міцності доцільно вводити у епоксидний зв'язувач суміш дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч. Це забезпечує підвищення адгезійної міцності при відриві з $\sigma_a = 24,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 31,5 \dots 32,0$ МПа та адгезійної міцності при зсуві з $\tau = 9,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\tau = 10,0 \dots 10,1$ МПа за рахунок взаємодії амідних $-\text{NH}_2$, карбонільних $\text{C}=\text{O}$ і нітрильних $\text{C}\equiv\text{N}$ груп при полімеризації. Тоді, як для запезпечення високих показників когезійної міцності вміст суміш дискретних органічних волокон повинен становити $q = 0,010 \dots 0,020$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. У такому випадку значення модуля пружності становить – $E = 3,2 \dots 3,3$ ГПа, а руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{zz} = 57,0 \dots 58,0$ МПа, що пов'язано із деформуванням макромолекул під дією статичного навантаження та орієнтації волокнистої складової у напрямку прикладення навантаження. При випробовуванні розроблених матеріалів на ударну в'язкість, зафіксовано дисипацію енергії удару по об'єму полімеру, що забезпечує максимальне підвищення ударної в'язкості композитів порівняно з матрицею від $W = 0,7$ Дж/см² до $W = 1,25$ Дж/см². Отримані результати механічних випробовувань дозволили проаналізувати механізм руйнування епоксидних композитів, наповнених волокнистою добавкою і встановити їх оптимальний вміст у епоксидному зв'язувачі. Додатково представлено комплексні дослідження впливу антиагломеруючої німецької добавки hydropho biervnsmittel (HDBS) на властивості епоксикомпозитних матеріалів. Введення HDBS за оптимального вмісту забезпечує підвищення адгезійної у 1,4...1,6 рази і когезійної міцності у 1,0 рази, додатково забезпечує синдементацийну стійкість, що при нанесенні забезпечує рівномірність шару покриття.

У четвертому розділі розглянуто особливості впливу дисперсних добавок прокатної залізної окалини ($d = 60 \dots 63$ мкм) і синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($d = 10 \dots 12$ мкм), на властивості і структуру розроблених композитів. Показано, що поверхня прокатної

залізної окалини (ПЗО) характеризується значною кількістю активних груп у діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 1350 \text{ см}^{-1}$. Це забезпечило підвищення адгезійної міцності у 1,5...1,7 рази, когезійної – 1,0...1,4 рази при введенні добавки за вмісту $q = 20 \dots 40$ мас.ч. у епоксидний зв'язувач.

Доведено, що введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти (ЗКТШ) за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч. забезпечує оптримане співвідношення (20:1) адгезійної міцності і залишкових напружень ($\sigma_a = 32,6 \text{ МПа} : \sigma_3 = 1,6 \text{ МПа}$), що вказує про можливість довготривалої експлуатації наповнених епоксидних композитів і покриттів на їх основі без відшарування. Тоді, як введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. забезпечує підвищення ударної в'язкості композитів порівняно з матрицею від $W = 0,7 \text{ Дж/см}^2$ до $W = 1,20 \text{ Дж/см}^2$, і енергії, яка затрачається на руйнування хімічних зв'язків – від $E = 0,9 \text{ Дж}$ до $E = 1,93 \text{ Дж}$.

Методами диференціально-термічного і термогравіметричного аналізу встановлені критерії (початкова температура екзоефекту і максимальне значення піка екзоефекту) для тривалої експлуатації композитних матеріалів в умовах впливу температури. Для композитного матеріалу із оптимальним вмістом ЗКТШ ($q = 0,100$ мас.ч.) встановлено зміщення на 25 К початкової температури екзоефекту у область високих температур, що свідчить про їх термостабільність в умовах впливу теплового поля.

У п'ятому розділі представлено антикорозійні характеристики і практичне застосування розроблених епоксикомпозитних матеріалів. Склад добавок у епоксидному зв'язувачі для формування антикорозійних епоксидних покриттів оптимізовано за допомогою математичного планування з використанням ортогонального центрального композиційного планування експерименту.

Розроблені епоксикомпозитні матеріали та покриття, технологія їх формування і нанесення впроваджено на підприємствах суднобудівної і автомобілебудівної промисловості, а саме: Avrey Commerce Ltd (м. Херсон,

Україна), «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнєзно, Польща) та у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії.

Ключові слова: суміш дискретних органічних волокон, синтезована порошкова залізо-карбідтитанова шихта, антиагломеруюча добавка, адгезія, механізм руйнування, час поширення тріщин, структура композита, температурний діапазон, корозія.

ABSTRACT

Sapronova A.V. Regularities of influence of inorganic chemical components on properties of epoxy protective coatings. – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the Doctor of Philosophy on a specialty 132 Materials science. – Kherson State Maritime Academy, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2021.

Scientific interest in the development and research of epoxy composites is associated with a significant problem in many industries – the protection of technological equipment and metal structures that operate under the influence of aggressive environments, variable temperatures, static and dynamic loads. Therefore, to ensure a significant increase in the durability of equipment and metal structures, it is necessary to create new protective coatings that should provide a set of properties. The solution to this problem is possible by physical and chemical modification of the binder, which will provide targeted control of the structure formation process and will provide the necessary set of adhesive, physical and mechanical properties, corrosion resistance, which in return will expand the use of new polymeric materials.

The purpose of the thesis is to establish the basic regularities of the ingredients influence on the activation of the processes of the structure formation in the creation of the epoxy composite protective coatings with increased corrosion resistance.

Scientific novelty of the thesis.

1. It was proved for the first time that increasing the adhesive strength of epoxy composites reinforced with a mixture of discrete organic fibers is provided by the interaction of amide -NH_2 , carbonyl C=O groups during polymerization, and it was shown that it is necessary to introduce a fibrous additive in quantity of 0.050... 0.100 wt% per 100 wt% of ED-20 oligomer to increase the adhesive properties by 1.3 times.

2. The method of IR-spectral analysis revealed a shift of the wave numbers $\nu = 1043,49 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 2067,69 \text{ cm}^{-1}$ to $\Delta\nu = 3,86 \text{ cm}^{-1}$, which indicates the interaction of amide and carbonyl groups of a mixture of discrete organic fibers with macromolecules and segments of the epoxy oligomer and provides the increases of cohesive strength by 1.7 times with the addition of a fibrous additive in the amount of 0.010 wt% per 100 wt% of ED-20 oligomer.

3. It was established that the rational introduction of the synthesized iron/titanium carbide mixture ($q = 0,050...0,100 \text{ wt\%}$) in the epoxy binder provides the obtained ratio (20:1) of adhesive strength and residual stresses, which in return allows to operate the protective coatings without cracking and peeling during the long predicted service life.

4. It was proved for the first time that the directed use of the synthesized iron/titanium carbide mixture ($q = 0.025 \text{ wt\%}$) with particles of TiC , Fe_3C refractory compounds, leads to an increase of α -relaxation time in 2.5 times due to increased mobility of epoxy polymer macromolecules, which in return provides a change in nature of the material destruction and leads to an increase of impact strength by 2.0 times.

5. The course of physicochemical processes of thermal destruction of polymers was investigated by the method of DTA- and TGA- analysis and it was proved that the drift of the initial temperature of the exoeffect by 25 K in the region of high temperatures of composite materials, filled with synthesized iron/titanium carbide mixture at a content of $q = 0.100 \text{ wt\%}$, indicates their thermal stability and allows to regulate the critical operating temperature $T = 574.4 \text{ K}$ of the developed composites.

The problems of metal structures and industrial equipment operation are presented in the introduction, a contribution of scientists from near and far abroad of the creation and study of the properties of thermosetting polymeric materials is provided, the relevance of the dissertation is justified, the purpose and objectives of thesis are formulated, scientific novelty and practical value are presented.

The first chapter analyzes the general characteristics of polymeric materials and their properties. Physicochemical processes in the corrosion destruction of river and marine equipment, in particular underwater and surface parts of the hull, fittings and pipelines of ship systems, underwater pipelines, buoys, metal structures in ports, that contact with water are considered. To improve the performance of epoxy composite materials and coatings based on them, the literature analysis of modification methods of their structure is carried out.

The second chapter substantiates the choice of components for the formation of protective coatings. The methods used to conduct experimental studies of the developed polymeric materials are described, in particular: modern methods of studying the structure of composite materials (IR- spectral analysis, optical microscopy, differential thermal and thermogravimetric analysis). Additionally, standardized research methods are presented: adhesive strength (USSR (State standard specification) 14760-69, USSR 14759-69), fracture stresses during the flexion (USSR 4648-71), modulus of elasticity during the flexion (USSR 9550-81), impact strength (USSR 4647-80), heat resistance according to Martens (USSR 21341-75), thermal coefficient of linear expansion (USSR 15173-70). Methods of mathematical statistics were used to optimize the composition of components for the coatings formation with high anti-corrosion characteristics.

The third chapter deals with the rational ratio of a mixture of discrete organic fibers in an epoxy binder to improve adhesion and cohesion characteristics. Based on complex studies of the properties and structure of reinforced composites, it is proved, that it is advisable to introduce into the epoxy binder a mixture of discrete organic fibers with a content of $q = 0.050 \dots 0.100$ wt% for the formation of coatings that provide high adhesion strength. It provides an increase in adhesive

strength at separation from $\sigma_a = 24.4$ MPa (for epoxy matrix) to $\sigma_a = 31.5...32.0$ MPa and adhesive strength at shear from $\tau = 9.0$ MPa (for epoxy matrix) to $\tau = 10.0...10.1$ MPa due to the interaction of amide $-NH_2$, carbonyl $C=O$ and nitrile $C\equiv N$ groups during polymerization. Whereas, in order to ensure high indicators of cohesive strength, the content of the mixture of discrete organic fibers should be $q = 0.010...0.020$ wt% per 100 wt% of epoxy oligomer ED-20 and 10 wt% PEPA (*polyethylene polyamine*) hardener. In this case, the value of the elasticity modulus is $E = 3.2...3.3$ GPa, and the fracture stresses during the flexion $\sigma_{fl} = 57.0...58.0$ MPa, which is related to the deformation of macromolecules under the action of static load and the orientation of the fibrous component in the direction of application of the load. When testing the developed materials for impact strength, the dissipation of impact energy over the volume of the polymer was recorded, which provides a maximum increase in the impact strength of composites compared to the matrix from $W = 0.7$ J/cm² to $W = 1.25$ J/cm². The obtained results of mechanical tests allowed to analyze the mechanism of destruction of epoxy composites filled with fibrous additives and to establish their optimal content in the epoxy binder. Additionally, a comprehensive study of the effect of hydrophobic biervnsmittel (HDBS) anti-agglomerating German additive on the properties of epoxy composite materials is presented. Adding the HDBS for the optimal way prevents increase of adhesive strength by 1.4...1.6 times and cohesive strength in 1.0 times, additionally without a deterioration in the risk of damage.

The fourth chapter considers the features of the influence of dispersed additives of rolled iron scale ($d = 60...63$ μm) and synthesized iron/titanium carbide mixture ($d = 10...12$ μm) on the properties and structure of the developed composites. It is shown that the surface of rolled iron scale (RIS) is characterized by a significant number of active groups in the range of wave numbers $\nu = 400...1350$ cm⁻¹. It provided an increase in adhesive strength by 1.5...1.7 times, cohesion strength – 1.0...1.4 times with the adding of additives with a content of $q = 20...40$ wt% in an epoxy binder.

It was proved that the adding of the synthesized iron/titanium carbide mixture (SITCM) at a content of $q = 0.050 \dots 0.100$ wt% provides the obtained ratio (20: 1) of adhesive strength and residual stresses ($\sigma_a = 32.6$ MPa : $\sigma_3 = 1.6$ MPa), which indicates the possibility of long-term operation of filled epoxy composites and coatings based on them without peeling. Whereas the adding of SITCM at a content of $q = 0.025$ wt% provides an increase in the impact strength of composites from $W = 0.7$ J/cm² to $W = 1.20$ J/cm² compared to the matrix, and the energy spent on destruction of the chemical bonds – from $E = 0.9$ J to $E = 1.93$ J.

Criteria (initial temperature of exoeffect and maximum value of peak of exoeffect) for long-term operation of composite materials under conditions of temperature influence are established by methods of differential thermal and thermogravimetric analysis. For a composite material with an optimal content of SITCM ($q = 0.100$ wt%), a 25 K shift of the initial temperature of the exoeffect to the region of high temperatures was established, which indicates their thermal stability under the conditions of thermal field influence.

The fifth chapter presents the anti-corrosion characteristics and practical application of the developed epoxy composite materials. The composition of the additives in the epoxy binder for the formation of anti-corrosion epoxy coatings was optimized by mathematical planning using orthogonal central composite planning of the experiment.

Developed epoxy composite materials and coatings, technology of their formation and application are implemented in the shipbuilding and automotive industries, such as: Avrey Commerce Ltd (Kherson, Ukraine), "Lakiernictwo Samochodowe" (Gniezno, Poland) and in the training process in preparation graduate students at the Kherson State Maritime Academy.

Key words: mixture of discrete organic fibers, synthesized iron/titanium carbide mixture, anti-agglomerating additive, adhesion, fracture mechanism, crack propagation time, composite structure, temperature range, corrosion.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Buketov A.V., Amelin M.Yu., Negrutsa R.Yu., **Sapronova A.V.**, Bezbach O.M., Voronenko S.V.: Increasing the reliability of the equipment of oil and gas transportation industry due to polymeric nanocomposites. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **4(2)**, 64-67 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).
2. Букетов А.В., **Сапронова А.В.**, Лещенко О.В., Голотенко О.С., Василенко А.О.: Дослідження процесу структуроутворення композитних матеріалів із різним вмістом вуглецевих нанотрубок методом ІЧ-спектрального аналізу. *Наукові нотатки*. **61**, 13-19 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
3. **Сапронова А.В.**: Використання дисперсних добавок для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей полімерних захисних покриттів. *Наукові нотатки*. **63**, 196-202 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.
4. Stuklyak D., **Sapronova A.**, Yatsiyk V., Gryshuk B.: Influence of 2,4-diaminotoluene modifier on the physical and mechanical properties of epoxy composite coatings. *Scientific Journal of TNTU*. **91** (3), 36-45 (2018) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу).
5. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Kobelnyk, O.S., Yakushchenko, S.V., **Sapronova, A.V.**, Sapronov, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епоксидно-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. *Sci. Bull. UNFU*. **28**, 71–77 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. ([doi:10.15421/40281114](https://doi.org/10.15421/40281114)) (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей композитних матеріалів).

6. Buketov A.V., **Sapronova A.V.**, Braila M.V., Sotsenko V.V., Yurenin K.Yu., Antonio B.: Polymer composites for improving the resource of pipeline transport. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **5** (2), 43-49 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень когезійної міцності та структури композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).
7. Браїло М.В., Кобельник О.С., Сапронов О.О., **Сапронова А.В.**, Василенко А.О., Гусев В.М.: Епокси-поліефірне покриття для відновлення засобів транспорту. *Науковий вісник ХДМА*. **2** (19), 118-130 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження впливу двокомпонентної добавки на модуль пружності при згинанні композитних матеріалів).
8. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В., Сапронова, А.В.**: Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. *Наукові нотатки*. **66**, 30–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження модуля пружності при згинанні, статистична обробка отриманих результатів дослідження).
9. **Сапронова А.В.**: Вплив вмісту органічних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів транспортної техніки. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (20), 141-151 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.
10. Brailo M.V., Buketov A.V., Yakushchenko S.V., **Sapronova A.V.**, Kobelnyk O.S., Yarema I.T., Fesenko I.P.: Development of a polymer matrix with improved performance characteristics for protection of vehicle elements. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **7** (2), 71-76 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень теплостійкості композитних матеріалів).
11. Сапронов О.О. Чернявська Т.В., **Сапронова А.В.**, Соценко В.В., Бертем А.: Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу. *Металургія*. **1**, 53-59 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок

дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).

Статті у наукових фахових виданнях України,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Sapronov, O.O., Buketov, A.V., Marushchak, P.O., Panin, S.V. Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., **Sapronova, A.V.**, Leshchenko, O.V., Menou, A.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* **26**, 114–120 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.15407/fm26.01.114)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей композитних матеріалів).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., **Sapronova, A.**: Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2018/6378782)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень теплофізичних властивостей).
2. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S., Buketova, N., **Sapronova, A.**, Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 1–5 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2019/8183761)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
3. Sapronov, O., Buketov, A., **Sapronova, 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 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок дисертанта: проведення дослідження структури композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).

4. Buketov, A.V., **Sapronova, A.V.**, Sapronov, 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. Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. **11**. (2). 113–127 (2020) *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science. (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031192)*. (Внесок дисертанта: дослідження поверхні зламу композитних матеріалів наповнених сумішшю дискретних органічних волокон методом оптичної мікроскопії).
5. Sapronov, O., Maruschak, P., Sotsenko, V., Buketova, N., Bertem, A., Sapronova, A., Prentkovskis O.: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. J. Mar. Sci. Eng. **8** (7), 527 (2020) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:https://doi.org/10.3390/jmse8070527)* (Внесок дисертанта: дослідження і аналіз поверхні відриву композитних матеріалів затверджених при різних температурах).

Патенти:

1. Епоксидний адгезив: пат. 135874 Україна: МПК (2019.01) C09D 163/00, C08L 63/00. №u201901117; заявл. 04.02.2019; опубл. 25.07.2019, Бюл. № 14. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
2. Епоксидний композит із підвищеною пружністю: пат. 136153 Україна: МПК (2019.01) C09D 5/00, C09D 163/00. №u201901258; заявл. 01.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
3. Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем: пат. 136154 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 5/16, C09D 163/10..

- №u201901270; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
4. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними характеристиками: пат. 137918 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00.. №u201904335; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
5. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137919 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 163/00. №u201904339; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
6. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137923 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 163/00.. №u201904345; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
7. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними властивостями: пат. 146776 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00.. №u202006157; заявл. 23.09.2020; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
8. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками: пат. 146929 Україна: МПК (2021.01) C08L 63/00. №u202006158; заявл. 23.09.2020; опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

Тези наукових доповідей:

1. **Сапронова А.В.,** Маляренко О.Д., Янутенене Й.: Дослідження активності поверхні дисперсного карбонату літію і карбонату нікелю методом ІЧ-спектрального аналізу. Матеріали 9-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», р. 357., Херсон, 23 – 25 травня (2017). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).

2. **Сапронова А.В.,** Букетова Н.М., Лещенко О.В., Амелін М.Ю.: Дослідження активності поверхні дисперсного конвертерного шламу методом ІЧ-спектрального аналізу. Матеріали Всеукраїнської наук.-практ. конф. присвяченої пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування». р. 152, Тернопіль, 11–12 травня (2017). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу).
3. **Сапронова А.В.,** Букетова Н.М.: Розроблення дисперсонаповнених епоксидних покриттів для захисту транспортної техніки, яку експлуатують в умовах впливу градієнту температур. Матеріали VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. «Суднова енергетика: стан та проблеми». рр. 181– 183, Миколаїв, 8 – 10 листопада (2017). (Внесок дисертанта: проведення дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення епоксидних композитів).
4. Букетов А.В, **Сапронова А.В.,** Лещенко О.В., Кулініч А.Г.: Аналіз поверхні руйнування нанокompозитних матеріалів методом електронної мікроскопії. Матеріали VI Міжнарод. наук.-практ. конф. «Структурна релаксація у твердих тілах». Рр. 168-169, Вінниця, 22 – 24 травня (2018). (Внесок дисертанта: аналіз поверхні руйнування композитних матеріалів).
5. **Сапронова А.В.,** Букетова Н.М., Лещенко О.В.: Дослідження впливу зернистих добавок на властивості епоксидних адгезивів. Матеріали Міжнародної наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р.68, Тернопіль, 22 – 24 травня (2018) (Внесок дисертанта: формування матеріалів та дослідження адгезійної міцності при відриві).
6. **Сапронова А.В.,** Лещенко О.В., Букетова Н.М., Стухляк Д.П., Вухерер Т.: Особливості впливу дисперсних добавок на властивості епоксидних захисних покриттів. Матеріали X-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті». рр. 356-357, Херсон, 29 – 31 травня (2018). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження адгезійної міцності композитів).

7. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В., Букетова, Н.М., Соценко, В.В., Кобельник, О.С.: Дослідження впливу матилендіфенілдіізоціанату на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». р. 95., Херсон, 12–16 вересня (2018). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження теплостійкості епоксидних композитів).
8. **Сапронова А.В.**, Букетова Н.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей епоксидних композитів, наповнених частками прокатної залізної окалини. Матеріали всеукраїнської наукової конференції. Сучасні технології обробки матеріалів. р.29., Миколаїв, 1 – 2 листопада (2018) (Внесок дисертанта: проведення дослідження когезійної міцності епоксидних композитів).
9. **Сапронова А.В.**, Букетова Н.Н.: Исследование влияния антиагломерирующей добавки на свойства эпоксидных композитов. Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики. Материалы междунар. науч. конф. pp.194-195, Караганда, 12-13 июня (2019). (Внесок дисертанта: проведення дослідження адгезійної міцності епоксидних композитів).
10. **Сапронова, А.В.**, Соценко, В.В., Антоніо, Б., Браїло, М.В., Якущенко, С.В.: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 306–308., Миколаїв, 7-8 листопада (2019). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
11. Соценко В.В., **Сапронова А.В.**: Відновлення деталей системи газотурбінного нагнітання полімерними матеріалами. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя. «Фундаментальні та прикладні

проблеми сучасних технологій». р.40, Тернопіль, 14–15 травня (2020). (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів).

12.Сапронов О.О., Соценко В.В., Бертем А., **Сапронова А.В.**, Юренін К.Ю.: Полімерні матеріали для ремонту обладнання газовидобувної промисловості. Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2020». рр. 150-152, Херсон, 8 –12 вересня (2020). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для проведення дослідження модуля пружності при згинанні та аналіз отриманих результатів).

13.Сапронов О.О., Соценко В.В., **Сапронова А.В.**, Бертем А.: Розробка модифікованих епоксикомпозитів для відновлення деталей водного транспорту. Міжнародна науково-практична конференція присвячена 100-річчю професора Драганова Бориса Харлампійовича «Проблеми сучасної теплоенергетики». рр. 58-60, Київ, 10-11 грудня (2020). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення та аналіз отриманих результатів).

14.Браїло М.В., **Сапронова А.В.**, Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Бертем А.: Розроблення модифікованих полімерних матеріалів із підвищеною адгезійною міцністю. Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». рр. 9-10, Луцьк, 25-28 травня (2021). (Внесок дисертанта: Обговорення результатів дослідження адгезійної міцності полімерних матеріалів).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	30
1.1 Загальна характеристика полімерних матеріалів.....	30
1.2 Фізико-хімічні процеси при корозійному руйнуванні деталей транспорту	34
1.3 Модифікування структури епоксидних композитних матеріалів для забезпечення функціональних властивостей покриттів.....	40
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	49
2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів.....	49
2.2. Методи досліджень епоксикомпозитів.....	54
2.2.1 Дослідження адгезійної міцності.....	54
2.2.2 Дослідження залишкових напружень.....	55
2.2.3 Методи фізико-механічних досліджень.....	55
2.2.4 Випробування теплофізичних властивостей.....	56
2.2.5 Дослідження корозійної тривкості.....	58
2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.....	59
2.3 Оптимізація складу епоксикомпозитних покриттів методом математичного планування експерименту.....	59
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, АРМОВАНИХ ДИСКРЕТНО-ВОЛОКНИСТОЮ І АНТИАГЛОМЕРУЮЧОЮ ДОБАВКАМИ.....	64
3.1 Вплив вмісту дискретно-волокнистої добавки на властивості і структуру епоксидних композитів.....	64
3.1.1 Дослідження активності та впливу дискретної волокнистої добавки на адгезійні властивості епоксидних композитів.....	65
3.1.2 Дослідження впливу дискретної волокнистої добавки на фізико- механічні властивості і структуру епоксидних композитів.....	69

3.1.3 Дослідження особливостей зародження і поширення тріщин при навантаженні ударного характеру композитних матеріалів наповнених сумішшю дискретних органічних волокон.....	72
3.1.4 Дослідження структури епоксидних композитів, наповнених дискретними волокнистими добавки методом ІЧ-спектрального аналізу....	79
3.2 Вплив активності і вмісту антиагломеруючої добавки на властивості та структуру епоксидних композитів.....	82
3.2.1 Дослідження активності та впливу антиагломеруючої добавки на адгезійні властивості епоксидних композитів.....	82
3.2.2 Дослідження впливу антиагломеруючої добавки на фізико-механічні властивості і структуру епоксидних композитів.....	86
3.3 Висновки.....	89
РОЗДІЛ 4 ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЮ ПРИРОДОЮ.....	93
4.1 Вплив активності і вмісту прокатної залізної окалини на властивості і структуру епоксидних композитів.....	94
4.2 Вплив вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти на властивості епоксидних композитів.....	100
4.3 Дослідження особливостей зародження і поширення тріщин при навантаженні ударного характеру композитних матеріалів наповнених частками синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти.....	109
4.4 Аналіз структурних перетворень епоксидних композитів в умовах впливу підвищених температур.....	115
4.5 Висновки.....	121
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБЛЕННЯ ЕПОКСИДНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ УСТАТКУВАННЯ ТРАНСПОРТУ.....	125
5.1 Оптимізація вмісту наповнювачів у епоксидному зв'язувачі для формування епоксидного антикорозійного покриття.....	125

5.2 Розробка корозійнотривких захисних епоксидних покриттів функціонального призначення.....	137
5.3 Склад, технологія формування та впровадження у промисловість епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі.....	143
5.4 Висновки.....	147
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	157
ДОДАТКИ.....	175

ВСТУП

Актуальність теми. Стрімкого розвитку набуває виробництво неметалевих композитних матеріалів, що застосовують в різних галузях промисловості та техніки. Це пов'язано із можливістю заміни дороговартісних традиційних конструкційних матеріалів і сплавів. Використання полімерів дозволяє вирішити проблему більшості галузей промисловості (радіолокаційної, газової, нафтової, хімічної, харчової, автомобіле-, авіа- та суднобудування), яка передбачає підвищення надійності технологічного устаткування в умовах впливу статичних і динамічних навантажень, підвищених температур, агресивних середовищ.

Розроблення нових технологій формування полімерів на епоксидній основі дозволяє отримувати багатофункціональні покриття, що характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками порівняно з аналогами провідних країн світу, при невисокій собівартості, спрощеній технології нанесення та можливості відновлення пошкоджених поверхонь.

Значний науковий і практичний досвід по розробленні, дослідженні властивостей композитних матеріалів і покриттів на їх основі висвітлено у працях: В.І. Похмурського, П.Д. Стухляка, А.В. Букетова, В.А. Гуріна (Україна); Л. Сперлінга, С. Ньюмена (Англія); Г. Шарпа (Німеччина). В роботах Ю.С. Ліпатова, Є.П. Мамуні, Є.О. Пащенко (Україна); К. Такаянагі, І. Каваї, С. Сімамура (Японія), де особливу увагу спрямовано на регулювання міжфазових процесів при структуроутворенні композитних матеріалів на стадії їх формування у виробі, що дозволяє підвищити їх експлуатаційні характеристики. Аналіз робіт Г.М. Бартенева, Т.А. Низиної, А.Н. Пономарева, Е.А. Новіковської, Е.С. Ананьєвої (Росія); В.А. Белого (Білорусь); П. Теокаріса, П. Харріса, Дж. Любіна (США) дозволяє констатувати, що окремим напрямком при створенні композиційних матеріалів є застосування добавок, які, впливаючи на процеси формування

структури, особливо на початковій стадії, змінюють реологічні та технологічні властивості полімерних систем. Це сприяє скороченню їх водопроникності, підвищенню адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, що надалі забезпечує підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів.

Отже, виконання у дисертаційній роботі завдань науково-практичного характеру сприятиме підвищенню експлуатаційних характеристик технологічного устаткування промисловості України шляхом фізико-хімічної модифікації захисних покриттів функціонального призначення. Враховуючи вищенаведене, створення нових композитних матеріалів із заданим комплексом властивостей є перспективним і актуальним завданням промисловості України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835), «Розробка антифрикційних нанокompозитних 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). Здобувач брала безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – встановити основні закономірності впливу інгредієнтів на активацію процесів

структурування при формуванні епоксикомпозитних захисних покриттів з підвищеними антикорозійними характеристиками.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні теоретичні та практичні завдання:

1. Провести аналіз сучасного стану питання щодо вимог до полімерних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для деталей технологічного устаткування та пропозицій стосовно методів поліпшення властивостей нових реактопластичних матеріалів;

2. Дослідити структуру епоксидних композитів наповнених мікродисперсними добавками різної фізико-хімічної природи та їх адгезійні і когезійні властивості;

3. Дослідити зв'язок між параметрами технологічного процесу формування, структурою і властивостями наповнених волокнистою добавкою епоксидних матриць для захисних покриттів функціонального призначення;

4. Встановити вплив синтезованого мікродисперсного наповнювача у вигляді суміші металів та їх карбідів (тугоплавких сполук) на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі розділу фаз «полімерна матриця – дисперсна добавка»;

5. Оптимізувати склад інгредієнтів для формування покриттів функціонального призначення, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ;

6. Видати рекомендації щодо складу і технологічних режимів формування антикорозійних захисних покриттів та здійснити їх впровадження у промисловість.

Об'єктом дослідження є особливості перебігу фізико-хімічних процесів структурування композитів на основі епоксидного олігомеру, наповненого дисперсними і волокнистими добавками.

Предметом дослідження є наповнені дисперсними і волокнистими добавками епоксидні композити, сформовані ультразвуковим диспергуванням, та їх властивості.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі застосовано експериментально-теоретичні методи досліджень: сучасні методики спектральних вимірювань (ІЧ-спектрофотометр «IRAffinity-1», диференціально-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГА) аналіз), аналіз структури матеріалів методом оптичної мікроскопії (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels)); відомі методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних властивостей композитів. Для оптимізації бідисперсного наповнювача у композитних матеріалах застосовані методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше доведено поліпшення адгезійної міцності епоксидних композитів, армованих сумішшю дискретних органічних волокон, забезпечується шляхом взаємодії амідних $-NH_2$, карбонільних $C=O$ груп при полімеризації матеріалів і показано, що для підвищення адгезійних характеристик у 1,3 рази необхідно вводити волокнисту добавку у кількості 0,05...0,10 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

2. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено зміщення хвильових чисел $\nu = 1043,49 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 2067,69 \text{ см}^{-1}$ на $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про взаємодію амідних і карбонільних груп суміші дискретних органічних волокон з макромолекулами та сегментами епоксидного олігомеру та забезпечує підвищення когезійної міцності у 1,7 рази при введенні волокнистої добавки у кількості 0,01 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

3. Встановлено, що раціональне введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($q = 0,05...0,10 \text{ мас.ч.}$) у епоксидний зв'язувач забезпечує оптимальне співвідношення показників адгезійної міцності і залишкових напружень – 20:1, а це, у свою чергу, дозволяє експлуатувати

захисні покриття без розтріскування і відшарування впродовж тривалого прогнозованого терміну експлуатації.

4. Вперше доведено, що направлене використання синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($q = 0,025$ мас.ч.) з частками тугоплавких сполук TiC , Fe_3C , приводить до збільшення часу α -релаксації у 2,5 рази за рахунок зростання рухливості макромолекул епоксидного полімеру, а це, у свою чергу, забезпечує зміну характеру руйнування матеріалу і приводить до збільшення ударної в'язкості у 2,0 рази.

5. Методом ДТА- і ТГА-аналізу досліджено перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції полімерів і доведено, що зміщення на 25 К початкової температури екзоэффекту у область високих температур композитних матеріалів, наповнених синтезованою порошковою залізо-карбідотитановою шихтою за вмісту $q = 0,1$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20, свідчить про їх термостабільність та дозволяє регламентувати критичну температуру експлуатації $T = 547$ К розроблених композитів.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень і отриманих результатів створено нові епоксикомпозитні матеріали й покриття на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик для антикорозійного захисту технологічного устаткування.

Розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні покриттів, яка враховує комплексний вплив суміші дискретних органічних волокон та антиагломеруючої добавки для прогнозування і оцінки динаміки властивостей захисних покриттів промислового устаткування і транспорту.

Дослідно-промислова перевірка розроблених матеріалів для захисту від корозії поверхонь суднового устаткування, яке контактує з агресивними середовищами при знакозмінних температурах пройшла при плановому судноремонті Товариством обмеженої відповідальності «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу ім. Комінтерну

(Україна, м. Херсон) на судні «Sabada» компанії Avrey Commerce Ltd. Розроблені антикорозійні епоксидні покриття дозволили підвищити адгезійні властивості у 1,6...2,0 рази, антикорозійні властивості устаткування у 1,8...2,2 рази, що в свою чергу дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2...2,6 рази.

Розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на ремонтному підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення антикорозійних властивостей устаткування у 1,5...2,0 рази, що в свою чергу дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази.

Результати дослідження впроваджено у навчальному процесі у Херсонській державній морській академії.

Особистий внесок здобувача. Здобувачу належать вибір об'єкту та предмету, методик дослідження, а також теоретичне обґрунтування результатів. Здобувач безпосередньо приймав участь при проведенні, обробці, аналізі і узагальненні результатів експериментальних досліджень. Спільно із науковим керівником к.т.н., доц. Браїлом М.В. встановлено закономірності впливу добавок різної фізико-хімічної природи і дисперсності на процеси структуроутворення та властивості епоксидних композитів. Основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на: IX-, X-ї Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017, 2018)» (Херсон, 2017, 2018 р.р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції присвяченій пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування» (Тернопіль, 2017 р.), VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2017, 2019

р.р.), VI-й Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2018 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2018 р.), IV, VI Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018, 2020 р.р.), Всеукраїнській науковій конференції «Сучасні технології обробки матеріалів» (Миколаїв, 2018 р.), Международной научной конференции «Современные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 г.), III Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2019 р.), Міжнародній науково-технічній конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2020 р.), Міжнародній науково-практичній конференції присвяченій 100-річчю професора Драганова Бориса Харлампійовича «Проблеми сучасної теплоенергетики» (Київ, 2020 р.), VIII міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2021 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 39 наукових працях, включаючи 6 статей у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 11 статей у фахових виданнях, 14 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, отримано 8 патентів на корисну модель України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 174 найменувань та додатків. Робота викладена на 145 сторінках машинописного тексту, містить 46 рисунків, 22 таблиці, загальний обсяг дисертації складає 188 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ

ДОСЛІДЖЕННЯ

Полімерні матеріали на основі реактопластичних зв'язувачів використовують у багатьох галузях промисловості України. Їх використання обумовлене спрощеною технологією виготовлення, значним розвитком сировинної бази, зменшенням ваги при формуванні виробів, високими показниками міцності та корозійної тривкості, зносостійкості. Поєднання декількох властивостей у комплексі, шляхом регулювання міжфазних процесів при структуроутворенні реактопластичних полімерних матеріалів дозволить суттєво підвищити надійність обладнання чи устаткування, а також збільшити термін служби і міжремонтний період при експлуатації деталей різних механізмів.

1.1 Загальна характеристика полімерних матеріалів

Полімерами прийнято називати високомолекулярні речовини з введеними в них добавками, а саме: наповнювачами [1-14], інгібіторами [15-20], пластифікаторами [21-25], модифікаторами [26-32]. Фізично полімери є гомофазними матеріалами. Їх особливістю [13, 21, 33-35] є специфічна ланцюгова будова молекул, що складаються з багаторазово повторюваних структурних ланок.

Ланки є низькомолекулярні речовини (мономери), молекули яких здатні в певних умовах до послідовного з'єднання в результаті хімічної реакції синтезу. Таким чином, між собою ланки з'єднані в ланцюзі хімічними зв'язками.

Макромолекулою прийнято називати молекулу полімеру, молекулярна маса (*ММ*) якої визначається ступенем полімеризації мономерів, тобто

числом (n) мономерних ланок з молекулярною масою (M) в одиничному ланці.

Залежно від значень M і n молекулярна маса полімерів може змінюватися в досить широких діапазонах від $3 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^6$ одиниць [33-35].

За величиною молекулярної маси полімери можна поділити на:

- олігомери з $MM < 5 \cdot 10^3$;
- полімери – $5 \cdot 10^3 < MM \leq 5 \cdot 10^5$;
- надвисокомолекулярні полімери – $MM > 5 \cdot 10^5$.

До другої групи належить абсолютна більшість різновидів полімерів.

Властивості олігомерів істотно залежать від молекулярної маси а, отже, від ступеня полімеризації. Залежність властивостей полімерів від числа мономерних ланок у ланцюзі є значно меншою. Основні фізичні параметри полімерів (міцність, теплопровідність, дилатометричні характеристики, характеристичні температури) залишаються майже незмінними. Молекулярна маса впливає на реологічні, термодформаційні показники полімерів, а також на низку експлуатаційних характеристик.

Молекулярно-масовий розподіл (ММР) відображає неоднорідність полімеру за розмірами ланцюгів а, отже, за молекулярною масою складових його макромолекул. При цьому значення ММР безпосередньо залежить від технології виробництва полімеру, яка характеризується енергетичними відмінностями умов хімічної реакції з'єднання мономерних ланок. Полімери представлені набором окремих ланцюгів, що складаються з макромолекул, що відрізняються молекулярною масою. Процентне співвідношення ланцюгів в об'ємі полімеру суттєво впливає на комплекс його властивостей.

За фізичною організацією макромолекул полімери підрозділяються на:

- лінійні;
- розгалужені, що мають бічні відгалуження.

Якщо сусідні макромолекули з'єднані хімічними зв'язками або ланцюгами, то така структура називається сітчастою або зшитою. Відповідно

полімери з тією чи іншою фізичною організацією макромолекул називаються лінійними, розгалуженими або сітчастими [36-38].

Фізична організація макромолекул полімерів забезпечує формування структурних особливостей, що визначають домінуючі особливості полімерів, а саме: термопластичність і терморективність.

Термопластичні полімери (термопласти) складаються з макромолекул, з'єднаних між собою тільки фізичними зв'язками. Енергія розриву фізичних зв'язків невелика і складає – 12...30 кДж/моль. При нагріванні фізичні зв'язки зникають, при охолодженні – відновлюються. Енергія розриву хімічних зв'язків, що з'єднують мономерні ланки в ланцюгову макромолекулу, багаторазово перевищує вказані значення і становить – 200...460 кДж/моль. Тому, при нагріванні термопластів до температури плавлення фізичні зв'язки зникають, а хімічні – ковалентні – зберігаються, а, отже, зберігається незмінною хімічна будова полімеру. При охолодженні і затвердінні таких полімерів фізичні зв'язки і основні фізичні властивості відновлюються. Таким чином, термопласти забезпечують формування виробів з розплаву з його подальшим охолодженням і затвердінням, а, отже, можуть перероблятися багаторазово [39-41].

Терморективні полімери (реактопласти) складаються з макромолекул, з'єднаних поперечними ковалентними, тобто хімічними зв'язками. При цьому сформована сітчаста хімічна структура є незворотною, що унеможливує повторне використання таких матеріалів. Критичне нагрівання сітчастих полімерів призводить до руйнування просторової сітки, що супроводжується термодеструкцією. Водночас, можна констатувати, що сітчаста молекулярна структура надає полімерам ряд особливих властивостей, які відсутні у термопластів. Терморективні полімери характеризуються підвищеними значеннями модуля пружності, твердості і теплостійкості, стійкістю до зносу [33-38].

В результаті дії міжмолекулярних сил в полімерах виникає надмолекулярні структури (НМС) [42-46]. Чим більше гнучкість

макромолекул, тим глибше протікає в полімері процес формування НМС і тим різноманітніше її морфологія. Гнучкі макромолекули можуть утворювати надмолекулярні мікроб'єми з анізотропними властивостями. У макромолекул з малою рухливістю здатність до формування НМС, або обмежена, або повністю відсутня. За цією ознакою полімери, в достатній мірі наближено, підрозділяються на три групи:

- Полімери, що кристалізуються. У них вміст кристалічних НМС становить понад 70%.

- Полімери, що частково кристалізуються. Такі полімери містять кристалічну фазу в кількості 25...60%.

- Аморфні полімери. У них кристалічна НМС або відсутній повністю, або її вміст вимірюється одиницями відсотків.

Полімери з високою рухливістю лінійних макроланцюга здатні до утворення розвиненою кристалічної структури (деякі види поліамідів).

Полімери з розгалуженим будовою макромолекул, тобто з утрудненою рухливістю лінійних макроланцюга утворюють аморфно-кристалічну структуру. Полімери, що частково чи у повній мірі кристалізуються можуть бути тільки термопластичними.

Аморфна надмолекулярна структура характерна для всіх сітчастих полімерів, а також і для ряду широко поширених термопластів. До них відносяться, наприклад, поліметилметакрилат (ПММА).

Практично вагомим є те, що формування НМС супроводжується утворенням структурної мікрогетерогенності. Щільність полімеру в кристалах внаслідок більш щільної упаковки макромолекул буде вищою, ніж в міжструктурних зонах, заповнених неупорядкованими прохідними макроланцюгами, і вище, ніж в аморфних областях [33-36].

В аморфних термопластах структуроутворення, як правило, завершується на рівні «блоків», сформованих або при складанні макромолекули, або в результаті квазіпаралельного розташування сегментів сусідніх макромолекул. Надмолекулярна структура жорстких реактопластів

виражається у вигляді згрупування, подібне агломеруванню, просторової макромолекулярної сітки. Згрупування у мікрозонах зі збільшеною густиною просторової сітки, мають ізометричні форму і тому називаються глобулами. Розміри глобул коливаються в межах 10...12 нм (100...120 Å), що розділені ділянками з меншою щільністю просторової сітки. У цьому випадку утворення глобул, з одного боку, не порушує ізотропності полімеру, а з іншого – не сприяє його зміцненню, оскільки руйнування реактопластів завжди відбувається по міжглобулярному простору.

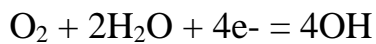
1.2. Фізико-хімічні процеси при корозійному руйнуванні деталей транспорту

При експлуатації устаткування річкової і морської галузі (підводні і надводні частини корпусу суден, арматура і трубопроводи систем судна, підводні трубопроводи, буї, металоконструкції у портах, що контактують із водою) основною проблемою є руйнування робочих поверхонь та механізмів під дією навколишнього середовища. Таким чином актуальним є розвиток та узагальнення знань корозійних процесів, а також розроблення нових конструкційних матеріалів із поліпшеними механічними і антикорозійними властивостями.

Морська вода є добре аерованим нейтральним електролітом з високою електропровідністю внаслідок вмісту 1...4 % солей. Склад хімічних елементів у морській воді є постійним для океанів і більшості відкритих морів. Крім основних катіонів (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) і аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^-) у морській воді також можуть бути присутні хімічні елементи, такі як озон, вільний йод, бром що прискорюють перебіг корозійних процесів. Додатково морська вода містить хімічні елементи, які на перебіг процесу корозії не впливають. Велика кількість кисню у морській воді визначають характер механізму корозії більшості конструкційних металів і сплавів [47-51].

Механізм корозії конструкційних металів і сплавів в морській воді електрохімічний, переважно з кисневою деполяризацією, за винятком магнію і його сплавів.

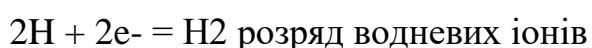
Киснева деполяризація здійснюється на катоді при електрохімічній корозії в нейтральному середовищі:

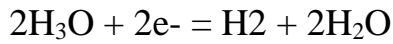


Якщо розглядати підводні трубопроводи (один із ефективних способів транспортування речовин), цистерни, то у даному випадку морська вода може містити значну кількість сірководню при майже повній відсутності кисню. У цьому випадку корозійна активність морської води пояснюється водневою деполяризацією. При цьому матеріалами трубопроводів є сталь, яка у таких умовах експлуатації зазнає швидкого корозійного руйнування. У такому випадку вирішенням цієї проблеми є видалення відрізків трубопроводів з подальшою заміною із застосуванням зварювання. При цьому зварювання – є трудоемким процесом, особливо коли пошкоджені об'єкти знаходяться під землею чи водою. Авторами праць [52-61] представлено особливості ремонту трубопроводів у воді, під землею і у повітрі з використанням полімерних матеріалів армованих волокнистими добавками.

Водночас у даних умовах експлуатації корозію можуть спричиняючи сульфатовідновлювальні бактерії, що утворюють біоплівки екосистеми, завдяки яким можуть існувати інші бактерії, які знаходяться в симбіозі з сульфатовідновлюваними бактеріями [62-69]. Так авторами [70, 71] показано, що використання наповнених вуглецевими волокнами епоксидних покриттів забезпечує блокування проникненню молекул водню до металевої основи, що попереджує руйнування хімічних зв'язків типу «волокно-зв'язувач».

Воднева деполяризація здійснюється на катоді при електрохімічній корозії в кислому середовищі:





Процес корозії для устаткування річкової і морської галузі умовно поділяють: катодний процес – що протікає на поверхні металу, анодний – що протікає в порах, тріщинах та інших дефектах окисної плівки.

Анодний процес для більшості металів і сплавів характеризується низьким анодним гальмуванням та як наслідок високою швидкістю корозії. Таким чином методи зменшення корозійного руйнування сплавів на основі заліза у морській воді шляхом підвищення анодного гальмування є обмеженими. У цьому плані не є актуальним навіть виготовлення деталей чи конструкцій із нержавіючих сталей, позаяк руйнування відбувається за рахунок утворення і поширення пітингової корозії (окремі локальні виразки). Підвищення корозійної стійкості сплавів на основі заліза можливо шляхом легуванням додатковими хімічними компонентами, які підвищують стійкість пасивної плівки по відношенню до хлорид-йону та водночас забезпечує збільшення вартості вихідних матеріалів або застосування полімерних захисних покриттів, що потребує уявлення про корозійні процеси та застосування матеріалів із заданими властивостями. Так авторами [72-75] показано, що використання поліанілінових покриттів, які є провідними, забезпечує зниження електричного потенціалу та підтримує пасивний стан металу відносно агресивного середовища. Таким чином коли покриття і пасивний оксид локально пошкоджується, деякі іони, леговані у провідниковому полімері, піддаються гідролізу і реагують з іонами металів на пошкодженій ділянці з утворенням нового пасивного оксиду на пошкодженій ділянці. При цьому показано [76-82], раціональне поєднання поліанілінового зв'язувача з епоксидним та наповнення дисперсними добавками оксидів металу забезпечує підвищення антикорозійних властивостей. Це можливо за рахунок присутності у полімерному зв'язувачі часток з високою провідністю, які можуть виконувати роль носіїв для забезпечення ефективності окислювально-відновних процесів і сприяє утворенню бар'єру шляхом осадження даних часток.

Стосовно катодного процесу гальмування. У спокійному стані – помірній швидкості руху морської води, катодний процес контролюється швидкістю потрапляння кисню до кородуючої поверхні.

Слід зауважити, що у середовищі морської води вагомим є робота корозійних пар, утворених внаслідок дотикання різнорідних металів, а також наявність на поверхні сталі ділянок із не знятою окалиною. При цьому наявність на поверхнях металоконструкцій, які експлуатують в умовах впливу морського середовища, ділянок неочищених від прокатної окалини пришвидшує перебіг корозійного процесу, за рахунок утворення гальванопари (окалина – катод, метал – анод), тобто відбувається процес анодного розчинення металу [85-88].

Аналогічні процеси можливі при порушенні суцільності лакофарбового покриття. Таким чином покриття також відіграє важливу роль у процесі експлуатації металоконструкцій в умовах впливу морського середовища, що створює ряд вимог до захисних покриттів (адгезійні, фізико-механічні, теплофізичні характеристики), які експлуатують у транспортній інфраструктурі. Показано [89], що раціональне введення тугоплавких сполук (B_4C , SiC , AlB_{12}) у епоксидний зв'язувач забезпечує стійкість до катодного відшарування в умовах впливу неорганічних кислот (H_2SO_4 , HCl), рідкого палива, бензину.

Окрім того на корозійні процеси в умовах впливу морського середовища впливають ряд інших факторів, зокрема:

- збільшення швидкості руху морської води забезпечує процес прискорення дифузії кисню, а це у свою чергу забезпечує процес пришвидшення корозії;

- температура – впливає на швидкість процесів хімічної корозії металоконструкцій. З підвищенням температури процеси окислення металів протікають значно швидше, незважаючи на зменшення їх термодинамічної можливості. Характер впливу температури на швидкість окислення металів визначається температурною залежністю константи швидкості хімічної

реакції (при кінетичному контролі процесу окислення металів) або коефіцієнта дифузії (при дифузійному контролі процесу), яка виражається одним і тим же експоненціальним законом (рівняння Арреніуса), що не пов'язує температуру, з відносною часткою частинок, що характеризуються енергією вище деякого порогового значення.

- періодичне змочування ділянок морською водою (корозія поблизу ватерлінії) і впливом додаткових зовнішніх факторів (повітря, ультрафіолетовий вплив, температура, вологість). Це забезпечує процес аерації та як наслідок пришвидшення процесу корозії, що пов'язано із доступом кисню до поверхні металу ватерлінії;

- механічний фактор (корозійна втома, ерозія, кавітація);

- біологічний фактор, що пов'язаний із обростанням металу за рахунок присутності у морській воді бактерій, молюсків, коралів та забезпечує перебіг процесу біокорозії. Через обростання днища суден даними компонентами відбувається посилене корозійне руйнування, що додатково призводить до створення опору руху судна, а це у свою чергу забезпечує значні витрати на паливо-мастильних матеріалів.

Слід зауважити, що значна частина металоконструкцій і поверхонь технологічного устаткування багатьох галузей промисловості зазнає впливу атмосферної корозії [52-61]. Атмосферна корозія металів носить, в основному, електрохімічний характер і протікає в тонких шарах води, конденсації на поверхні металу. Основними факторами, що визначають швидкість атмосферної корозії (та її різновидів) в атмосфері, є ступінь зволоженості поверхні кородуючих металів, наявність забруднень і температура. Ці чинники змінюються в широких межах, наприклад, у морській атмосфері дуже багато солей, особливо хлориду натрію в атмосфері промислових районів багато оксидів сірки, вуглецю, азоту.

Таким чином можна констатувати, що фізико-хімічні процеси корозії незворотні і часто призводять до відмов різних машин і агрегатів, металоконструкцій. Тому, їх необхідно виявляти на ранніх стадіях, давати

кількісну оцінку корозійного пошкодження, прогнозувати небезпеку розвитку корозійного процесу. Встановлення причин корозійного руйнування дозволяє правильно вибрати метод захисту устаткування транспортної інфраструктури. При цьому дослідження спрямовані на оцінювання корозійної стійкості можуть бути кількісними, напівкількісними (бальними) і якісними.

На сьогодні науковці використовують ряд кількісних методів визначення ступеня або швидкості корозії. До них відносять:

- прямі показники: спад (зменшення) маси на одиницю поверхні, $г/(м^2 \cdot год)$; глибина корозійного руйнування (проникність), мм/рік; обсяг газоподібного продукту корозії, що виділився; час появи першого корозійного руйнування; кількість осередків корозії на одиницю поверхні [90].

- непрямі показники: величина струму корозії; зміна фізико-механічних властивостей; питомий електричний опір та питома електрична ємність [91].

При оцінюванні корозійної стійкості можливо використовувати також якісні показники, а саме – зміну зовнішнього вигляду поверхні металу [92]. При цьому візуально оцінюють колір, потускніння поверхні, наявність і розподіл видимих корозійних дефектів та ін.

Враховуючи вищенаведене можна стверджувати, що повністю запобігти корозії металів неможливо, тому єдиним шляхом боротьби з нею є пошук способів її уповільнення. При цьому одними із ефективних способів уповільнення фізико-хімічних процесів корозії є [48-66]:

- Легування металів. Для атмосферних умов експлуатації найбільш ефективним можна вважати легування, що призводить до отримання металевих сплавів з більш досконалим захисним шаром продуктів корозії, або сплавів зі зниженою анодною активністю. Легування сталі легко пасивується металами (хром, нікель, алюміній, титан) або катодними

добавками (мідь), що полегшують пасування сталі в умовах атмосферної корозії, знижує швидкість корозії.

- Зниження відносної вологості повітря. Зменшення шару електроліту на поверхні металу шляхом зниження вологості повітря консервацією приладів в герметичні чохла з осушувачем (силікагелем) призводить до уповільнення роботи корозійних елементів.

- Використання інгібіторів.

- Застосування захисних покриттів. Для захисту від корозії широко застосовують захисні неметалеві (лакофарбові), металеві, оксидні, фосфатні і інші покриття.

1.3. Модифікування структури епоксидних композитних матеріалів для забезпечення функціональних властивостей покриттів

Аналіз праць [7, 33-38] дозволяє констатувати, що найбільш перспективним напрямком цілеспрямованого регулювання необхідного комплексу властивостей полімерних матеріалів у першу чергу є вибір зв'язувача і твердника. Зв'язувач, об'єднуючи всі компоненти композиту повинен забезпечувати монолітність матеріалу. Так, наприклад, реатопластичні полімерні матеріали на основі епоксидних зв'язувачів характеризуються підвищеними адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями, корозійною тривкістю та зносостійкістю за рахунок рівномірного розподілу функціональних груп, що забезпечує утворенню рівномірної сітчастої структури і визначає їх високі характеристики. Враховуючи функціональність полімерних матеріалів їх використовують у багатьох галузях промисловості. Тому композитні матеріали повинні відповідати певним технологічним і експлуатаційним характеристикам [93-95].

Технологічні характеристики відповідають за процеси, що відбуваються при формуванні виробів:

- підвищена змочувальна здатність наповнювача зв'язувачем;
- підвищена адгезія зв'язувача до наповнювача і субстрату;
- рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі зв'язувача;
- синдиментаційна стійкість наповнювача об'ємі зв'язувача.

Експлуатаційні характеристики:

- підвищена міцність зв'язувача;
- варіювання діапазону робочих температур;
- стійкість зв'язувача до впливу зовнішнього середовища (вологість, тиск, температура), сонячної радіації, хімічна стійкість;
- збереження своїх фізичних властивостей (колір, щільність, структура, властивості) в інтервалі часу.

Застосування різних типів твердників дозволяє розширювати області застосування епоксидних композитів, зокрема: формування захисних покриттів, клеїв, герметиків, заливних композитів, лакофарбових виробів, армованих пластиків. Авторами показано [96], що для ремонту газовидобувного обладнання у якості герметизуючого розчину можливо використовувати полімери на основі епоксидного олігомеру та твердника триетилентетраміну (ТЕТА). Встановлено що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно вводити твердник ТЕТА за вмісту $q = 8...10$ мас.ч. та температури полімеризації $T = 393$ К. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 95,1...80$ МПа, модуль пружності при згині $E = 2,9...2.8$ ГПа, ударна в'язкість $W = 7,9...13,5$ кДж/м². У працях [97-99] представлено результати дослідження впливу твердника на основі кремнійвмісного аміну на процес структуроутворення композитних матеріалів. Процес полімеризації проводили в інтервалі температур $T = 303-323$ К діелектричним методом, оснований на реєстрації зміни питомого об'ємного електроопору ρ_v реакційної маси й оцінки швидкості реакції зі зростання цієї величини. Визначено умовну швидкість реакції полімеризації $\Delta \lg \rho_v / \Delta t$ і енергію

активації процесу на початковій стадії. Отже, при введенні у епоксидний зв'язувач кремнійорганічної сполуки, що характеризуються слабкими кислотними властивостями, підвищеною енергією взаємодії з аміним твердником і слабким з ЕД-20, майже не змінюють швидкість твердіння і процес проходить при знижених значеннях енергії активації, що зазвичай сприяє утворенню однорідної і менш напруженої структури полімерного композиту.

При цьому до основних недоліків епоксидних зв'язувачів можна віднести крихкість та низьку ударну міцність. Тому широкого поширення набувають різні методи їх модифікації [33-39, 101].

Структурна модифікація добавками різної фізико-хімічної природи і дисперсності, поверхнево-активними речовинами, реакційно-здатними олігомерами дозволяє впливати на хімічну структуру епоксидної матриці, а, отже, і її властивості.

Авторами показано [33-39], що вибір добавок визначається розміром часток і їх полідисперсністю. Одним із важливих фізичних параметрів дисперсних наповнювачів є питома площа поверхні, що впливає на кінетику затвердження композицій, термодинамічні характеристики процесу. Розподіл часток наповнювача у об'ємі зв'язувача є також важливим фактором, позаяк суттєво впливає на реологічні властивості, характер упаковки часток, а, отже, і механічні характеристики, хімічну стабільність композитів.

Авторами праць [102-106] показано, що введення порошкоподібних часток нітриду бору, мікродисперсних сферичних часток алюмінію, мікродисперсних чешуйчастих часток алюмінію у полімерну матрицю забезпечує суттєве підвищення теплопровідності. При цьому не знижуються інші експлуатаційні характеристики за рахунок формування просторового «скелета», що складається агрегатами, частки яких контактують між собою.

Дослідженням впливу на властивості епоксидного композитного матеріалу розмірного складу і структури наповнювача присвячена робота В.А. Зоріна [107], де розглянуті чотири масштабних рівня структур

наповнених полімерних матеріалів і наведені приклади їх структур на різних етапах процесу руйнування. Показано, що властивості наповненого полімерного матеріалу залежать не тільки від типу наповнювача, розмірів його зерен і концентрації, але і від хімічної сумісності з полімерною матрицею. В наповнених полімерних матеріалах компоненти композиції підбираються таким чином, щоб їх взаємодія дозволяло отримувати синергетичний ефект. Врахування цих факторів при модифікації властивостей полімерних матеріалів шляхом використання наповнювачів дозволяє створити ремонтні матеріали, які можуть бути використані при відновленні ушкоджень вузлів, що працюють в широкому діапазоні температур [108].

У роботі [109] підвищити теплостійкість епоксидного клею досягнуто шляхом введення нових типів теплостійких наповнювачів, зокрема шунгіту, різних типів графіту, таких як графіт окислений, графіт силіційований. Доведено, що введення 40 мас.ч. шунгіту забезпечує підвищення температури склування епоксидної композиції на 32 °С. Введення графіту за вмісту 10...30 мас. ч. підвищує теплостійкість клейового матеріалу на 13°С, але подальше збільшення вмісту графіту приводить до зниження температури склування до рівня температури склування не наповненої матриці.

В роботах [110, 110] досліджені властивості епоксидних композитів з наповнених карбідом кремнію. Показано [110] можливість застосування високодисперсного карбіду кремнію в якості добавок, що підвищують вогнетривкість епоксидних композицій. Спрямовані методи [111] по зменшенню внутрішніх напружень дозволили виділити критичні зони параметрів покриття із високими рівнями внутрішніх напружень, а також сприятливі діапазони умов для формування покриттів із низькими значеннями внутрішніх напружень. Отримано також діапазони товщини для полімерів наповнених карбідом кремнію (20 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру.), що дозволяють забезпечити умови довговічності покриттів різного функціонального призначення.

За допомогою модифікації [112, 113] епоксидних полімерів поліметилфенілсилоксановою рідиною, кремнійорганічними каучуками (містять фенільні, епоксидні і метильні групи) при введенні за вмісту 0,5...5,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру, досягнуто підвищення механічних характеристик полімерів. При цьому максимальний ефект досягається при використанні в якості модифікатора каучуку, що містить у своїй структурі епоксидні групи, які в процесі затвердіння можуть брати участь в утворенні тривимірної структури. Введення 0,5...1,0 мас.ч. фенілтриетоксисілана [114] в поліуретанові композиції покращує технологічні характеристики полімерного зв'язувача і підвищує фізико-механічні та антикорозійні властивості поліуретанових покриттів.

Використання в якості модифікаторів олігосілесквіоксанів дозволяє на 20...25% підвищити характеристики міцності і температуру склування на 10...15°C. Встановлено, що спільне використання епоксидіанової смоли і гідроксилвмісного сілесквіоксану призводить до підвищення ударної в'язкості і температури склування [115].

Авторами праці [116] доведено ефективне використання у якості модифікатора 2,4-діамінотолуену ($C_7H_{10}N_2$) для епоксидних композитів. Показано, що для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор у кількості $q = 1,50$ мас.ч. У результаті формується матеріал, який, окрім поліпшених фізико-механічних властивостей, відзначається теплостійкістю (за Мартенсом) – $T = 373$ К. Встановлено, що найбільшою температурою склування порівняно з матрицею ($T_c = 327$ К) характеризуються композити з кількістю модифікатора $q = 1,50$ мас.ч. – $T_c = 333$ К. Додатково досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля. Експериментально встановлено, що за діапазону температур $\Delta T = 303...473$ К доцільно використовувати композити із вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості $q = 1,00...1,50$ мас.ч. Показано, що відносна втрата маси для усіх зразків

модифікованої матриці у діапазоні температур $\Delta T = 600,1 \dots 621,2$ К складає $\varepsilon_m = 66,7 \dots 81,0\%$, за рахунок підвищеного ступеню зшивання, що підтверджується значення енергії активації термоокислюваної деструкції до $E = 163,5 \pm 0,2$ кДж / моль.

Авторами праці [116] досліджено теплофізичні властивості епоксиполіефірних композитних матеріалів за різної концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату (4,4-MDI). Встановлено, що введення модифікатора у двокомпонентний зв'язувач у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. приводить до зниження лінійної усадки досліджуваних матеріалів від $\Delta l = 0,06$ % до $\Delta l = 0,04 \dots 0,07$ % та підвищення теплостійкості від $T = 352$ К до $T = 360 \dots 362$ К (порівняно з матрицею). Значення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення знижуються, порівняно з показниками ТКЛР вихідної матриці, на всіх досліджуваних діапазонах, а температура склування розроблених композитних матеріалів підвищується від $T_c = 318$ К до $T_c = 321 \dots 323$ К за даної концентрації 4,4-MDI. Це зумовлено збільшенням фізико-хімічних зв'язків між двокомпонентним зв'язувачем та модифікатором у просторовій сітці полімеру та підвищенням ступеня зшивання модифікованої матриці порівняно з вихідною. Водночас даний модифікатор забезпечує суттєве підвищення адгезійних та фізико-механічних властивостей епоксиполіефірних матриць. Показано [118], що для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями слід використовувати модифікатор 4,4-MDI за вмісту 0,25 мас.ч. Значення адгезійної міцності підвищується до $\sigma_a = 55,0$ МПа за рахунок взаємодії епоксидних та амінних груп реагентів, а також гідроксильних груп ЕД-20 з аміногрупами твердника ПЕПА. Водночас, твердник поліефірної смоли розпадається на вільні радикали, які ініціюють ланцюговий процес полімеризації, перетворюючи молекули поліефіру у вільні радикали. У свою чергу функціональна група – NCO реагує одночасно із залишковими гідроксильними та третинними аміногрупами епоксиду, а також з карбоксильними групами (залишкові групи полімеризації

складноефірних груп поліефірної смоли), що містять валентні зв'язки C=O, C–O. Це у свою чергу приводить до збільшення вмісту полярних груп в макромолекулах, що приводить до підвищення енергії міжмолекулярної взаємодії, внаслідок чого знижується рухливість полімерних ланцюгів, поліпшується їх жорсткість та зменшується доступ до активних центрів поверхні металу. Це сприяє підвищенню міцності як адгезійних зв'язків епоксидно-поліефірної матриці з металом, так і когезійної міцності безпосередньо самої матриці. При цьому значення механічних характеристик підвищуються відносно матриці: модуль пружності при згинання – до $E = 3,7$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – до $\sigma_{z_2} = 57,0$ МПа та ударна в'язкість – до $W' = 8,9$ кДж/м².

Суттєвого підвищення показників механічної міцності досягнуто авторами праць [119, 120] шляхом введення модифікатора 1,4-біс(н,н-діетилдитіокарбамато)бензену за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. і 4,4'-метиленбіс(2-метоксианіліну) за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. Матеріал [119] характеризується наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні становлять – $\sigma_{z_2} = 93,1$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 2,9$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 348$ К. Даний модифікатор має молекули, з двома третинними атоми азоту, які дуже добре сприймають на свої орбіталі додаткові електрони атомів бокових груп зв'язувача. Тому, на відміну від вищенаведених модифікаторів (2,4-діамінотолуену, 4,4-MDI) де взаємодія відбувається за принципом поліконденсації, 1,4-біс(н,н-діетилдитіокарбамато)бензен вмикає інший катіонний механізм, за рахунок чого відбувається тонке регулювання густини зшивки, полімеру, що у свою чергу забезпечує формування матеріалу із незначними залишковими напруженнями, які зменшуються на 50 % порівняно із не модифікованою матрицею. Це у свою чергу забезпечує суттєве зменшення крихкості матеріалів (що узгоджується із результатами оптичної мікроскопії), та як наслідок тривалу експлуатацію матеріалів без зміни їх властивостей. Модифікована 4,4'-метиленбіс(2-метоксианіліном) матриця [120] дозволяє

підвищити показники модуля пружності – до $E = 3,2$ ГПа; ударної в'язкості – до $W = 9,0$ кДж/м². Мікроструктура зламу розроблених матеріалів після механічних випробовувань дозволяє констатувати, що траєкторія поширення тріщини під час удару має зигзагоподібний характер. Це дає можливість стверджувати про формування матеріалу з високими залишковими напруженнями з одного боку, а також про підвищеною когезійною міцністю з іншого боку. Тобто, достатня кількість фізичних і, особливо, хімічних зв'язків у матеріалі чинить опір поширенню тріщин.

У роботі [121] досліджено вплив вмісту полярних оксиетиленових груп і кремнійорганічних сполук на поверхневі і об'ємні властивості епоксидних композитів. Показано, що введення поверхнево активних речовин (ПАР) за вмісту $q = 0,05\%$, з різним ступенем оксиетилювання (4...12) диференційно впливає на кінетику розтікання, в'язкість, поверхневий натяг і змочувальну здатність олігомеру. Встановлено, що введення ПАР в оптимальному ступені оксиетилювання збільшує адгезію епоксидних покриттів до металу і покращує фізико-механічні характеристики композитів. Це свідчить про те, що участь ПАР в формуванні адсорбційних шарів на міжфазних межах нелінійно залежить від довжини полярної оксиетиленового ланцюга.

При формуванні епоксидних покриттів функціонального призначення широко використовують армування безперервними і дискретними волокнами [122-124]. Найбільш поширеними є скляні і базальтові волокна. Використання скляних волокон пояснюється їх відносною дешевизною і універсальністю властивостей (низька щільність у порівнянні з металами, висока міцність як при розтягуванні, так і при стисненні, термо- і хімічна стійкість). Використання базальтових волокон у вигляді тканин зі ступенем наповнення до 80%, просочених епоксидним зв'язуючим, дозволяє отримувати високоміцні, стійкі до агресивних середовищ, термостійкі композиційні матеріали. Водночас слід зауважити, що однією з перерахованих властивостей волокнистих добавок, яка визначає

експлуатаційні характеристики – є попередження крихкості реактопластичних полімерних матриць.

Таким чином, встановлено, що при формуванні нових реактопластичних полімерних матеріалів і покриттів на їх основі, важливу роль становить вибір компонентів, що забезпечує функціональність розробленого полімеру.

Зважаючи на зазначене вище, у роботі необхідно вирішити наступні теоретичні і практичні завдання:

1. Провести аналіз сучасного стану питання щодо вимог, які висувають до полімерів, зовнішніх факторів, які впливають на експлуатаційні характеристики технологічного устаткування та методи поліпшення властивостей нових реактопластичних матеріалів;

2. Встановити взаємозв'язок структури епоксидних композитів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності мікродисперсних добавок різної фізико-хімічної природи;

3. Дослідити зв'язок між параметрами технологічного процесу формування, структурою і властивостями наповнених волокнистою добавкою епоксидних матриць для захисних покриттів функціонального призначення;

4. Встановити вплив синтезованого мікродисперсного наповнювача у вигляді суміші металів та їх карбідів (тугоплавких сполук) на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі розділу фаз «полімерна матриця – дисперсна добавка».

5. Оптимізувати склад інгредієнтів для формування покриттів функціонального призначення, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ.

6. Видати рекомендації щодо складу і технологічних режимів формування антикорозійних захисних покриттів та здійснити їх впровадження у промисловість.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У розділі викладено обґрунтування вибору зв'язувача, твердника, дисперсних і волокнистого наповнювачів для композитних матеріалів (КМ). Представлено методи дослідження структури розроблених матеріалів (оптична мікроскопія, ІЧ-спектральний, термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз). Наведено методики дослідження адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, залишкових напружень у КМ, а також корозійної тривкості захисних покриттів. Представлена методологія експериментально-статистичного прогнозування властивостей захисних покриттів із урахуванням компонентів у епоксидному зв'язувачі для забезпечення високих показників експлуатаційних характеристик технологічного устаткування транспорту. Експериментальні випробування експлуатаційних характеристик матеріалів проводили в лабораторних і виробничих умовах.

2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів

Експлуатаційна надійність покриттів визначається цілим рядом факторів: твердістю, структурою, дефектністю будови, особливостями контактної взаємодії. Тому, у якості зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) – продукт на основі дигліциділового ефіру дифенілолпропана. Його характеристики: молекулярна маса $M_{ED-20} = 340$ гр/моль; функціональність епоксидних груп $f_{EP} = 2,0$; вміст епоксидних груп – 20,0...22,5%; вміст гідроксильних груп – 1,25%; в'язкість $\eta = 13...20$ Па·с; густина $\rho = 1,160$ г/см³. До переваг даного зв'язувача відносять: висока адгезійна міцність до металевої основи, можливість затвердження при кімнатній і

низьких температурах, мала усадка, технологічність при нанесенні на довговимірні деталі зі складним профілем поверхні (табл. 2.1) [3, 7, 8, 12].

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник амінного типу: аліфатичний амін поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Його характеристики: молекулярна маса $M_{ПЕПА} = 230...250$ гр/моль; вміст азоту – 19,5...22,0%; в'язкість $\eta = 0,9$ Па·с; густина $\rho = 1,05$ г/см³. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Введення різних за фізико-хімічною природою, формою і дисперсністю наповнювачів у епоксидний зв'язувач сприяє фізико-хімічній взаємодії, яка виникає на межі поділу фаз «полімер-наповнювач» та забезпечує спрямоване керування процесом структуроутворення, що у свою чергу підвищує комплекс фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість. Тому, як наповнювачі використовували: прокатну залізну окалину (ПЗО) дисперсністю $d = 60...63$ мкм; hydrophobierungsmittel (HDBS) дисперсністю 8...12 мкм; синтезовану порошкову залізо-карбідтитанову шихту (ЗКТШ) дисперсністю 10...12 мкм; суміш дискретних органічних волокон (СДОВ): (шовк – 50 %, акрил – 45 %, поліамід – 5 %) з параметрами $l = 9...15$ мм, $d = 18...25$ мкм.

Суміш дискретних органічних волокон характеризується наступним складом: шовк – 50 %, акрил – 45 %, поліамід – 5 %, з параметрами $l = 9...15$ мм, $d = 18...25$ мкм (рис. 2.1). Вибір волокнистого наповнювача пов'язаний із його вартістю. Так як СДОВ є відходом швейного виробництва, його вартість є незначною, що відображається на вартості кінцевого продукту. Слід зазначити, що акрилові волокна забезпечують стійкість до атмосферного впливу (високий ступінь водовідштовхування), старінню, підвищують теплостійкість. Тоді, як волокна шовку забезпечують еластичність. Поліамід використовують як антикорозійний матеріал. Припускали, що в комплексі суміш дискретних волокон дозволить

забезпечити тріщиностійкість стійкість до навантажень ударного характеру за рахунок так званої армувальної дії.



Рис. 2.1. Загальний вигляд суміші дискретних органічних волокон

Hydropho biervnsmittel – порошок білого кольору виробництва Німеччини (рис. 2.2). Hydropho biervnsmittel використовують у вигляді антиагломеруючої добавки для будівельних сумішей. Додатково HDBS забезпечує стійкість до атмосферного впливу, морозостійкість та паропроникність будівельних сумішей. Розмір часток становить 8...12 мкм.



Рис. 2.2. Загальний вигляд антиагломеруючої добавки Hydropho biervnsmittel

Частки прокатної залізної окалини, що є відходами від виробництва (рис. 2.3.). ПЗО утворюється на поверхні прокату і представляє собою

суміш різних фаз, причому склад і структура будуть визначатися режимом теплового оброблення металу. ПЗО характеризується наступним складом, %: SiO_2 – 0,803; Al_2O_3 – 0,36; Fe_2O_3 – 32,57; FeO – 64,85; MgO – 0,03; MnO – 0,44; CaO – 0,21; S – 0,031. Дисперсність часток становить $d = 60 \dots 63$ мкм.



Рис. 2.3. Загальний вигляд прокатної залісної окалини

Синтезована порошкова залізо-карбідтитанова шихта (рис. 2.4.).



Рис. 2.4. Загальний вигляд сінтезованої порошкової залізо-карбідтитанової шихти

Формування наповнювача проводили високовольтним електророзрядним (ВЕР) синтезом. У вигляді вихідного матеріалу

використовували суміш порошків наступного вихідного складу: Fe (75 %) + Ti (25 %). При синтезі накопичена енергія одиничного розряду (W_1) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія обробки ($W_{\text{пит}}$) становила 25 МДж/кг. У процесі досліджень виконували варіювання розподілом електричного поля та плазмових утворень у об'ємі розрядної камери шляхом використання різних типів електродних систем [125]. У роботі використано 3-вістрійну конструкцію електродної системи (рис. 2.5.).

Використання різних електродних систем дозволило керувати розподілом інтенсивності впливу основних факторів ВЕР [126].



Рис. 2.5 – 3-вістрійна конструкція електродної системи [125]

Дослідження фазового складу порошку до та після обробки ВЕР проводили кількісним рентгенофазовим аналізом з використанням дифрактометра DRON-4-07 під випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ [127]. Ідентифікацію фаз на отриманих дифракційних картинах проводили за відкритими базами даних POW_COD. Кількісний фазовий склад визначали за допомогою RIR (Reference Intensity Ratio) за допомогою програмного забезпечення QualX та повного аналізу профілю за допомогою програмного забезпечення Maud. Для визначення інструментальної функції використовували кварцовий стандарт.

Результати досліджень показали, що у результаті ВЕР-обробки відбулось подрібнення усіх оброблених часток та зміна їх фазового складу із синтезом високомодульних сполук TiC та Fe_3C (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Результати ВЕР-синтезу порошкової залізо-карбідотитанової шихти

Вихідний склад	Склад після обробки	Електродна система	Діаметр після обробки, d , мкм		
			d_{\min}	d_{\max}	$d_{\text{сер}}$
75 % Fe + 25 % Ti	70% Fe + 5% Ti + 20 % TiC + 5 % Fe_3C	3	~1	103	10...12

2.2 Методи досліджень епоксикомпозитів

При розробці та формуванні КМ використано відомі методи дослідження міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ, адгезійної міцності, залишкових напружень у матеріалах, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, корозійної тривкості та гідроабразивної зносостійкості КМ з використанням методу багатофакторного планування експерименту.

2.2.1. Дослідження адгезійної міцності. Відомо [7, 27, 29, 36-39], що адгезійна міцність – одна з важливих експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Досліджували вплив вмісту наповнювачів різної природи і дисперсності на адгезійні властивості покриттів до металевої основи, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69 (рис. 2.2). Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69 (рис. 2.3), аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при

швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

2.2.2. Дослідження залишкових напружень. Залишкові напруження у КМ визначали консольним методом [36-39]. Величину σ_3 визначали за формулою:

$$\sigma_3 = \frac{HE \delta^3}{3L^3 (\delta + \delta^*) \delta^*}, \quad (2.1)$$

де: H – відхилення основи від початкового положення, м;

E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па);

L – довжина основи з покриттям, м;

δ – товщина основи, м;

δ^* – товщина покриття, м.

Покриття товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм формували на сталій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. У процесі зшивання на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень розтягу та відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям), абсолютне значення якого (H) визначали у кінці дослідження (після полімеризації матеріалу упродовж часу $\tau = 72$ год).

2.2.3. Методи фізико-механічних досліджень. Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Фото установки для дослідження руйнівного напруження та модуля пружності при згинанні: P – сила навантаження; ΔL – прогин зразка

Ударну в'язкість визначали двома методами:

Перший метод. Ударну в'язкість (W) визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки з такими параметрами без надрізу: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

Другий метод. Ударну в'язкість (W) визначали на зразках з розмірами $10 \times 15 \times 75$ мм без надрізу. Випробування проводили на копрі РКР-300 для високошвидкісного навантаження (5,2 м/с) і реєстрацією діаграми деформування в координатах «навантаження – час» і «навантаження – згин зразка». Загальну роботу ударного руйнування матеріалу A розглядали як сукупність роботи зародження A_z і роботи поширення тріщини A_p

2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей. Теплостійкість (за Мартенсом) визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм) (рис. 2.8).

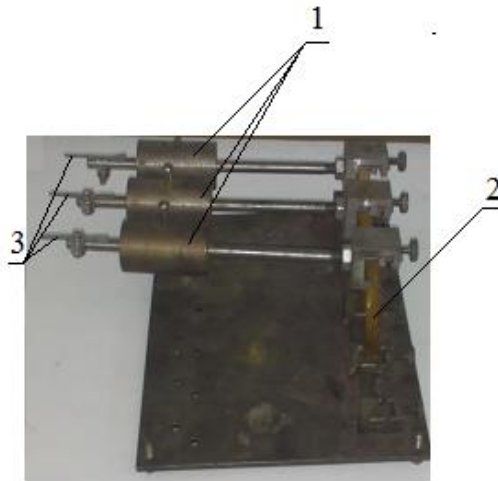


Рис. 2.8. Загальний вигляд установки для дослідження теплостійкості (за Мартенсом): 1 – навантаження (5 МПа); 2 – досліджуваний зразок; 3 – індикатор визначення деформації.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70) (рис. 2.9.). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 12 \times 12$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість піднімання температури становила $v = 2$ К/хв.



Рис. 2.9. Загальний вигляд установки для дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення

Для дослідження впливу природи зв'язувача і наповнювачів на термічні перетворення у КМ застосовували метод термогравіметричного (ТГА) і диференціального термічного аналізу (ДТА), використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Дослідження проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 298 \dots 773$ К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість підйому температури становила $v = 10$ К/хв, при цьому як еталонну речовину використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г). Наважка досліджуваного зразка становила – $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни ваги зразка – $\Delta m = 0,02$ г.

2.2.5. Дослідження корозійної тривкості. Корозійну тривкість покриттів досліджували двома методами: в лабораторних умовах аналізували зміну питомого опору і питомої ємності зразків у часі під впливом агресивних середовищ (річкова вода (р. Дніпро), сірчана кислота (ГОСТ 4204-77)), використовуючи прилад RCL-метр типу Е7-22. Прилад під'єднували до вимірювальної комірки, у яку поміщали нанесені на металеву основу розроблені покриття. На покриття наклеювали скляні циліндри з діаметром $d = 25$ мм, які заповнювали агресивним середовищем. Упродовж 30 діб за температури $T = 293 \pm 2$ К вимірювали опір і ємність покриттів, значення яких визначали за формулами:

$$\rho = \rho \cdot S, \text{ Ом} \cdot \text{м}^2; c = c \cdot S, \text{ нФ} / \text{м}^2; S = \pi D^2 / 4, \text{ м}^2 \quad (2.2)$$

Для одержання середніх значень опору та ємності покриттів використано не менше 5 зразків, робоча площа яких становила – 4,9 см².

У природних умовах під впливом річкової води і змінних температур у діапазоні $\Delta T = (258 \dots 298) \pm 2$ К впродовж $\tau = 250$ діб проводили якісний аналіз (наявність дефектів) і кількісний (зміна маси в інтервалі часу).

2.2.6. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Для дослідження структури розроблених реактопластичних композитів використано метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у області частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі у межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Помилка при визначенні хвильового числа $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, визначення точності розташування піку $\pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t = 10 \text{ с}$. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [128-131].

2.3. Оптимізація складу епоксикомпозитних покриттів методом математичного планування експерименту

Для досягнення підвищених експлуатаційних характеристик покриттів, оптимізували склад наповнювачів шляхом постановки активного експерименту, тобто з використанням ортогонального центрального композиційного планування (ОЦКП) [132-136]. Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали п'ять разів ($p = 5$) при дослідженні адгезійних і тричі ($p = 3$) – когезійних властивостей, з метою виключення системних помилок (табл. 2.2).

Для того, щоб матриця планування була ортогональною, вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}{N} \dots\dots\dots \quad \dots (2.3)$$

Математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ формували у вигляді рівняння регресії:

$$y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2.$$

де: y_i – показник досліджуваної властивості; $x_1 x_2$ – вміст основного і додаткового наповнювачів; $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ – коефіцієнти регресії.

Таблиця 2.2

Схема планування експерименту

№ Дослідю (u)	x_0	x_1	x_2	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1 x_2$
1	1	-1	-1	0,33	0,33	+1
2	1	+1	-1	0,33	0,33	-1
3	1	-1	+1	0,33	0,33	-1
4	1	+1	+1	0,33	0,33	+1
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0
6	1	+1	0	0,33	-0,67	0
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0
8	1	0	+1	-0,67	0,33	0
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0
$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2$	9	6	6	2	2	4

Коефіцієнти регресії визначали за формулами:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4} \quad (2.4)$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{N \sum_{u=1} S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}; \quad (2.5)$$

де: S_{ui}^2 – дисперсія адекватності; $S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій в рядах плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}. \quad (2.6)$$

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}, \quad \text{де } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad (2.7)$$

$$\sigma^2\{y_{\text{сер}}\} = \frac{\sigma^2\{y\}}{N} \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}. \quad (2.8)$$

При цьому розрахункові значення порівнювали з табличними.

$$G_{\text{розр}} = \frac{S_{u \max}^2}{N \sum_{i=1} S_{ui}^2}; \quad (2.9)$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії визначали за формулами:

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}; S_{b_1}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2); S_{b_2}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); S_{b_{11}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2);$$

$$S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2) \quad (2.10)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента [132-136]. Залежно від ступеню вільності f визначали табличні значення критерію Стюдента (t_T). Розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) визначали за формулами:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; t_{ijp} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; t_{iip} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2} \quad (2.11)$$

Після цього визначали значущість коефіцієнтів:

$$t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T \quad (2.12)$$

Адекватність отриманих моделей перевіряли за критерієм Фішера [98]:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)} \quad (2.13)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N} \quad (2.14)$$

де: $S_{u \max}^2$ – розрахункове значення дисперсії адекватності; S_y^2 – дисперсія відтворення.

Якщо розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, яке шукали для 95 % довірчого рівня, вважали, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значень змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (2.15)$$

де: q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня,
 Δq_i – інтервал варіювання.

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, АРМОВАНИХ ДИСКРЕТНО-ВОЛОКНИСТОЮ І АНТИАГЛОМЕРУЮЧОЮ ДОБАВКАМИ

При формуванні наповнених волокнистими добавками захисних покриттів, основною проблемою є забезпечення високого ступеня змочування, що безпосередньо впливає на міжфазову взаємодію «олігомер-волокно» і як наслідок на експлуатаційні характеристики сформованих полімерів. Вирішенням цієї проблеми можливо шляхом застосування технологічного режиму формування композитного матеріалу з використанням ультразвукового диспергування, що дозволяє забезпечити високий ступінь змочування волокна та його рівномірний розподіл у об'ємі зв'язувача.

3.1 Вплив вмісту дискретно-волокнистої добавки на властивості і структуру епоксидних композитів

Одним із ефективних засобів поліпшення властивостей полімерних композитів є їх армування органічними і неорганічними волокнистими неперервними та дискретними наповнювачами. Раціональне поєднання компонентів при формуванні композитних матеріалів (КМ) дозволяє забезпечити високі показники адгезійної міцності, межі міцності, модуля пружності, тепло- і термостійкості, що дозволяє підвищити їх тріщиностійкість порівняно з традиційними металами та сплавами. При цьому, використання полімерних армованих КМ дозволяє підвищити не лише жорсткість і надійність конструкцій при їх експлуатації, але й водночас – зниження їх металоємності, що є актуальним питанням розвитку сучасних технологій.

3.1.1 Дослідження активності та впливу дискретної волокнистої добавки на адгезійні властивості епоксидних композитів

У роботі попередньо визначали хімічну активність суміші дискретних органічних волокон (СДОВ), тобто наявність активних груп у структурі і на поверхні методом ІЧ-спектрального аналізу. Згідно ІЧ-спектрального аналізу (рис. 3.1, табл. 3.1) зареєстровані смуги поглинання, що характеризують коливання активних груп СДОВ.

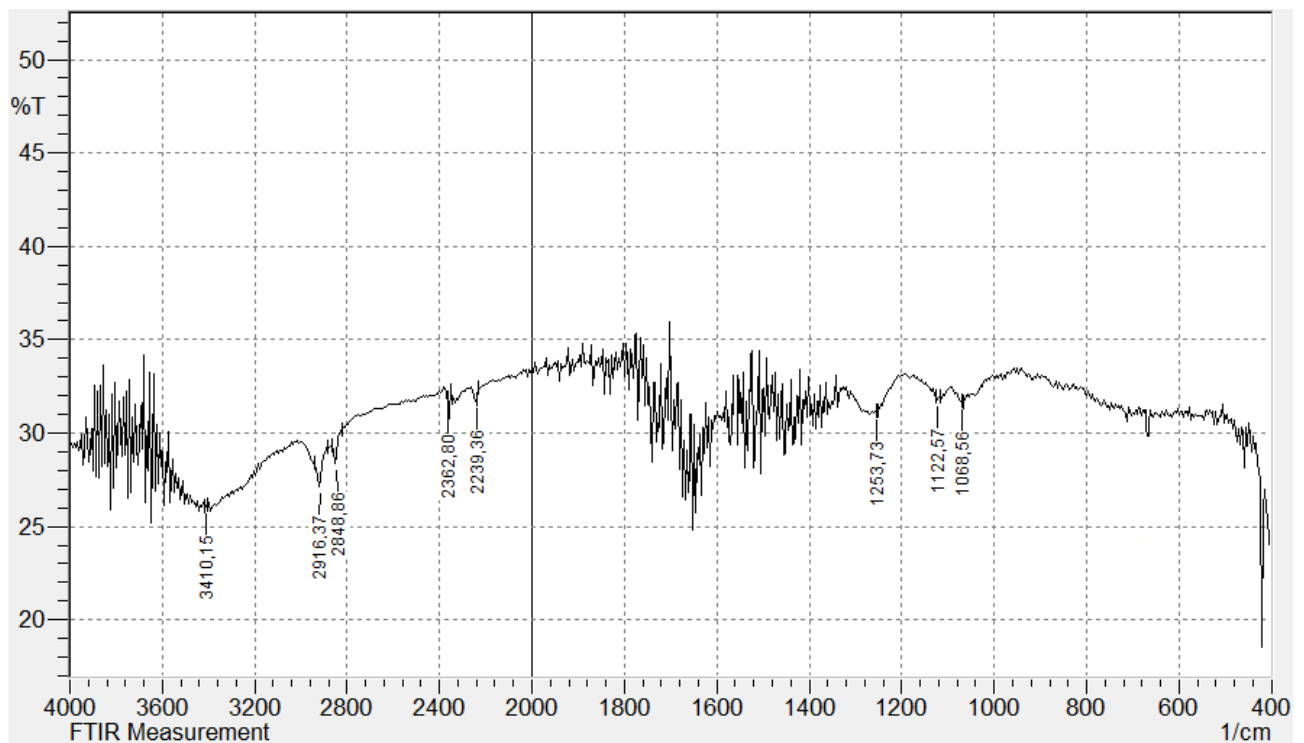


Рис. 3.1. Спектр суміші дискретних органічних волокон в області хвильових чисел $\nu = 467 \dots 3410 \text{ cm}^{-1}$

Отже, ІЧ-спектральний аналіз дозволив виявити значну кількість активних груп на поверхні СДОВ, здатних взаємодіяти з макромолекулами епоксидного зв'язувача, утворюючи просторову сітку полімеру з високим ступенем зшивання.

Надалі досліджували вплив вмісту СДОВ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3) у КМ. Встановлено, що введення у епоксидний олігомер ЕД-20 часток СДОВ за вмісту

$q = 0,010 \dots 0,020$ мас.ч. приводить до зростання адгезійної міцності при відриві КМ з $\sigma_a = 24,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 27,0$ МПа (рис. 3.2, крива 1).

Таблиця 3.1

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектру суміші дискретних органічних волокон

№ п/п	Хвильове число, ν , см^{-1}	Групи, що відповідають характеристичним смугам поглинання	Інтенсивність пропускання, T , %	Відносна площа смуги поглинання, S , %
1	1068	C-N коливання	31,6	21,7
2	1122	C-N коливання	31,7	21,4
3	1253	Амідна група -NH ₂	31,0	40,4
4	2239	C≡N коливання нітрильної групи,	31,7	14,7
5	2362	Карбонільна C=O група	31,4	16,1
6	2848	CH ₂ асиметричні коливання	28,3	20,5
7	2916	CH ₂ асиметричні коливання	27,1	29,6
8	3410	-OH, -NH- валентні коливання	26,0	87,5

При цьому спостерігали змішаний характер руйнування адгезійного з'єднання (рис. 3.3, а, б), що вказує на кінетично невірноважену полімерну систему за незначного наповнення зв'язувача. Максимум на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту СДОВ встановлено за вмісту $q = 0,050$ мас.ч., що підтверджує попередні результати дослідження отримані на основі ІЧ-спектрального аналізу, тобто активність добавки. Припускали, що за такого вмісту реалізується максимальна взаємодія амідних,

карбонільних і нітрільних груп добавки (табл. 3.1) із компонентами зв'язувача, що забезпечує перебіг фізико-хімічних процесів зшивання наповненого полімеру із металевою основою. Це забезпечує зростання адгезійної міцності при відриві з $\sigma_a = 24,4$ МПа до $\sigma_a = 32,0$ МПа, що додатково підтверджено чисто когезійним характером руйнування (рис. 3.3, в). Аналіз праці [137] дозволяє констатувати, що за таких умов міцність адгезійного з'єднання переважає міцність самого матеріалу. При введенні СДОВ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. спостерігали подібний характер руйнування (рис. 3.3, г), що свідчить про високі показники адгезійної міцності ($\sigma_a = 31,5$ МПа). Надалі, введення волокнистої добавки у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,500 \dots 1,000$ мас.ч. призводить до незначного зниження адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 30,0 \dots 31,0$ МПа). Руйнування таких КМ має здебільшого когезійний характер (рис. 3.3, д) з частковим проявом адгезійного (рис. 3.3, е).

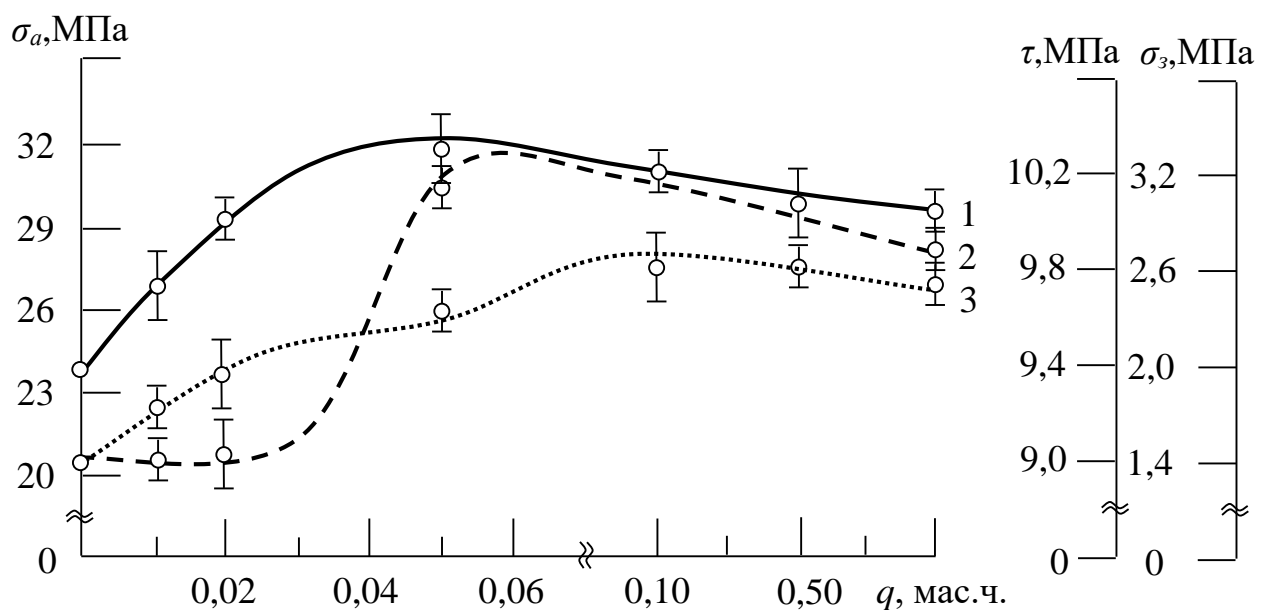


Рис. 3.2. Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту суміші дискретних органічних волокон: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3)

Аналіз залежності адгезійної міцності при зсуві від вмісту СДОВ дозволив виявити подібну залежність (рис. 3.2, крива 2). Тобто, максимальне значення адгезійної міцності при зсуві, яке становить $\tau = 10,1$ МПа спостерігали при введенні волокнистої добавки за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. Надалі введення СДОВ за вмісту $q = 0,100 \dots 1,000$ мас.ч. забезпечує незначне зниження адгезійної міцності ($\tau = 9,8 \dots 10,0$ МПа).



а) б) в) г) д) е)

Рис. 3.3. Характер відриву (адгезійна міцність при відриві) епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: а) 0,010; б) 0,020; в) 0,050; г) 0,100; д) 0,500; е) 1,000.

При цьому аналіз відриву таких композитів (рис. 3.4, а-в) дозволяє констатувати про подібний (змішаний) характер руйнування, де без цифрового оброблення поверхні складно визначити фактичну площу когезійного контакту. Припускали, що введення добавки за вмісту $q = 0,050 \dots 1,000$ мас.ч. викликано як хімічною взаємодією (за рахунок активних груп волокнистої добавки), так і фізичною взаємодією, яка виникає завдяки зчепленню мікронерівностей поверхні волокна з металевою основою.

Надалі досліджено вплив часток СДОВ на залишкові напруження композитного матеріалу (рис. 3.2, крива 3). Встановлено, що величина залишкових напружень при максимальному значенні адгезійної міцності ($\sigma_a = 31,5$ МПа при $q = 0,050$ мас.ч.) становить – $\sigma_3 = 2,2$ МПа. Так як

залишкові напруження при даному вмісті ($q = 0,050$ мас.ч.) добавки не є максимальними, можна стверджувати, що досягнуто оптимальне співвідношення вище наведених значень.



Рис. 3.4. Характер відриву (адгезійна міцність при зсуві) епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: а) 0,050; б) 0,100; в) 1,000

Тобто, високе значення адгезійної міцності і помірно значення залишкових напружень дозволить експлуатувати розроблені матеріали тривалий час без відшарування і розтріскування, а, отже, констатувати про підвищений період експлуатації полімеру без зміни властивостей.

3.1.2 Дослідження впливу дискретної волокнистої добавки на фізико-механічні властивості і структуру епоксидних композитів

Додатково проводили дослідження впливу вмісту суміші дискретних органічних волокон на фізико-механічні властивості. Зокрема досліджували вплив добавки на показники руйнівних напружень при згинанні та модуль пружності при згинанні.

Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач добавки СДОВ за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. приводить до стрімкого підвищення показників

руйнівних напружень при згинанні КМ з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 58,0$ МПа (рис. 3.5, крива 1). Вважали, що підвищення руйнівних напружень КМ пов'язано з армуючою дією добавки за рахунок високого ступеня змочування і сил поверхневого натягу при просочуванні поверхні волокон рідкою фазою епоксидного зв'язувача. Це у свою чергу забезпечує здатність макромолекул деформуватися під дією статичного навантаження. У цьому випадку формуються КМ із значною пружністю, що підтверджено отриманим значенням модуля пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа (рис. 3.5, крива 1). Додатково дані положення добре узгоджуються із результатами оптичної мікроскопії (рис. 3.6, а). Структура зламу композиту характеризується в'язким руйнуванням з рівномірним розподілом ліній, що очевидно зорієнтовані у напрямку прикладення навантаження. При цьому відсутність дефектної структури забезпечує високі показники руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні.

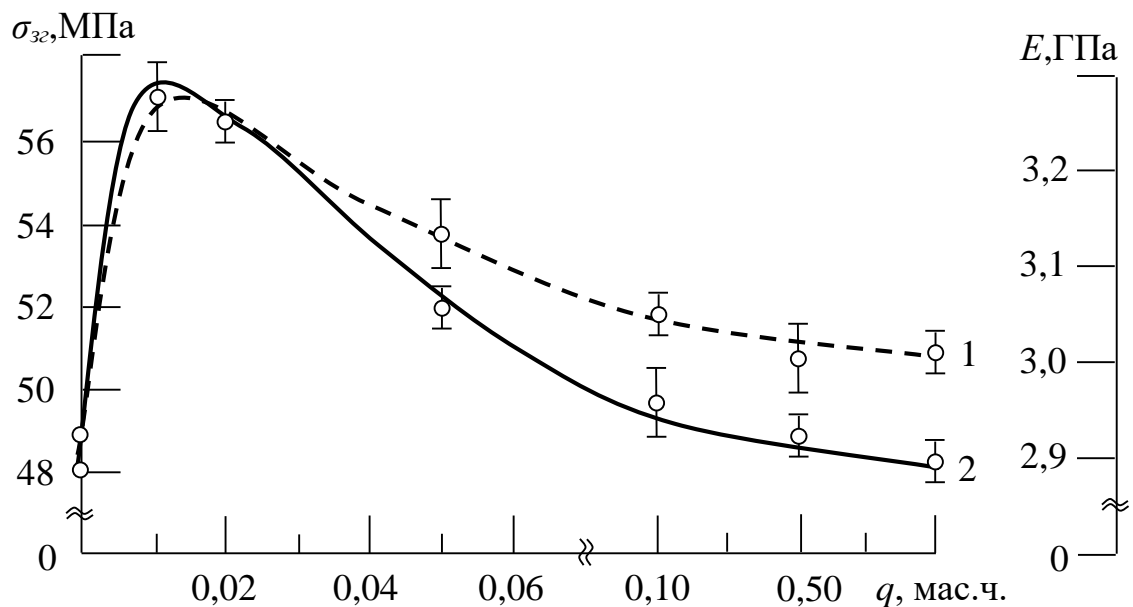
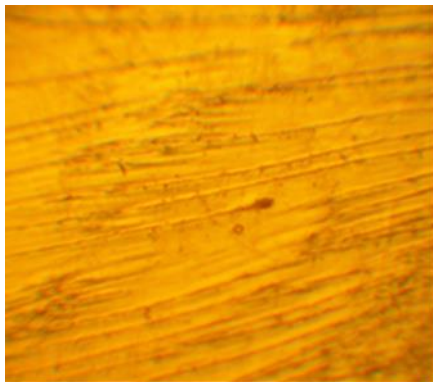


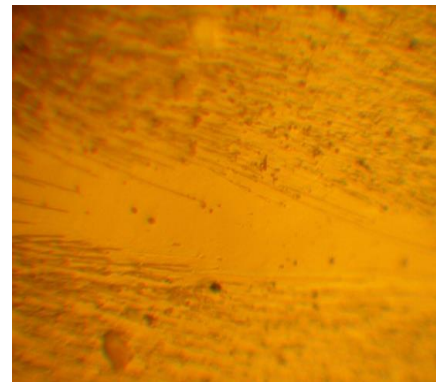
Рис. 3.5. Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту суміші дискретних органічних волокон: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E)

При введенні часток СДОВ у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,020$ мас.ч. спостерігали ділянки з крихким характером руйнування КМ

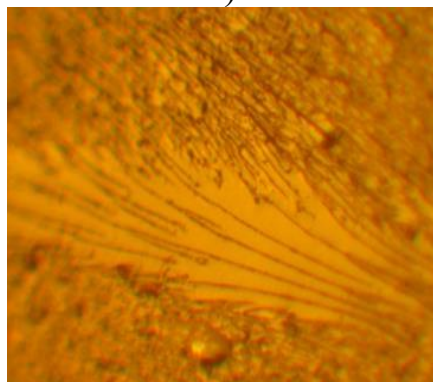
(рис. 3.6, б). Очевидно їх поява викликана початком хаотичного розподілу суміші дискретних органічних волокон у епоксидному зв'язувачі, що призводить до нерівномірного розподілу залишкових напружень, а це у свою чергу забезпечує незначне зниження механічної міцності. Так руйнівні напруження при згинанні знижуються до $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, а модуль пружності до $E = 3,2$ ГПа. Введення часток СДОВ у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч. призводить до стрімкого зниження руйнівних напружень при згинанні – $\sigma_{32} = 50,0 \dots 52,0$ МПа і модуля пружності – $E = 3,05 \dots 3,1$ ГПа. У даному випадку фактична площа руйнування приймає крихкий характер руйнування (рис. 3.6, в, г). Введення часток СДОВ у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,500 \dots 1,000$ мас.ч. призводить до формування дефектів у структурі через неповне змочування часток зв'язувачем (рис. 3.6, д, е). Відповідно, механічна міцність КМ знижується до рівня не наповненої матриці ($\sigma_{32} = 49,0$ МПа, $E = 3,0$ ГПа) [138].



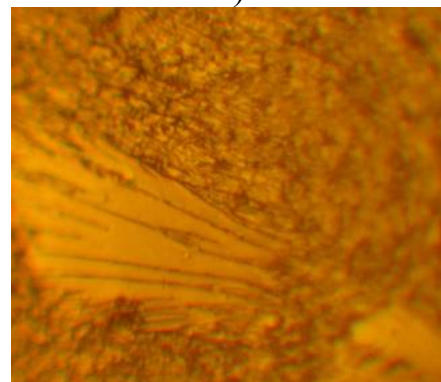
а)



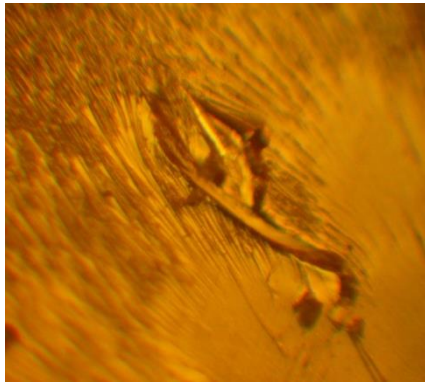
б)



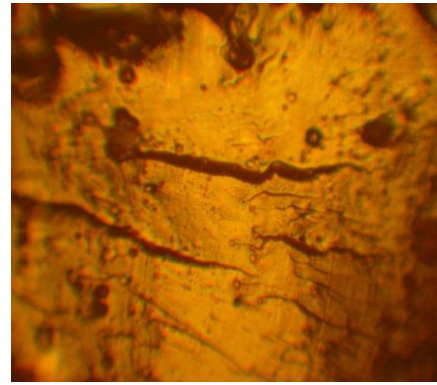
в)



г)



д)



е)

Рис. 3.6. Фрактограми зламу епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: а) 0,010; б) 0,020; в) 0,050; г) 0,100; д) 0,500; е) 1,000.

3.1.3 Дослідження особливостей зародження і поширення тріщин при навантаженні ударного характеру композитних матеріалів наповнених сумішшю дискретних органічних волокон

Експериментально встановлено, що значення ударної в'язкості епоксидної матриці становить $W = 0,7$ Дж/см² (рис. 3.7, крива 1). Отримані значення ударної в'язкості узгоджуються із працею [139], що додатково підтверджує достовірність результатів дослідження. Зокрема, ведення СДОВ за незначного вмісту ($q = 0,01$ мас.ч.) дозволяє підвищити показники ударної в'язкості до $W = 1,25$ Дж/см². Слід зазначити, що волокнистий дискретний наповнювач за незначного вмісту схильний до певної орієнтації у епоксидному зв'язувачі після ультразвукового диспергування. Враховуючи максимальне значення ударної в'язкості за такого вмісту (рис. 3.7, крива 1), можна припустити, що волокна орієнтовані у напрямку дії зовнішнього ударного навантаження. Таким чином волокнистий наповнювач сприймає максимально можливу частку напруження, що виникає у КМ під впливом навантаження ударного характеру. Підтвердженням наведених вище положень є максимальне значення енергії ($E = 1,93$ Дж), що затрачається на руйнування композиту за даного вмісту наповнювача (рис. 3.7, крива 2).

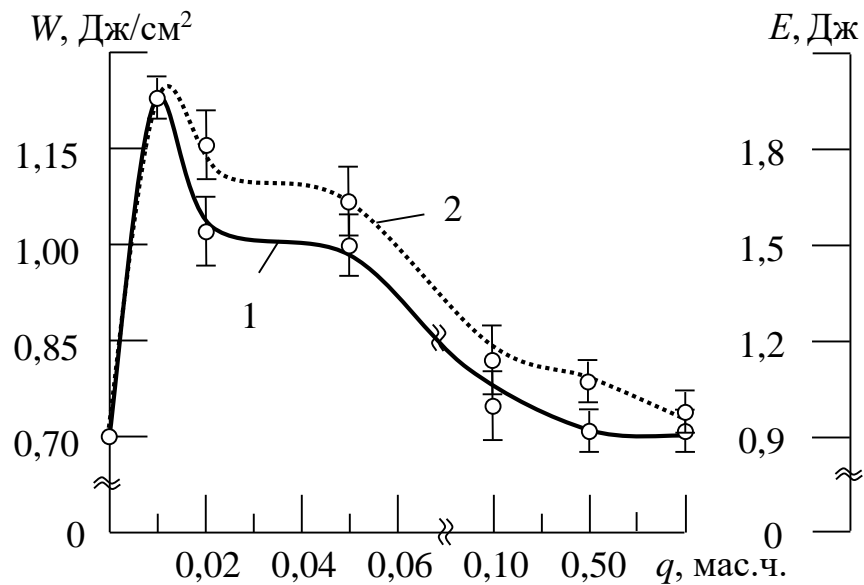


Рис. 3.7. Залежність ударної в'язкості (W) і енергії (E), затраченої на руйнування матеріалів, від вмісту суміші дискретних органічних волокон: 1 – ударна в'язкість; 2 – енергія, затрачена на руйнування матеріалів.

Збільшення вмісту СДОВ у епоксидному зв'язувачі до $q = 0,02 \dots 0,05$ мас.ч. призводить до незначного зменшення ударної в'язкості (до $W = 1,00$ Дж/см²), що можна пояснити початком хаотичної орієнтації добавки у зв'язувачі (за рахунок їх недостатнього змочування в результаті надмірної кількості у полімері). Введення СДОВ в межах $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч. негативно впливає на процес формування КМ. Короткі волокна хаотично орієнтовані у зв'язувачі, що призводить до формування матеріалів з мінімальними значеннями ударної в'язкості та енергії, затраченої на руйнування матеріалів ($W = 0,06 \dots 0,08$ Дж/см², $E = 0,8 \dots 1,0$ Дж). Це свідчить про те, що незначна частина волокон, саме та, що орієнтована у напрямку дії зовнішнього навантаження, працює як армуючий наповнювач. Інші волокна створюють додаткові дефекти у структурі в об'ємі матеріалу.

У попередній роботі [139] показано, що руйнування епоксидних композитів при ударному навантаженні відбувається у декілька етапів: зародження тріщини (I), її поширення (II) та безпосередньо руйнування

матеріалів (Ш). Подібний характер руйнування спостерігали для КМ, наповнених сумішшю дискретних органічних волокон. Для оцінювання даних етапів руйнування КМ проводили дослідження зміни навантаження (P) у часі (τ) для кожного досліджуваного зразка та аналізували залежності деформації КМ (Δl) від навантаження (P) (табл. 3.2, рис. 3.8, а, б).

Встановлено, що максимальне значення навантаження в момент руйнування КМ становить: $P = 2,6$ кН (для КМ із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,01$ мас.ч.) і $P = 2,5$ кН (для КМ із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,05$ мас.ч.). Час поширення тріщини становить – $\tau = 0,13$ мс і $\tau = 0,12$ мс, відповідно, що вказує про значну міжфазову взаємодію «зв'язувач-волокнистий наповнювач».

Таблиця 3.2

Характеристика параметрів P , τ , l при руйнуванні епоксикомпозитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних органічних волокон

Вміст суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.	Максимальне навантаження руйнування, P , кН	Час поширення тріщини, τ , мс	Значення критичної деформації, l , мм
0,01	2,60	0,13	0,80
0,02	1,50	0,10	0,60
0,05	2,50	0,12	0,75
0,10	0,90	0,12	0,75
0,50	2,00	0,14	0,85
1,00	0,25	-	-

Додатково отримано значення критичної деформації – $l = 0,80$ мм (при вмісті СДОВ – $q = 0,01$ мас.ч) і $l = 0,75$ мм (при вмісті СДОВ – $q = 0,05$ мас.ч.), що свідчить про досить пружні властивості епоксидних композитів. Це забезпечує здатність макромолекул деформуватися (при

впливі навантаження ударного характеру) в результаті додаткової орієнтації волокнистої добавки під час циклічних навантажень) в напрямку поширення тріщин.

Вважали, що сітка тріщин, за наявності волокнистої дискретної добавки, частково призупиняє спектр траєкторії поширення. Априорі - наслідком цього є збільшення шляху огинання волокнистої дискретної складової. При цьому замість магістральної тріщини, що виникає при ударі ненаповненого полімеру, утворюються мікротріщини, внаслідок чого відбувається суттєва дисипація енергії удару, що приводить до гальмування процесу поширення тріщин в об'ємі полімеру.

Наведені положення добре узгоджуються із результатами оптичної мікроскопії. Експериментально встановлено (рис. 3.9, а) існування викривленої траєкторії поширення тріщин, викликаної значною дисипацією енергії удару, що забезпечує максимальну фактичну площу руйнування полімеру. Поверхня руйнування таких матеріалів характеризується гладкою поверхнею з прямими лініями сколювання, характерні для КМ з високими показниками механічної міцності, у тому числі – ударної в'язкості. На відміну від КМ, наповненого СДОВ за вмісту $q = 0,01$ мас.ч., структура зламу композиту із вмістом СДОВ – $q = 0,05$ мас.ч., характеризується наявністю крихких ділянок (рис. 3.9, в).

При введенні у епоксидний зв'язувач часток СДОВ у кількості $q = 0,02$ мас.ч. і $q = 0,10$ мас.ч. спостерігали, зменшення максимального значення навантаження в момент руйнування КМ на $\Delta P = 1,1$ кН і $\Delta P = 1,7$ кН та часу поширення тріщини на $\Delta \tau = 0,03$ мс і $\Delta \tau = 0,01$ мс відповідно (рис. 3.8, а, б). Вважали, що зниження даних показників пов'язано із технологічними аспектами формування матеріалів. Утворення дефектних ділянок (рис. 3.9, б, г), які виступають концентраторами напружень, призводить до руйнування КМ. Відповідно такі матеріали характеризуються незначними значеннями критичної деформації – $l = 0,60 \dots 0,75$ мм. Додатково спостерігали, що в поперечному перерізі поверхні руйнування матеріалів

крихкі ділянки, які свідчать про високі залишкові напруження, а, отже, і, незначний термін експлуатації таких матеріалів (рис. 3.9, б, г).

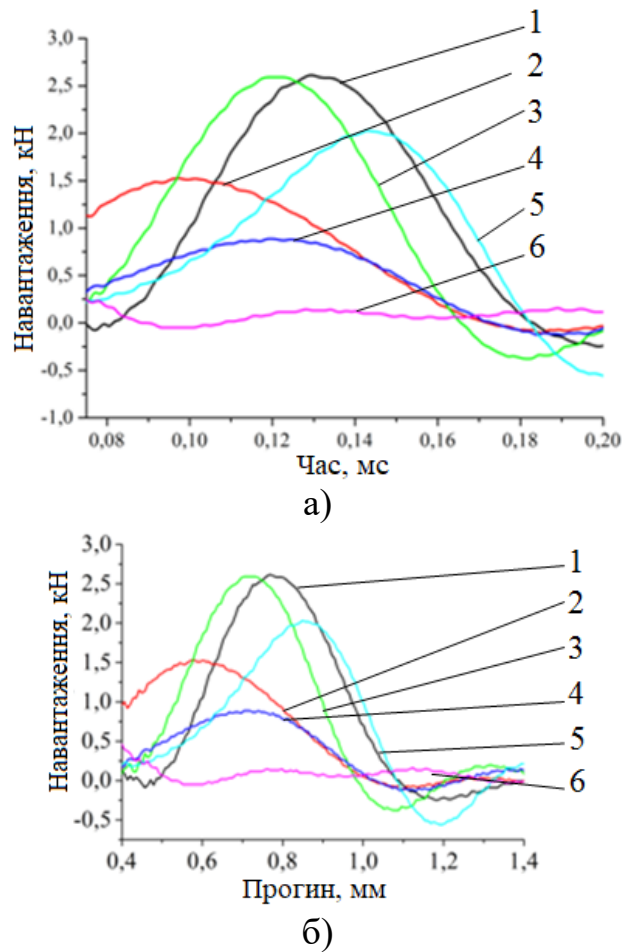
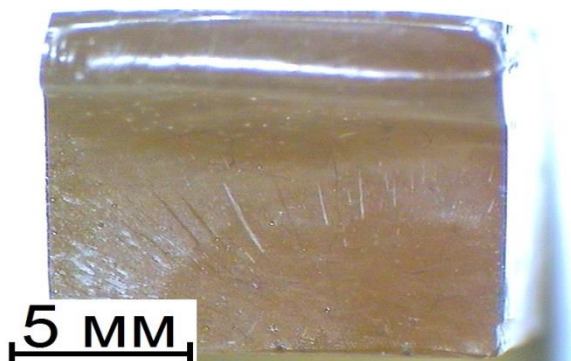
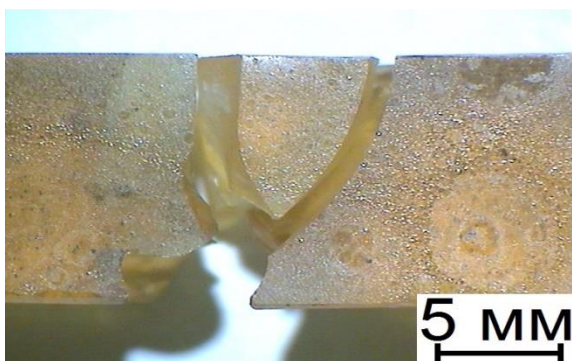


Рис. 3.8. Залежність часу поширення тріщин (а) і прогину (б) від навантаження у КМ з різним вмістом суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,10; 5 – 0,50; 6 – 1,00

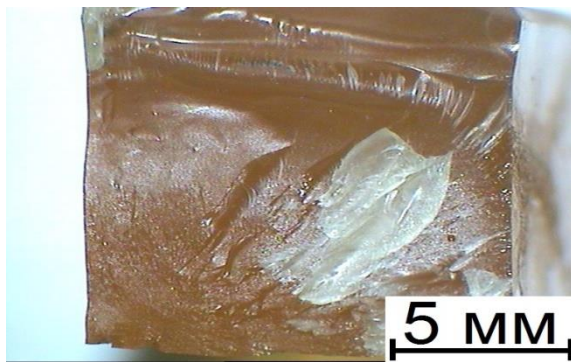
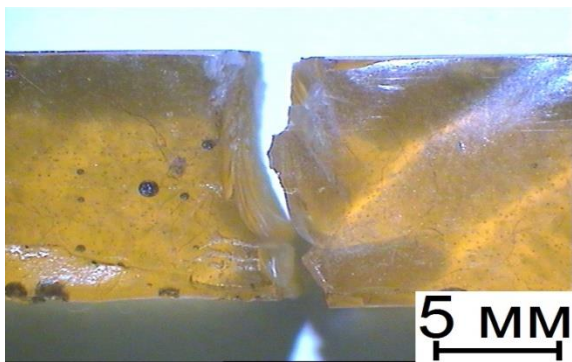
Збільшення вмісту СДОВ до $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. призводить до утворення дефектної структури епоксидних композитів, вираженої крихкими ділянками і утворенням повітряних включень за рахунок хаотично орієнтованого у зв'язувачі волокнистого наповнювача. У такому випадку утворюються магістральні тріщини, що призводять до передчасного руйнування КМ. Незважаючи на особливості структури таких композитів, спостерігали аномальне підвищення їх пружності ($l = 0,85$ мм) при введенні СДОВ за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. (табл. 3.2, рис. 1,8, а, б). Вважали, що за

рахунок введення значної кількості волокнистої добавки зростає пружність полімеру внаслідок перерозподілу зовнішнього навантаження на волокнисту складову. Це, у свою чергу, забезпечує збільшення часу поширення тріщини до $\tau = 0,14$ мс.

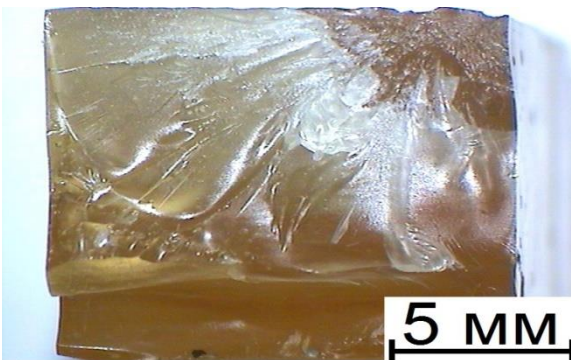
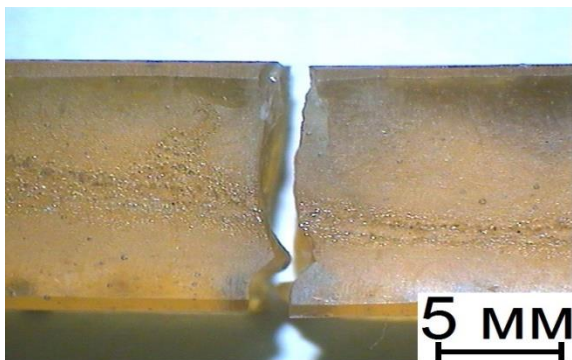
Додатково встановлено відсутність чітко вираженого піку максимального навантаження (за вмісту $q = 1,00$ мас.ч.), при якому відбувається руйнування КМ в момент удару (табл. 3.2, рис. 3.8, а, б), що свідчить про чисте крихке руйнування (без деформації).



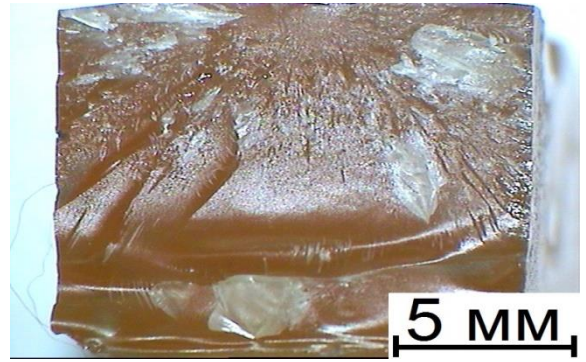
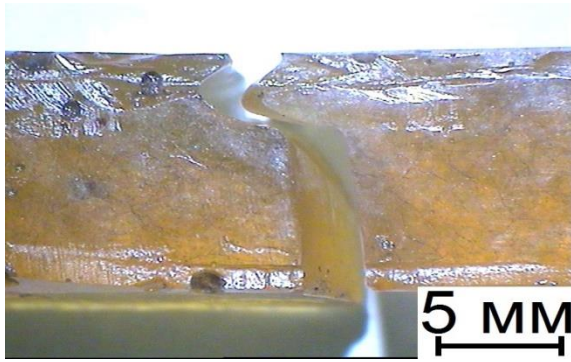
а)



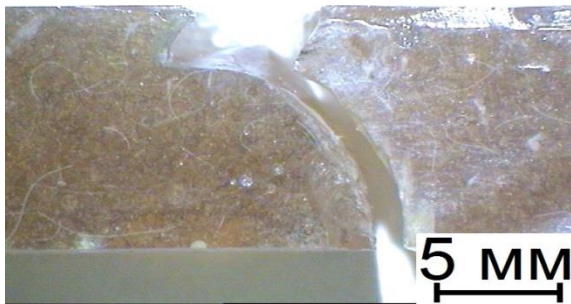
б)



в)



г)



д)



е)

Рис. 3.9. Поверхня зламу КМ, наповнених сумішшю дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: а) 0,01; б) 0,02; в) 0,05; г) 0,10; д) 0,50; е) 1,00.

Отже, такі епоксидні композити, наповнені СДОВ за вмісту $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч., характеризуються напруженим та кінетично невірноваженим станом гетерогенної системи.

3.1.4 Дослідження структури епоксидних композитів, наповнених дискретними волокнистими добавки методом ІЧ-спектрального аналізу

Для детальнішого вивчення особливостей перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні армованих волокнистим наповнювачем епоксидних композитів проводили ІЧ-спектральний аналіз їх структури (за вмісту СДОВ у кількості $q = 0,01 \dots 0,50$ мас.ч.). Аналіз наукових праць [139-143] дозволяє констатувати, що ІЧ-спектр епоксидної матриці характеризується аналогічною кількістю смуг поглинання, а це додатково підтверджує достовірність отриманих результатів.

Встановлено (рис. 3.10), що введення у епоксидний зв'язувач суміші дискретних органічних волокон забезпечує зміну процесу структуроутворення матеріалів. Кількісний ІЧ-спектральний аналіз дозволив встановити збільшення параметрів: інтенсивності пропускання ($T, \%$) і площі ($S, \%$) смуг для КМ, що містить СДОВ у кількості $q = 0,01$ мас.ч. і $q = 0,05$ мас.ч. (табл 3.2).

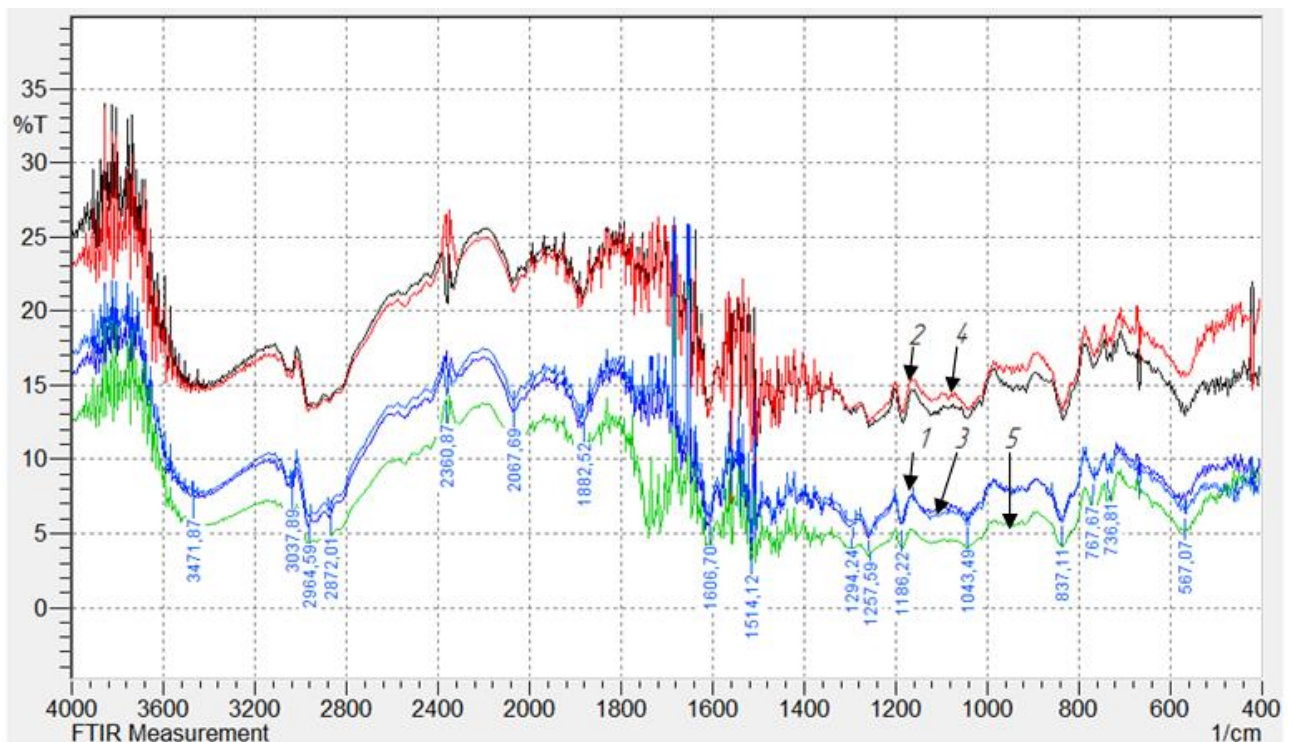


Рис. 3.10. ІЧ-спектральний аналіз КМ із різним вмістом суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.: 1 – епоксидна матриця; 2 – 0,010; 3 – 0,020; 4 – 0,050; 5 – 0,500

Таблиця 3.2

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектрального аналізу КМ, наповнених частками СДОВ

Характеристики смуги		ІЧ-спектри епоксидних композитів із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,01 \dots 0,50$ мас.ч.									
		Матриця		0,01		0,02		0,05		0,50	
Група	ν , см^{-1}	T , %	S , %	T , %	S , %	T , %	S , %	T , %	S , %	T , %	S , %
-CH ₂ -група, пара бензол	567	7,8	56,8	16,3	68,9	7,8	56,8	13,2	59,5	5,1	43,4
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	736	8,6	6,3	18,1	7,3	8,7	6,4	17,4	7,0	7,3	4,6
NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	767	8,4	6,0	17,9	7,1	8,4	6,1	17,0	6,7	7,0	5,4
-NH-, -CH-маятникові коливання, -C-C- валентні коливання, первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂ , епоксидцикл	837	6,7	25,7	13,8	33,7	6,7	25,7	13,0	33,0	4,0	23,3
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентні коливання, первинні аміни CH-NH ₂ , вторинні аміни CH ₂ -NH-CH ₂ , третинні аміни: (CH ₂) ₃ N	1043	7,5	13,7	Зміщення → $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$		7,5	13,7	13,1	16,1	4,2	12,7
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксидцикл, вторинні аміни: CH ₂ -NH-CH ₂ , первинні аміни: CH ₂ -NH ₂	1186	6,2	7,7	13,7	7,2	6,2	7,7	13,3	8,9	3,9	5,5
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксидцикл, первинні аміни: -NH ₂	1257	5,0	6,1	13,0	6,6	4,9	5,9	12,9	6,4	3,7	5,7
Валентні коливання епоксидної групи	1882	12,8	43,6	21,2	47,6	12,8	43,6	20,7	47,1	9,8	40,1
-C≡N- валентні коливання	2067	13,3	41,4	Зміщення → $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$		13,3	41,4	22,3	45,8	11,1	38,2
Коливання епоксидної групи	2872	7,0	5,4	13,3	6,4	7,0	5,4	13,3	6,4	5,0	2,7
-CH- валентні коливання, метиловий радикал CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -	2964	6,1	71,3	13,7	19,8	6,1	71,3	13,7	19,8	5,3	16,9
-CH- валентні коливання, -OH	3037	8,2	12,9	16,1	13,9	8,2	12,9	16,1	13,9	5,3	10,9
-NH- валентні коливання	3471	7,7	221,4	14,9	281,4	7,7	221,4	14,9	281,4	5,6	212,7

Це свідчить про різну кількість хімічних зв'язків у полімері, а, отже, і зміну ступеня зшивання розроблених композитів [139-149]. Встановлено, що максимальними значеннями інтенсивності пропускання ($T = 16,3\%$) і площі ($S = 68,9\%$) смуг при хвильовому числі $\nu = 567\text{ см}^{-1}$, що відповідає наявності бензольних кілець і $-\text{CH}_2$ -груп), характеризується КМ із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,01$ мас.ч. (табл. 3.2). Вважали, що збільшення кількості бензольних кілець у одиниці об'єму свідчить про активну взаємодію сегментів і макроланцюгів епоксидного зв'язувача з активними групами добавки. Це забезпечує підвищення ступеня зшивання, а, отже, і механічної міцності КМ. Відповідно, найменшими параметрами $T\%$ і $S\%$ характеризуються КМ із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,020\dots 0,500$ мас.ч. (табл. 3.2).

Максимальна кількість зв'язків С-С (при хвильовому числі $\nu = 837\text{ см}^{-1}$) для КМ із вмістом СДОВ у кількості $q = 0,01$ мас.ч. вказує на характерні властивості жорсткості та водночас пружності матеріалів, що добре узгоджується із результатами фізико-механічних досліджень (рис. 3.5, рис. 3.7).

Аналіз ІЧ-спектрів композитів, наповнених СДОВ, при хвильових числах $\nu = 1043,49\text{ см}^{-1}$ і $\nu = 2067,69\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.2), дозволив виявити зміщення їх смуг поглинання на $\Delta\nu = 3,86\text{ см}^{-1}$ у бік менших хвильових чисел (відносно епоксидної матриці). Відповідно до аналізу результатів дослідження, висвітлених у працях [139-143], можна припустити про збільшення реакційної здатності до адсорбційної взаємодії із сегментами епоксидного зв'язувача активних центрів на поверхні суміші дискретних органічних волокон, внаслідок чого зростають фізико-механічні властивості матеріалів.

Додатково встановлено максимальні значення відносної площі смуг поглинання ($S, \%$) для КМ із вмістом добавок: $q = 0,01$ мас. ч. і $q = 0,50$ мас. ч. СДОВ (табл. 3.2) при хвильових числах: $\nu = 1186\dots 1294\text{ см}^{-1}$, $\nu = 1882\dots 3471\text{ см}^{-1}$. Це вказує на зростання густини просторової сітки

полімеру та перерозподіл значної кількості зв'язків у поверхневих шарах навколо часток наповнювача. Внаслідок цього підвищується ступінь зшивання КМ, що забезпечує максимальні значення фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів [150].

3.2 Вплив активності і вмісту антиагломеруючої добавки на властивості та структуру епоксидних композитів

Незначна усадка (до 2 %) покриттів на основі епоксидного зв'язувача забезпечує технологічність при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, що є актуальним для багатьох галузей промисловості. При цьому, одним із напрямків поліпшення властивостей захисних покриттів є використання антиагломеруючих добавок. Такі добавки попереджують усадку, забезпечують синдементацийну стійкість, рівномірно розподіляються за об'ємом зв'язувача, що при нанесенні забезпечує рівномірність шару покриття, а, отже, і підвищені експлуатаційні характеристики. Особливо актуальним є використання антиагломеруючих добавок при розробленні багатокомпонентних полімерних систем, де додатково використовують волокнисті складові.

3.2.1 Дослідження активності та впливу антиагломеруючої добавки на адгезійні властивості епоксидних композитів

Попередньо визначали хімічну активність часток антиагломеруючої добавки hydropho biervnsmittel (HDBS), тобто наявність активних груп на поверхні і в його структурі (в діапазоні хвильових чисел $\nu = 487 \dots 3408 \text{ см}^{-1}$) методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 3.11, табл. 3.3) [151-153].

Надалі досліджували вплив вмісту HDBS на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_s) у КМ.

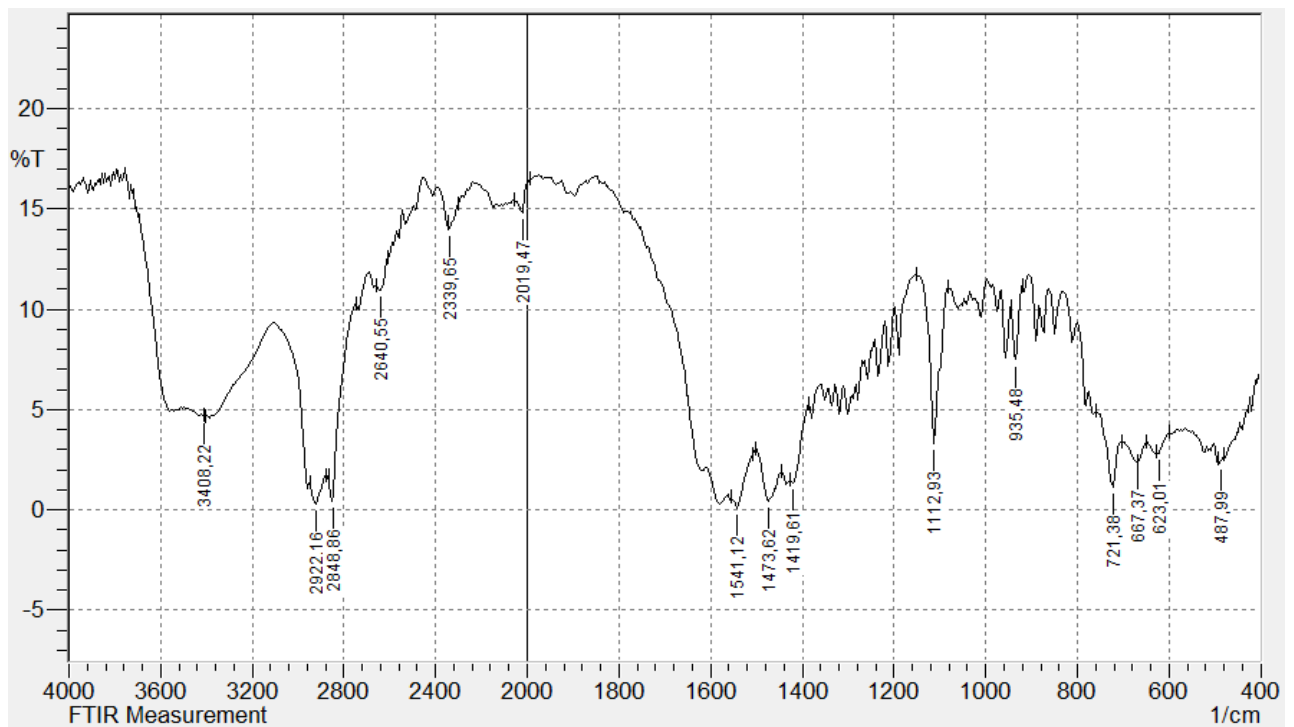


Рис. 3.11. Спектр наповнювача HDBS у ділянці хвильових чисел $\nu = 487 \dots 3408 \text{ cm}^{-1}$

Експериментально встановлено (рис. 3.12), що введення у епоксидний олігомер часток HDBS за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до зростання адгезійної міцності при відриві КМ з 24,4 МПа HDBS (епоксидна матриця) до 34,0 МПа (рис. 3.12, крива 1). Введення добавки за вмісту $q = 20 \dots 30$ мас.ч. зумовлює формування матеріалу із максимальним значенням адгезійної міцності при відриві, що становить $\sigma_a = 35,0$ МПа.

Суттєвий вплив добавки на адгезійну міцність покриття можна пояснити підвищеною адсорбційною та каталітичною активністю, вираженою значною кількістю зв'язків О-Н і С-Н наповнювача, що виявлено у діапазоні хвильових чисел $\nu = 2848 \dots 2922 \text{ cm}^{-1}$ та С-С- у діапазоні хвильових чисел $\nu = 1112 \dots 1541 \text{ cm}^{-1}$. Введення часток HDBS у зв'язувач понад $q = 40$ мас.ч. призводить до зниження показників адгезійної міцності (рис. 3.12, крива 1). Вважали, що причиною цього може бути зростання залишкових напружень внаслідок перенасичення активної антиагломеруючої добавки [154-157].

Таблиця 3.3

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектру часток HDBS

№ П/П	Хвильове число, ν , cm^{-1}	Інтенсивність, T , %	Відносна площа піка, S , %	Групи, що відповідають характеристичним смугам поглинання
1	487	2,3	15,4	-C-H- деформаційні коливання аліфатичного ланцюга
2	623	2,7	20,1	первинні аміни: $-\text{NH}_2$; CH_2-NH_2
3	667	2,4	29,9	
4	721	1,1	43,4	C-O-O
5	935	7,4	26,1	C-H- деформаційні коливання
6	1112	3,3	75,7	C-C- зв'язок ароматичного кільця
7	1419	1,3	14,4	C-C- зв'язок ароматичного кільця
8	1473	0,4	106,5	C-C- зв'язок ароматичного кільця
9	1541	0,1	32,7	C-C- зв'язок ароматичного кільця
10	2019	14,7	2,6	C=O- валентні коливання
11	2339	13,9	35,6	-C \equiv N- валентні коливання
12	2640	10,9	39,1	C-H
13	2848	0,4	166,9	C-H
14	2922	0,2	142,9	O-H
15	3408	4,6	-	-NH- валентні коливання

Паралельно проведені дослідження впливу HDBS на адгезійну міцність при зсуві (рис. 3.12, крива 2) дозволяють констатувати про подібну залежність. Це вказує на однаковий механізм руйнування виражений здатністю макромолекул адгезиву деформуватися як в повздовжньому, так і в

поперечному напрямках, забезпечуючи утворення однакових за величиною дотичних і нормальних напружень відриву та зсуву. При цьому максимальне значення адгезійної міцності при зсуві становить $\tau = 9,5 \dots 9,7$ МПа. Отже, введення часток HDBS у зв'язувач за вмісту $q = 20 \dots 30$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із максимальним значенням адгезійної міцності при відриві і зсуві.

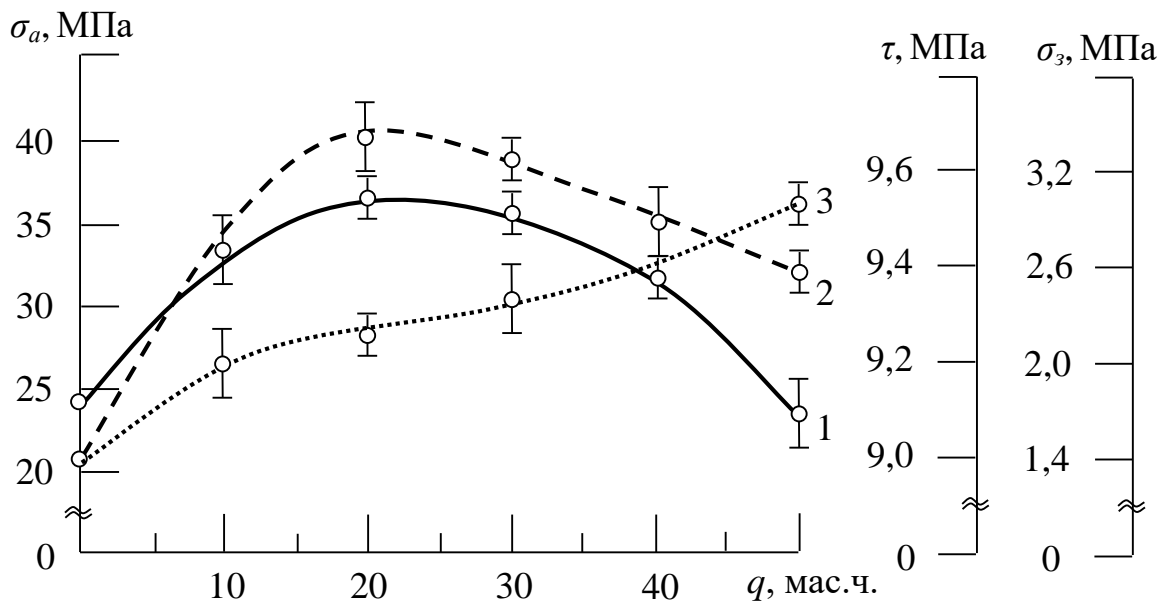


Рис. 3.12. Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту наповнювача HDBS: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження

Водночас, доцільно враховувати значення залишкових напружень адгезиву для тривалої експлуатації покриття. Тому, додатково аналізували залежність залишкових напружень від вмісту часток HDBS. Показано (рис. 3.12, крива 3), що мінімальні значення залишкових напружень ($\sigma_3 = 2,0 \dots 2,5$ МПа) становлять при введенні добавки за вмісту $q = 10 \dots 30$ мас.ч. Взаємоузгодження відносно невисоких за абсолютною величиною залишкових напружень і адгезійної міцності вказують на можливість тривалої експлуатації покриття. Водночас, слід зауважити, що введення часток HDBS у зв'язувач понад $q = 40$ мас.ч. призводить до

максимального зростання залишкових напружень ($\sigma_z = 2,6 \dots 3,1$ МПа) і відшарування покриття з часом (рис. 3.13).



Рис. 3.13. Дефекти покриття зумовлені високими залишковими напруженнями

3.2.2 Дослідження впливу антиагломеруючої добавки на фізико-механічні властивості і структуру епоксидних композитів

У процесі експлуатації КМ вагомим є не лише показники адгезійної міцності, а й фізико-механічні властивості. Тому надалі досліджували фізико-механічні властивості КМ, наповнених частками HDBS. Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач наповнювача HDBS за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. приводить до максимального зростання показників руйнівних напружень при згинанні КМ відносно матриці (рис. 3.14, крива 1). Руйнівні напруження при згинанні таких матеріалів становлять $\sigma_{z2} = 60,0 \dots 64,0$ МПа. Враховуючи результати ІЧ-спектрального аналізу (табл. 3.1) можна припустити, що підвищення σ_{z2} пов'язано із зшиванням епоксидних груп олігомера ЕД-20 за участі О-Н груп добавки і аміногруп твердника. За рахунок цього матеріал характеризується здатністю чинити опір деформуванню. Структура таких композитів характеризується однорідністю, де переважають однакові за абсолютною величиною блоки (рис. 3.15, б, в). Порівнюючи фрактограми зламу епоксидної матриці (рис. 3.15, а) і композитного матеріалу із частками HDBS за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. (рис. 3.15, б, в) встановили, що КМ характеризується відсутністю широких ліній сколювання. Це вказує про рівномірність

розподілу залишкових напружень за об'ємом та забезпечує формування матеріалу з високими показниками механічної міцності. Подальше введення часток HDBS за вмісту $q = 30 \dots 50$ мас.ч. призводить до зниження руйнівних напружень при згинанні $\sigma_{32} = 50,0 \dots 55,0$ МПа. Незважаючи на те, що частки hydropho biervnsmittel є антиагломеруючою добавкою, структура КМ характеризується появою агломератів, початок зародження яких спостерігали при введенні HDBS за вмісту $q = 30$ мас.ч. (рис. 3.15, б). Вважали, що це пов'язано із дисперсністю часток ($d = 5 \dots 10$ мкм) та їх перенасиченням у зв'язувачі, що зумовлює зростання в'язкості полімерної системи. Це, у свою чергу, призводить до неповного змочування часток, що при подальшому введенні ($q = 40 \dots 50$ мас.ч.) забезпечує утворення значної кількості агломератів (рис. 3.15, д, е) у об'ємі полімеру, а, отже, і суттєве зниження механічної міцності матеріалів.

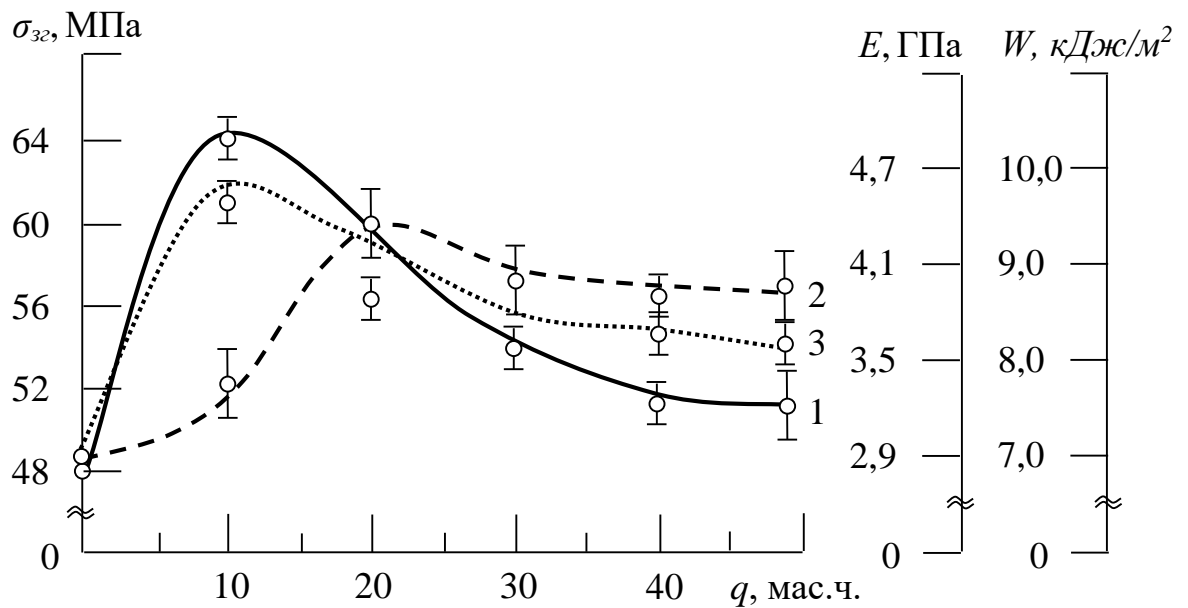
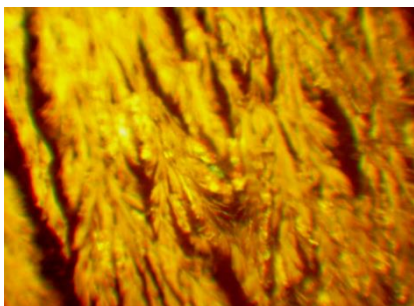


Рис. 3.14. Залежність руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}), модуля пружності при згинанні (E) і ударної в'язкості (W) КМ від вмісту наповнювача HDBS: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W)

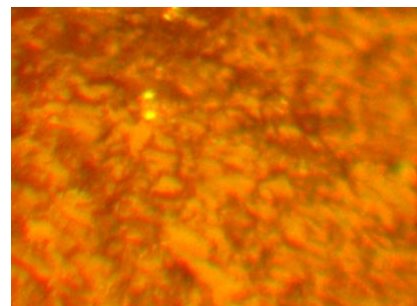
Додатково аналізували залежність модуля пружності при згинанні від вмісту HDBS (рис. 3.14, крива 2). Встановлено, що динаміка зростання модуля пружності аналогічна руйнівним напруженням при згинанні. Однак, максимальне значення модуля пружності ($E = 4,2$ ГПа) спостерігали при введенні HDBS за вмісту $q = 20$ мас.ч., що характеризують пружні властивості розроблених матеріалів за критичної кількості наповнювача.

Встановлено (рис. 3.14, криві 1 і 3) кореляційний зв'язок показників фізико-механічних властивостей (σ_{32} і W) при введенні часток HDBS за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. Такі матеріали характеризуються ударною в'язкістю, що становить – $W = 9,0...9,5$ кДж/м² (рис. 3.14, крива 3). При цьому подальше введення часток HDBS призводить до зниження ударної в'язкості $W = 7,5$ кДж/м², що характерно для КМ із дефектною структурою. Наведені результати дослідження ударної в'язкості додатково узгоджуються із оптичною мікроскопією, що підтверджує достовірність отриманих результатів.

На основі результатів дослідження когезійної міцності епоксидних композитів встановлено, що для отримання матеріалів з комплексом поліпшених фізико-механічних властивостей доцільно у епоксидний зв'язувач вводити наповнювач HDBS у межах $q = 10...20$ мас.ч., за такого вмісту спостерігали максимальне підвищення руйнівних напружень при згинанні (до $\sigma_{32} = 60,0...64,0$ МПа), модуля пружності при згинанні ($E = 3,5...4,2$ ГПа), ударної в'язкості ($W = 9,0...9,5$ кДж/м²) [158].



а) ×400



б) ×400

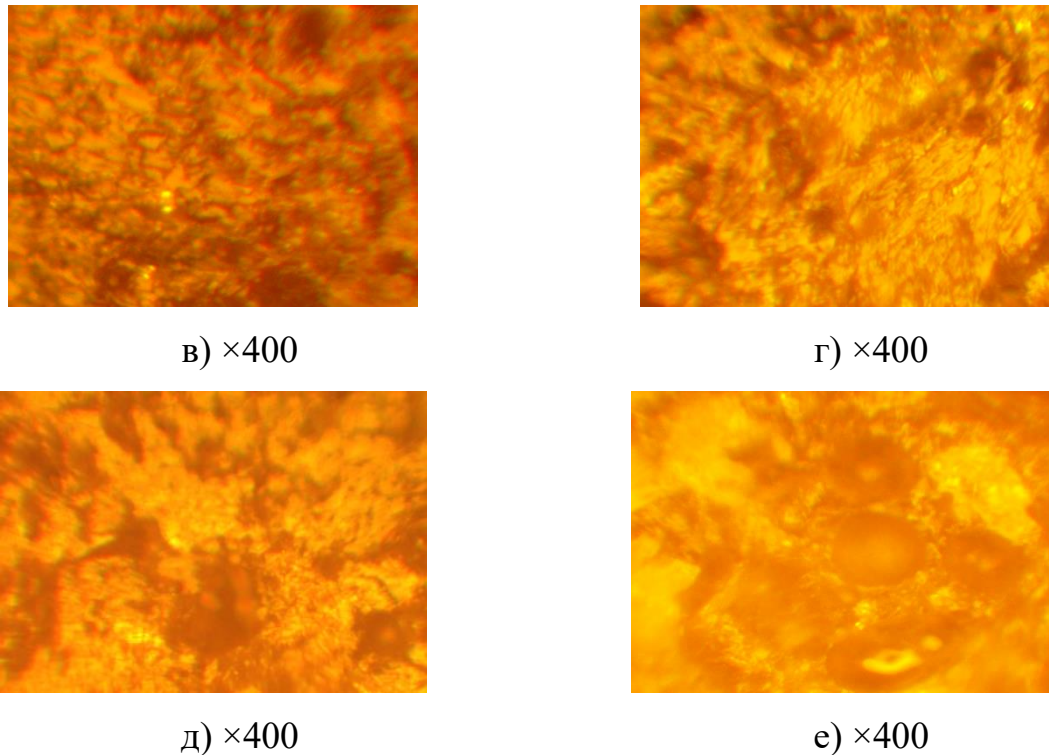


Рис. 3.15. Фрактограми зламу КМ, наповнених частками HDBS: а) матриця; б) 10 мас.ч.; в) 20 мас.ч.; г) 30 мас.ч.; д) 40 мас.ч.; е) 50 мас.ч.

3.3 Висновки

На основі наведених результатів дослідження можна констатувати, що використання волокнистих і антиагломеруючих добавок є досить ефективним, позаяк спостерігали поліпшення показників адгезійної і когезійної міцності композитних матеріалів за умови введення оптимального вмісту даних добавок.

3.3.1. Для формування покриттів, які забезпечують високі показники адгезійної міцності доцільно використовувати композити, що містять суміш дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Введення волокнистої добавки у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту забезпечує взаємодію амідних $-\text{NH}_2$, карбонільних $\text{C}=\text{O}$ і нітрільних $\text{C}\equiv\text{N}$ груп, внаслідок чого міцність адгезійного з'єднання переважає міцність самого матеріалу (адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 31,5 \dots 32,0$ МПа,

адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 10,0 \dots 10,1$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 2,2$ МПа).

3.3.2. Для формування покриттів, які забезпечують високі показники когезійної міцності доцільно використовувати композити, що містять суміш дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,010 \dots 0,020$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Руйнівні напруження при згинанні таких матеріалів становить – $\sigma_{3z} = 57,0 \dots 58,0$ МПа, а модуль пружності – $E = 3,2 \dots 3,3$ ГПа. Підвищення механічної міцності пов'язано із здатністю макромолекул деформуватися під дією статичного навантаження за рахунок орієнтації суміші дискретних органічних волокон у напрямку прикладення навантаження, що підтверджено методом оптичної мікроскопії.

3.3.3. Для формування покриттів, які забезпечують високі показники ударної в'язкості доцільно використовувати композити, що містять суміш дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,01$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Введення волокнистої добавки за оптимального вмісту забезпечує їх орієнтацію у напрямку дії зовнішнього ударного навантаження. При цьому відбувається дисипація енергії удару в об'ємі полімеру, що забезпечує максимальне підвищення ударної в'язкості композитів порівняно з матрицею від $W = 0,7$ Дж/см² до $W = 1,25$ Дж/см², а енергія, яка затрачається на руйнування матеріалів, збільшується від $E = 0,9$ Дж до $E = 1,93$ Дж.

3.3.4. Встановлено, що механізм руйнування епоксидних композитів, наповнених дискретним волокнистим наповнювачем, подібний до механізму руйнування епоксидних композитів, наповнених нанодисперсними добавками. При цьому, композити, наповнені дискретною волокнистою добавкою за вмісту $q = 0,01$ мас.ч., характеризуються навантаженням, при якому відбувається руйнування матеріалів за навантаження – $P = 2,60$ кН та здатністю деформуватися до деформації $l = 0,80$ мм. Це свідчить про підвищенні пружні властивості розробленого епоксидного композиту.

Водночас, максимальне значення часу поширення тріщини ($\tau = 0,1..3$ мс.), свідчить про гальмування процесу поширення тріщин в об'ємі полімерів, що підтверджено результатами проведених досліджень фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів.

3.3.5. Методом оптичної мікроскопії встановлено відсутність крихких ділянок на поверхні руйнування розробленого композитного матеріалу із вмістом волокнистої добавки у кількості $q = 0,01$ мас.ч. Додатково встановлено траєкторію шляху поширення тріщини, зумовлену значною дисипацією енергії удару та гладкою поверхнею зламу без помітних включень, що забезпечує високі показники механічної міцності сформованих матеріалів.

3.3.6. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено збільшення значення інтенсивності пропускання і площі смуг при хвильових числах $\nu = 567 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 837 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1186...1294 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1882...3471 \text{ см}^{-1}$ для композитних матеріалів із вмістом волокнистої добавки у кількості – $q = 0,01$ мас.ч. Це вказує на зростання густини просторової сітки полімерів внаслідок зростання кількості зв'язків -C-C-, -C-N-, -C-O-, -ОН та ін., що поліпшує механічну міцність розроблених матеріалів.

3.3.7. Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено поверхню часток hydropho biervnsmittel. Встановлено активність антиагломеруючої добавки, виражену значною кількістю зв'язків О-Н і С-Н у діапазоні хвильових чисел $\nu = 2848...2922 \text{ см}^{-1}$, С-С – у діапазоні хвильових чисел $\nu = 1112...1541 \text{ см}^{-1}$ і аміногруп – у діапазоні хвильових чисел $\nu = 623...667 \text{ см}^{-1}$.

3.3.8. Для формування покриттів, які забезпечують високі показники адгезійної міцності при відриві і зсуві доцільно використовувати композити, що містять частки hydropho biervnsmittel за вмісту $q = 20...30$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Введення антиагломеруючих добавок за оптимального вмісту забезпечує максимальне зростання показників адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 33,0...35,0$ МПа, зсуві – $\tau = 9,4...9,7$ МПа та незначні залишкові

напруження $\sigma_3 = 2,0 \dots 2,5$ МПа, що зумовлено підвищеною адсорбційною та каталітичною активністю.

3.3.9. Для формування покриттів, які забезпечують високі показники когезійної міцності доцільно використовувати композити, що містять частки hydropho biervnsmittel за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Введення добавки за оптимального вмісту забезпечує максимальне зростання показників когезійної міцності (порівняно з матрицею: $\sigma_{32} = 48,0$ МПа, $E = 2,9$ ГПа, $W = 7,0$ кДж/м².), а саме: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 60,0 \dots 64,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,5 \dots 4,2$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 9,0 \dots 9,5$ кДж/м². Встановлено, що композитні матеріали, наповнені частками hydropho biervnsmittel за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. характеризуються однорідною структурою, що забезпечує рівномірний розподіл залишкових напружень за об'ємом та зростання показників механічної міцності матеріалу.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЮ ФІЗИКО- ХІМІЧНОЮ ПРИРОДОЮ

Металургійні підприємства України щорічно отримують велику кількість відходів виробництва. Враховуючи об'єми виробництва прокатної сталі постає питання утилізації прокатної залізної окалини (ПЗО). ПЗО утворюється на поверхні прокату і представляє собою суміш різних фаз, причому склад і структура будуть визначатися режимом теплового оброблення металу. Таким чином ПЗО різного розміру і складу є цікавими з наукової і практичної точки зору як наповнювачі для формування епоксидних композитів. Зважаючи на функціональність композитних матеріалів (КМ) їх можливо використовувати як окремі вироби, покриття різного спрямування, так і клейові матеріали для транспорту. При цьому умови експлуатації таких матеріалів можуть суттєво змінюватися. Тобто матеріали можливо експлуатувати як при низьких температурах так і при підвищених. В умовах впливу підвищених температур композитні матеріали окрім механічних характеристик повинні характеризуватися і значною термостійкістю. Поліпшення теплофізичних характеристик, зокрема термостійкість, композитних матеріалів можливо досягти шляхом введення у матрицю оптимальної кількості дисперсного наповнювача, який за показниками міцності і термостійкості переважає саму матрицю. Це у свою чергу, забезпечить зміну структури, а отже і теплофізичних властивостей полімерного матеріалу. Тому, актуальним є вибір інгредієнтів, здатних забезпечити підвищення властивостей у комплексі реактопластичних полімерних композитів, що додатково дозволить розширити область їх застосування.

4.1 Вплив активності і вмісту прокатної залізної окалини на властивості і структуру епоксидних композитів

Для визначення хімічної активності часток прокатної залізної окалини (ПЗО) доцільним є проведення ІЧ-спектрального аналізу.

Згідно ІЧ-спектрального аналізу (рис. 4.1) часток наповнювача виявлено смугу поглинання ($S = 15,7\%$) при хвильовому числі $\nu = 545,85\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність з'єднань Mg-O, Mn-O, S, та мінеральних включень. Смуга поглинання ($S = 16,1\%$) при хвильовому числі $\nu = 634,58\text{ см}^{-1}$ характеризує з'єднання Ca-O [151, 152]. Діапазон хвильових чисел $\Delta\nu = 750,31 \dots 927,76\text{ см}^{-1}$ характеризує наявність з'єднань Fe-O, Fe-O₂. Смуга поглинання ($S = 16,8\%$) при хвильовому числі $\nu = 1047,35\text{ см}^{-1}$ характеризує наявність сполук Si-O₂, Si-O-Si [151, 152].

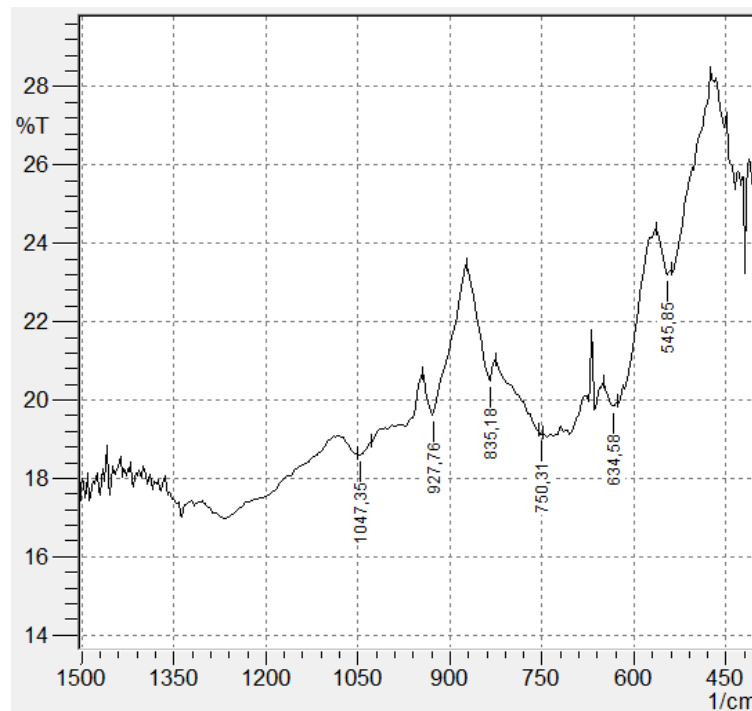


Рис. 4.1. Спектр наповнювача ПЗО у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 1350\text{ см}^{-1}$

Отже методом ІЧ-спектрального аналізу визначали хімічну активність часток ПЗО, тобто наявність активних груп на їх поверхні.

Надалі досліджували вплив вмісту ПЗО на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3) у КМ. Експериментально встановлено (рис. 4.2), що введення у епоксидний олігомер часток ПЗО за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до зростання адгезійної міцності при відриві КМ з 24,4 МПа (для епоксидної матриці) до 28,0 МПа (рис. 4.2, крива 1).

Надалі збільшення кількості добавки ($q = 20 \dots 60$ мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі приводить до зростання адгезійної міцності при відриві $\sigma_a = 30,0 \dots 36,5$ МПа, що свідчить про його активність відносно епоксидного олігомеру ЕД-20. При цьому максимум на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту часток ПЗО встановлено при введенні наповнювача за вмісту $q = 80$ мас.ч. Такі композити характеризуються адгезійною міцністю, яка становить $\sigma_a = 40,0$ МПа. Вважали, що підвищення адгезійної міцності при відриві пов'язано із донорно-акцепторною взаємодією атомів кисню оксидів металу з поверхнею основи.

При дослідженні впливу часток ПЗО на адгезійну міцність при зсуві спостерігали аналогічну залежність за вмісту часток кількістю $q = 10 \dots 40$ мас.ч. (рис. 4.2, крива 2), тобто при введенні у зв'язувач дисперсних часток спостерігали підвищення показників адгезійної міцності ($\tau = 9,2 \dots 9,4$ МПа). Введення часток ПЗО за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. призводить до зниження показників адгезійної міцності при зсуві $\tau = 9,2 \dots 9,0$ МПа. Отримані результати дослідження добре узгоджуються із працями [159-162] та свідчать про різний механізм, величину впливу нормальних і тангенційних (дотичних) напружень при руйнуванні адгезійного з'єднання.

Аналіз праць [159-162] свідчить, що при використанні композитів для захисних покриттів вагомим є значення залишкових напружень, поза як σ_3 характеризує довговічність розроблених матеріалів. При великих значеннях залишкових напружень можливе утворення тріщин у об'ємі матеріалу, що згодом, під впливом зовнішніх і внутрішніх фізико-хімічних процесів зумовлює руйнування полімеру (викришування, сколи, відшарування).

Експериментально встановлено, що при введенні часток ПЗО за вмісту $q = 10 \dots 40$ мас.ч. значення залишкових напружень змінюються не суттєво $\sigma_3 = 1,4 \dots 1,5$ МПа. Зростання залишкових напружень спостерігали при введенні ПЗО за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. Значення залишкових напружень матеріалів становить – $\sigma_3 = 2,0 \dots 3,2$ МПа.

Отже, при використанні розроблених адгезивів необхідно враховувати умови експлуатації розроблених матеріалів. При експлуатації матеріалів в умовах впливу нормальних (σ_a) і дотичних (τ) напружень актуальним є використання композицій, що містять у своєму складі $q = 40$ мас.ч. прокатної залізної окалини, позаяк адгезійна міцність таких матеріалів становить: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 30,0 \dots 32,0$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 9,3 \dots 9,4$ МПа.

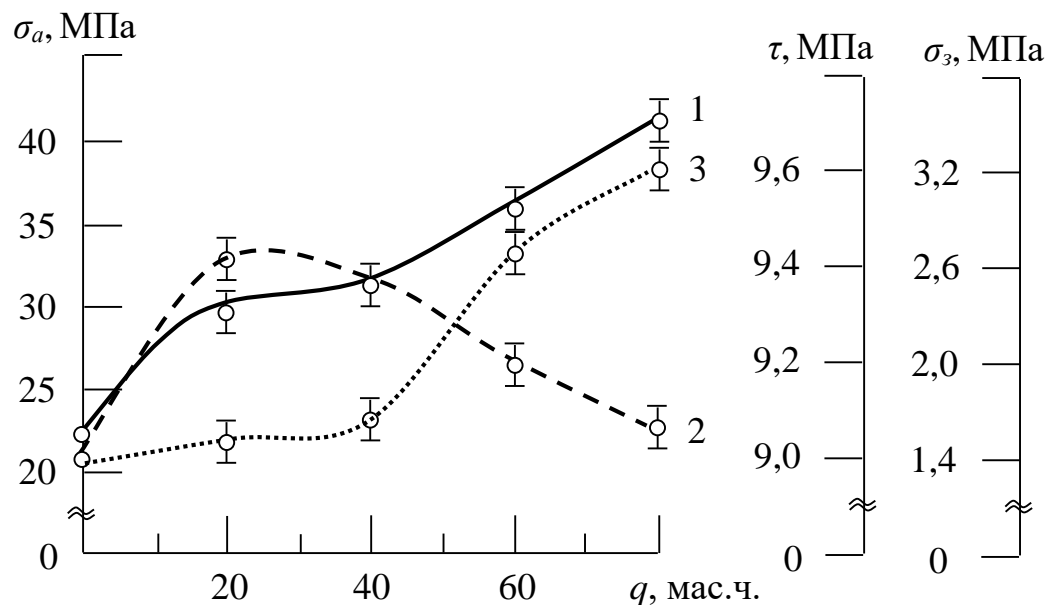


Рис. 4.2. Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту наповнювача ПЗО: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження

Водночас, при використанні полімерних матеріалів в умовах мінімального впливу дотичних напружень актуальним є використання

композицій із вмістом прокатної залізної окалини $q = 80$ мас.ч., позаяк значення адгезійної міцності при відриві становить $-\sigma_a = 40,0$ МПа.

У процесі експлуатації захисного покриття вагомим є не лише показники адгезійної міцності, а й фізико-механічні властивості. Тому надалі досліджували фізико-механічні властивості КМ, наповнених частками ПЗО. Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач наповнювача ПЗО за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ відносно матриці на $\Delta\sigma_{32} = 10\dots 12$ МПа (рис. 3, крива 1). Це опосередковано свідчить про взаємодію аміногруп твердника з атомами кисню оксидів металів внаслідок чого зростає густина просторової сітки полімеру, відповідно зростає механічна міцність матеріалу. При збільшенні вмісту часток ПЗО зростає і густина просторової сітки полімеру, а отже і ступінь зшивання полімеру. Підтвердженням наведених положень є зростання руйнівних напружень при згинанні з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 70$ МПа при введенні оптимального вмісту ($q = 20$ мас.ч.) часток ПЗО.

Подальше введення часток ПЗО за вмісту $q = 40\dots 80$ мас.ч. призводить до зниження руйнівних напружень при згинанні $\sigma_{32} = 60,0\dots 48,0$ МПа. Вважали, поясненням є зростання жорсткості полімерів за рахунок вповільнення сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланцюгів зумовленої зростанням густини полімеру до критичного значення.

Надалі аналізували залежність модуля пружності при згинанні від вмісту ПЗО (рис. 4.3, крива 2). Встановлено, що динаміка зростання модуля пружності аналогічна руйнівним напруженням при згинанні. Однак, максимальне значення модуля пружності $E = 4,2$ ГПа спостерігали при введенні ПЗО за вмісту $q = 80$ мас.ч.

Додатково аналізували ударну в'язкість епоксикомпозитів, наповнених ПЗО (рис. 4.3, крива 3). Введення у епоксидний зв'язувач наповнювача ПЗО за вмісту $q = 10$ мас.ч. не суттєво впливає на показники ударної в'язкості, позаяк їх значення становить $W = 7,3$ кДж/м², що є на рівні із значенням

ударної в'язкості епоксидної матриці. Експериментально встановлено, що при введенні ПЗО за вмісту $q = 20 \dots 60$ мас.ч. ударна в'язкість зростає відносно вихідної матриці ($W = 7,3$ кДж/м²) і становить $W = 7,5 \dots 8,9$ кДж/м². Максимум на кривій залежності ударної в'язкості від вмісту ПЗО (рис. 3, крива 3) встановлено при введенні часток за вмісту $q = 80$ мас.ч., що додатково узгоджується із результатами модуля пружності при згинанні і свідчить про достовірність отриманих результатів дослідження.

На завершальному етапі методом оптичної мікроскопії досліджували поверхню зламу епоксидної матриці і композитів, наповнених частками ПЗО (рис. 4).

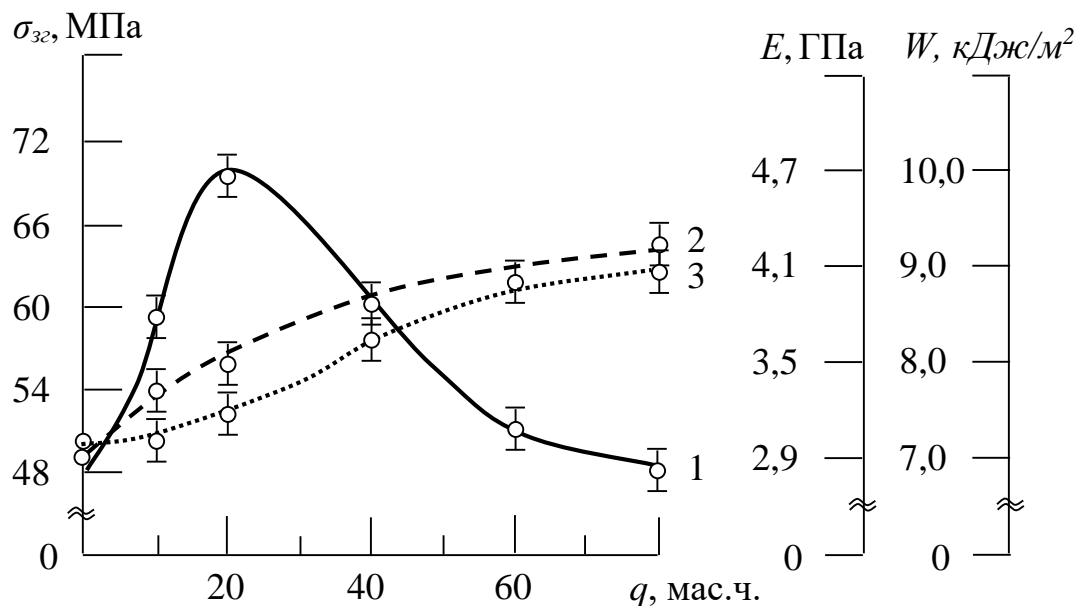


Рис. 4.3. Залежність руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}), модуля пружності при згинанні (E) і ударної в'язкості (W) КМ від вмісту наповнювача ПЗО: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W)

На основі аналізу фрактограм зламу епоксидної матриці (рис. 4.4, а) встановлено характер поверхні руйнування, що має розгалужені лінії сколювання з вираженими заглибленнями. Дані матеріали характеризують

напружений стан системи та опосередковано свідчать про можливі внутрішні фізико-хімічні процеси руйнування полімеру.

Аналіз поверхні зламу КМ із вмістом часток ПЗО у кількості $q = 10$ мас.ч. (рис. 4.4, б) дозволяє стверджувати, що при такому наповненні формуються матеріали із рівномірним розподілом часток за об'ємом, що зумовлює формування однорідної структури зламу.

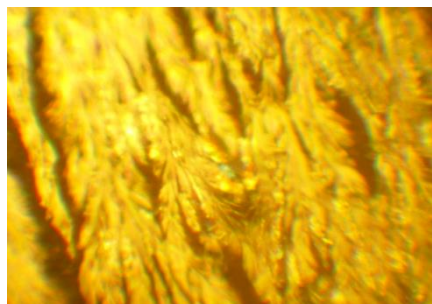
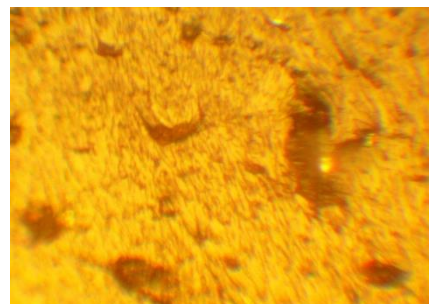
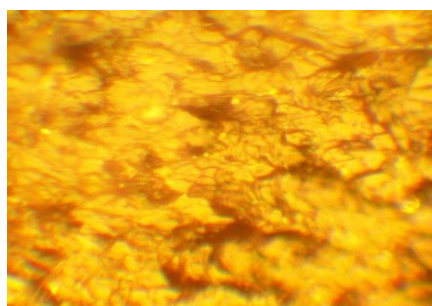
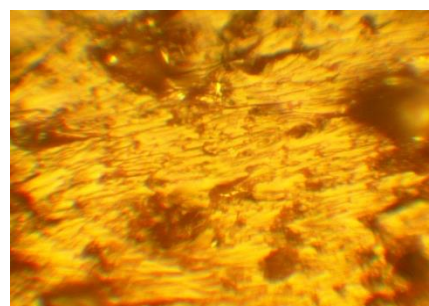
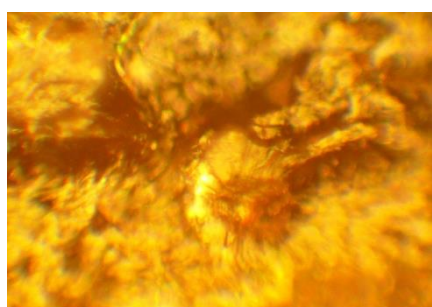
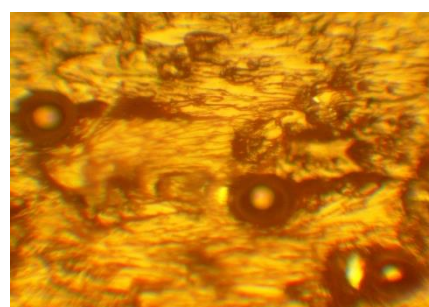
а) $\times 400$ б) $\times 400$ в) $\times 400$ г) $\times 400$ д) $\times 400$ е) $\times 400$

Рис. 4.4. Фрактограми зламу КМ, наповнених частками ПЗО: а) матриця; б) 10 мас.ч.; в) 20 мас.ч.; г) 40 мас.ч.; д) 60 мас.ч.; е) 80 мас.ч.

При дослідженні поверхні зламу КМ із вмістом часток ПЗО у кількості $q = 20 \dots 40$ мас.ч. (рис. 4.4, в) спостерігали подібну топологію. Це

свідчить про формування термодинамічно і кінетично врівноважених полімерних систем за вмісту $q = 10 \dots 40$ мас.ч. дисперсної складової. Дані положення добре узгоджуються із результатами фізико-механічних властивостей КМ (рис. 4.3).

Аналіз поверхні зламу КМ із вмістом $q = 60 \dots 80$ мас.ч. часток ПЗО дозволив виявити дефекти у вигляді широких магістральних тріщин розгалуженого характеру, а також повітряних включень. Поява даних дефектів пов'язана із зростанням в'язкості полімерної системи, що є сприятливою умовою для формування агломератів за рахунок неповного змочування часток ПЗО полімером. Відповідно, такі матеріали відзначаються хоча і високими показниками модуля пружності і ударної в'язкості, але й значним напруженим станом, що негативно впливає на покриття у процесі експлуатації [163].

4.2 Вплив вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідтитанової шихти на властивості епоксидних композитів

Одним з основних аспектів поліпшення працездатності обладнання транспорту є необхідність підвищення адгезійної міцності між епоксикомпозитом у вигляді адгезиву та поверхнею металу. Таким чином актуальним є дослідження впливу оптимального вмісту наповнювача ЗКТШ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3). Активну добавку вводили у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,025 \dots 5,000$ мас.ч.

Експериментально встановлено (рис. 4.5, крива 1), що адгезійна міцність матриці при наведених вище режимах зшивання становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення у епоксидний олігомер ЕД-20 часток ЗКТШ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. приводить до підвищення адгезійної міцності при відриві до $\sigma_a = 27,9$ МПа.

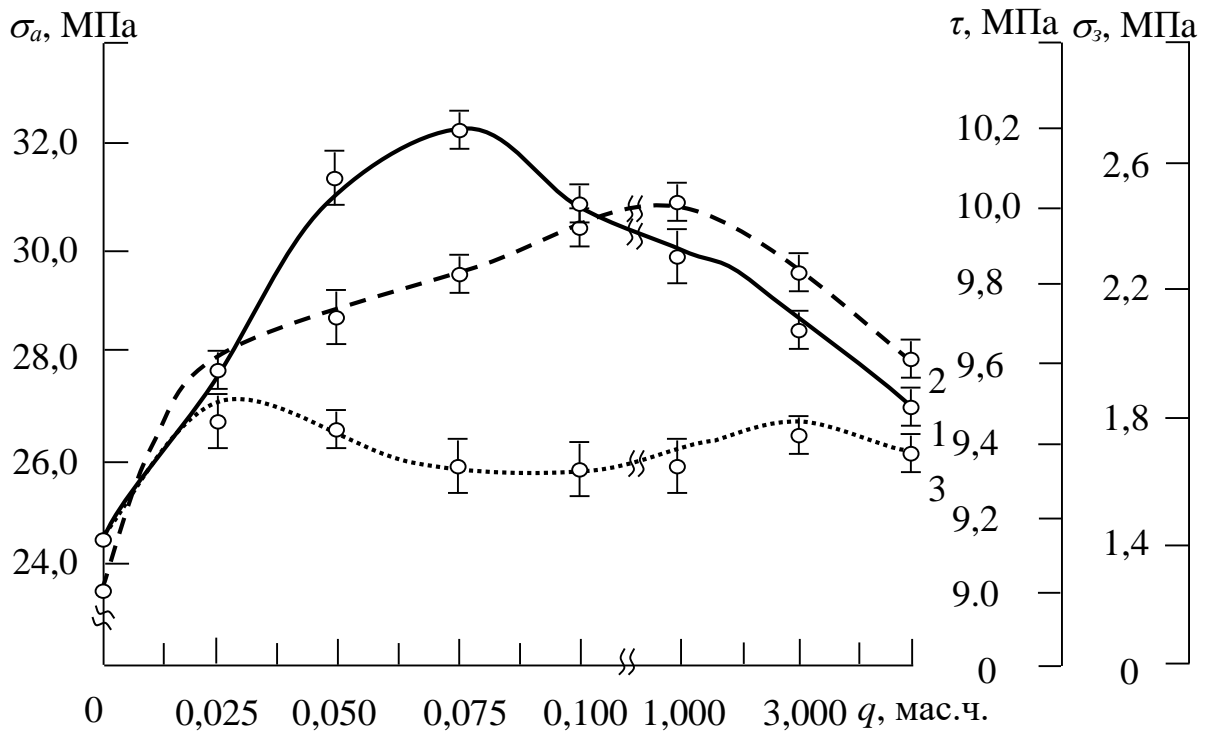


Рис. 4.5. Залежність адгезійної міцності та залишкових напружень епоксидної матриці від вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3).

Введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч. забезпечує максимальне підвищення адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 31,5 \dots 32,6$ МПа). Отримані результати свідчать про те, що частки ЗКТШ за рахунок значної хімічної та фізичної активності, високої питомої площі поверхні здатні до міжфазової взаємодії з макромолекулами та сегментами макроланцюгів епоксидного зв'язувача. Підтвердженням наведеного положення є мікросвітлина поверхні руйнування наповненого ЗКТШ епоксидного адгезиву (рис. 4.6, б-г). Розроблені адгезиви характеризуються переважно когезійним характером руйнування поверхні з'єднання. Утворений адгезійний зв'язок із основою у цьому випадку є наближеним до міцності самого епоксикомпозиту. При цьому отримані значення залишкових напружень, що становлять – $\sigma_3 = 1,5 \dots 1,6$ МПа,

свідчать про кінетично врівноважену полімерну систему, а, отже, можливість довготривалої експлуатації таких полімерних адгезивів.

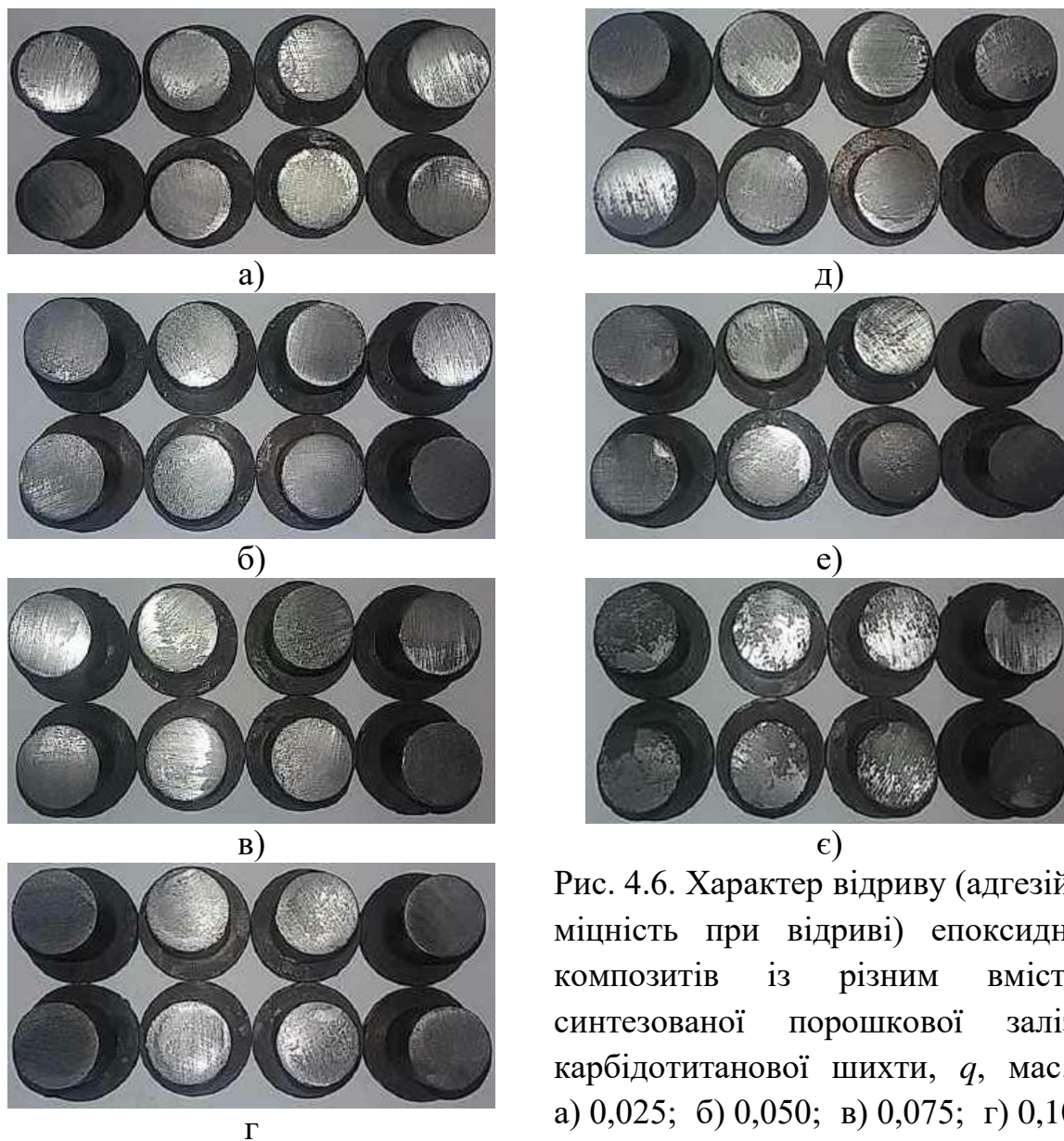


Рис. 4.6. Характер відриву (адгезійна міцність при відриві) епоксидних композитів із різним вмістом синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, q , мас.ч.: а) 0,025; б) 0,050; в) 0,075; г) 0,100; д) 1,000; е) 3,000; є) 5,000.

Введення ЗКТШ за вмісту $q = 1,000 \dots 5,000$ мас.ч. забезпечує формування невірноваженої полімерної системи підтвердженням чого є збільшення залишкових напружень ($\sigma_z = 1,7 \dots 1,8$ МПа) (рис. 4.5, крива 3), а також отримані світлин руйнування адгезійного з'єднання. Показано (рис. 4.6, д-є), що руйнування таких адгезивів є змішаним, де більша частина поверхні руйнування з'єднання із адгезійним характером. Адгезійна

міцність таких композитів становить – $\sigma_a = 25,5 \dots 29,0$ МПа, що пов'язано із агломеруванням наповнювача у зв'язувачі.

Аналіз залежності адгезійної міцності при зсуві від вмісту ЗКТШ дозволив виявити подібну залежність (рис. 4.5, крива 2). Тобто, введення добавки за вмісту $q = 0,025 \dots 0,075$ мас.ч. забезпечує монотонне підвищення адгезійної міцності при зсуві з $\tau = 9,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\tau = 9,8$ МПа (наповненої частками ЗКТШ). У даному випадку переважає змішаний характер руйнування адгезійного з'єднання (рис. 4.7, а-в). Враховуючи монотонне підвищення адгезійної міцності при зсуві і якісну оцінку характеру руйнування можна стверджувати, що все ж таки переважає когезійний відрив. Введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,100 \dots 1,000$ мас.ч. забезпечує максимальне підвищення адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 9,9 \dots 10,0$ МПа). Відсутність чітко виражених сріблястих ділянок поверхні основи дозволяє констатувати про чисто когезійний характер руйнування адгезійного з'єднання (рис. 4.7, г, д).

Показано (рис. 4.5, крива 2), що введення понад $q = 1,000$ мас.ч. ЗКТШ, призводить до зменшення адгезійної міцності при зсуві, що вказує на присутність агломератів у об'ємі полімеру, та забезпечує формування неоднорідних структур із підвищеними показниками залишкових напружень. Такі епоксикомпозити (рис. 4.7, е, є) характеризуються змішаним відривом, де більша частина поверхні руйнування приймає адгезійний характер, що вказує на незначну кількість зв'язків полімеру із металевою основою.



а)



д)



Рис. 4.7. Характер відриву (адгезійна міцність при зсуві) епоксидних композитів із різним вмістом синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, q , мас.ч.: а) 0,025; б) 0,050; в) 0,075; г) 0,100; д) 1,000; е) 3,000; є) 5,000.

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксикомпозитів у різних діапазонах температур, при яких можна експлуатувати розроблені матеріали: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К, $\Delta T = 303 \dots 473$ К (рис. 4.8). Результати дослідження ТКЛР розроблених композитів наведені у табл. 4.1.

Встановлено, що у діапазоні температурних випробувань $\Delta T = 303 \dots 323$ К ТКЛР епоксидної матриці становить $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Введення наповнювача ЗКТШ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. забезпечує зменшення ТКЛР епоксикомпозиту у 2,1 рази ($\alpha = 2,99 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Це свідчить про активний вплив наповнювача на перебіг процесу релаксації, що відбуваються при зростанні температури. Вважали, що суттєве зменшення ТКЛР пов'язано із підвищенням внутрішньої енергії, а, отже, і підвищення

теплого руху та перерозподілу його в об'ємі композиту. Введення добавки за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує подальше зменшення ТКЛР до $\alpha = 1,74 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що у 3,6 разів є меншим від значення ТКЛР матриці.

Вважали, що збільшення кількості добавки забезпечує обмеження рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга композитного матеріалу. Таким чином, частки ЗКТШ, з одного боку, приводять до збільшення жорсткості сегментів та основного ланцюга, за рахунок присутності карбіду титану TiC (20%) і карбіду заліза Fe_3C (5%) утворених після високовольтного електророзрядного синтезу. З іншого боку – частки ЗКТШ служать центрами утворення додаткової просторової сітки полімеру за рахунок взаємодії з гідроксильними, карбонільними та епоксидними групами епоксидного зв'язувача при зшиванні КМ. Це у свою чергу створює умови перерозподілу внутрішньої енергії внаслідок обмеження гнучкості та зміни характеру упаковки макромолекул.

Введення ЗКТШ понад $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує підвищення ТКЛР (табл. 4.1). Слід зауважити, що хоча ТКЛР за такого вмісту ($q = 0,075 \dots 0,050$ мас.ч.) підвищується, його значення в 1,5...2,2 разів є меншим за значення ТКЛР матриці.

Додатково розглянемо термічний коефіцієнт лінійного розширення розроблених композитів у тепловій ділянці ($\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$), що співпадає з температурою склування полімерних матеріалів (рис. 4.8, а, б, табл. 4.1).

У діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$ найменший ТКЛР ($\alpha = 2,62 \times 10^{-5} \text{ K}$) характерний також для КМ, наповнених мікродобавкою за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. При порівнянні значення ТКЛР у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ і у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$ можна зробити висновок, що значення досліджуваної величини, яке співпадає із областю високоеластичної лінійної деформації з підвищенням температури змінюються не суттєво (табл. 4.1). Додатково, показано (табл. 4.1), що значення температури склування (T_c) збільшується лінійно при введенні ЗКТШ. Такі процеси характерні при зменшенні гнучкості і рухливості

основного ланцюга, макромолекул, сегментів епоксидного зв'язувача, а, отже, і швидкості переходу із не рівноважного стану в рівноважний. Тобто, чим менша гнучкість і рухливість ланцюга і його складових, тим більша величина потенційного бар'єру його обертання і, як наслідок, вища температура склування. Це у свою чергу дозволяє зменшити залишкові напруження (рис. 4.5, крива 3) у розробленому матеріалі і попередити відшарування захисного покриття у процесі експлуатації.

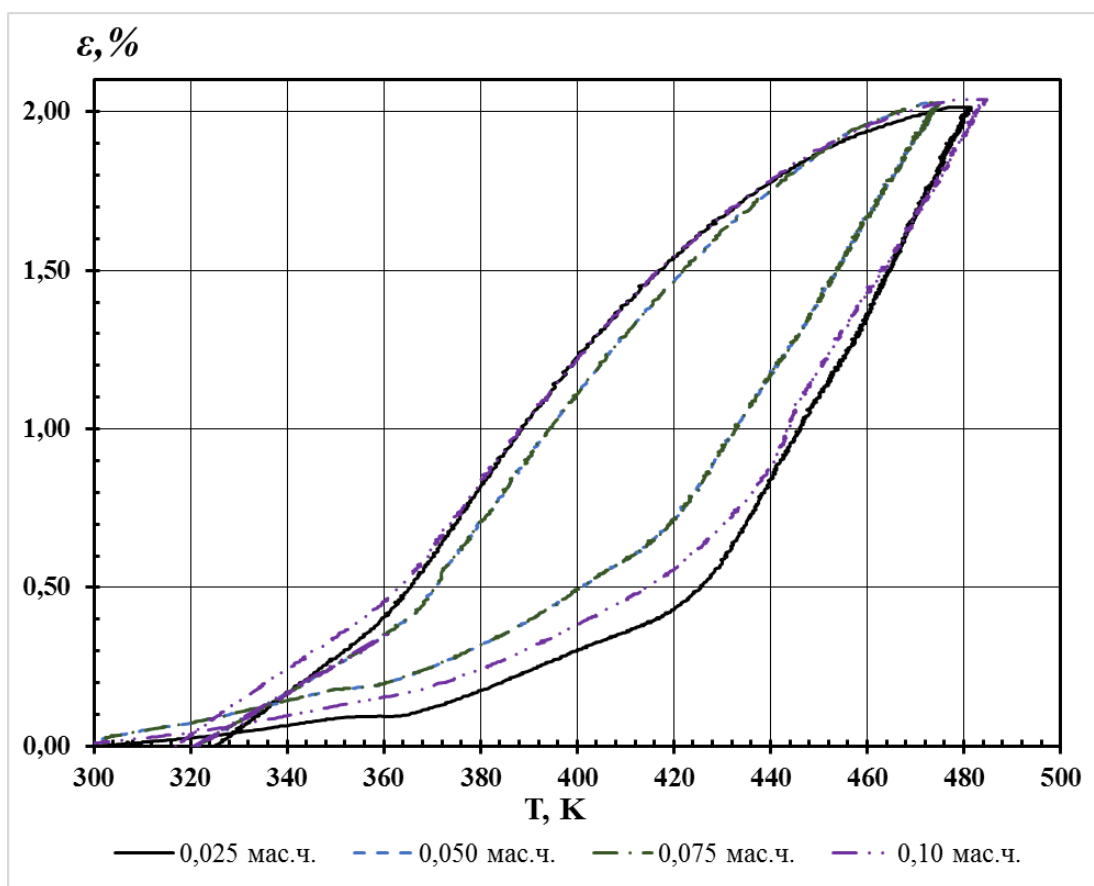


Рис. 4.8, а. Дилатометричні криві композитного матеріалу із різним вмістом мікродисперсної синтезованої порошкової залізо-карбідтитанової шихти

Стосовно діапазону температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К – спостерігали різке підвищення ТКЛР (порівняно з попередніми діапазонами температур) у 1,5...1,9 разів. Збільшення лінійної деформації пов'язано з перебуванням епоксикомпозитного матеріалу поблизу температури текучості, тобто у

в'язкотекучому стані. При цьому у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К найменший ТКЛР ($\alpha = 5,17 \times 10^{-5}$ К) характерний для КМ із вмістом мікродобавки $q = 0,050$ мас.ч., що додатково підтверджує наведені раніше припущення – обмеження рухливості сегментів та основного ланцюга епоксикомпозиту за рахунок оптимального вмісту добавки.

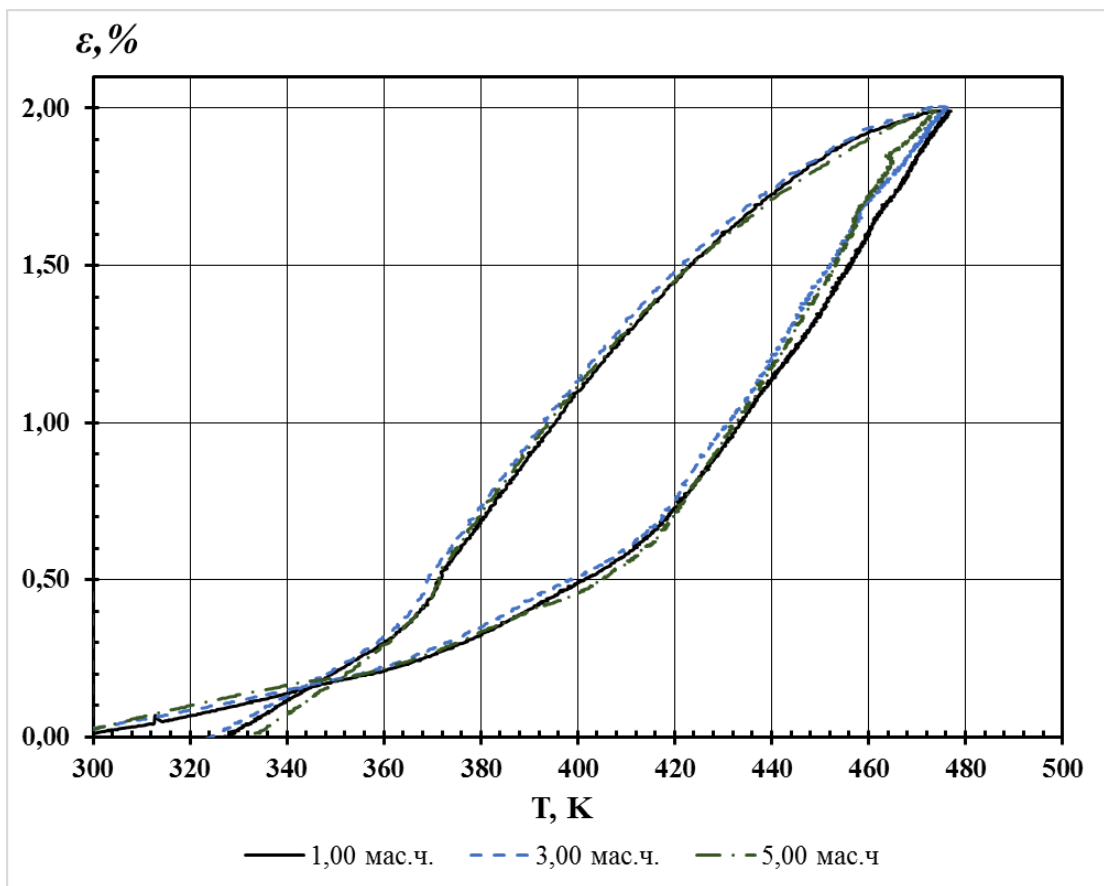


Рис. 4.8, б. Дилатометричні криві композитного матеріалу із різним вмістом мікродисперсної синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти

Водночас встановлено, що значення ТКЛР в діапазоні підвищених температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К несуттєво відрізняється для композитів із різним вмістом наповнювача ($\Delta\alpha = \pm 0,05 \dots 0,08 \times 10^{-4}$ К), що вказує про рівномірний перебіг фізико-хімічних процесів у КМ при зростанні температури.

Таблиця 4.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення композитних матеріалів із частками синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти

№	Вміст мікродобавки, q , мас.ч.	Температура склування, T_c , К	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, К ⁻¹			
			Температурні діапазони дослідження, ΔT , К			
			303...323	303...373	303...423	303...473
1	Епоксидна матриця	327,0	6,3	6,8	9,9	$1,90 \times 10^{-4}$
2	0,025	331,3	2,99	3,40	8,22	$1,07 \times 10^{-4}$
3	0,050	337,2	1,74	2,62	5,17	$1,02 \times 10^{-4}$
4	0,075	337,2	2,62	2,85	5,32	$1,09 \times 10^{-4}$
5	0,100	336,2	2,80	2,86	5,29	$1,10 \times 10^{-4}$
6	1,000	342,0	2,52	2,81	5,30	$1,13 \times 10^{-4}$
7	3,000	343,5	3,54	4,03	5,60	$1,11 \times 10^{-4}$
8	5,000	346,2	4,13	4,46	5,90	$1,12 \times 10^{-4}$

Особливої уваги заслуговують результати дослідження усадки розроблених епоксидних композитів, що дає можливість використовувати їх як покриття для захисту довговимірних поверхонь технологічного устаткування складного профілю. Таким чином отримане значення усадки вихідної матриці (при дослідженні у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К) становить $\delta = 0,025$ % (рис. 4.9). Введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,025 \dots 5,000$ мас.ч. забезпечує зменшення усадки КМ до $\delta = 0,016$ %. Тобто, введення у епоксидний зв'язувач навіть максимального вмісту ЗКТШ ($q = 5,000$ мас.ч.) забезпечує седиментаційну стійкість композицій, а, отже, і забезпечувати технологічність при нанесенні покриттів на довговимірні поверхні складного профілю.

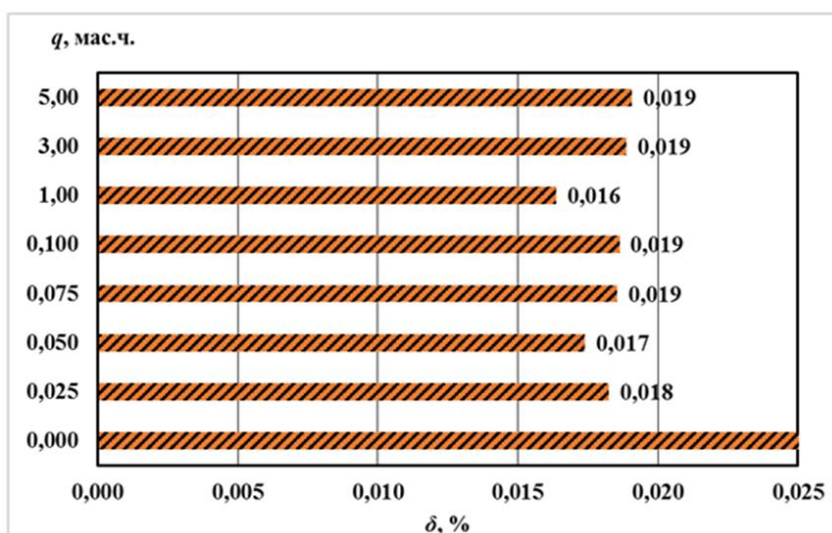


Рис. 4.9. Залежність усадки (δ , %) епоксидної матриці від вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти (q , мас.ч.)

4.3 Дослідження особливостей зародження і поширення тріщин при навантаженні ударного характеру композитних матеріалів наповнених частками синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти

Встановлено, що значення ударної в'язкості епоксидної матриці становить $W = 0,7$ Дж/см² (рис. 4.10, крива 1), що узгоджується із результатами досліджень [164-166]. Введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. приводить до максимального підвищення характеристики у 1,7 рази ($W = 1,2$ Дж/см²). Вважали, що за такого вмісту відбувається взаємодія активних гідроксильних ОН і вуглецевих С-С груп, на поверхні часток наповнювача з макромолекулами та сегментами епоксидного олігомера, забезпечуючи при цьому рівномірні відстані між вузлами структурування. Впорядкованість добавки у об'ємі полімеру сприяє інтенсифікації процесу зшивання та забезпечує підвищення механічних характеристик [167-169] композиту. Відповідно, збільшується енергія, яка затрачається на руйнування композиту при ударі з $E = 0,90$ Дж до $E = 1,93$ Дж. Подальше введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти ($q = 0,050 \dots 5,000$ мас.ч.) забезпечує незначне зниження ударної в'язкості, що становить – $W = 0,9 \dots 1,1$ Дж/см². Отримані

значення ударної в'язкості є вищими у 1,2...1,5 рази порівняно із епоксидною матрицею, що вказує на міжфазову взаємодію компонентів при полімеризації. При цьому зниження ударної в'язкості із збільшенням вмісту активної добавки пов'язано із нерівномірністю розподілу часток за об'ємом за рахунок перенасичення композицій частками наповнювача та зниження синдиментаційної стійкості.

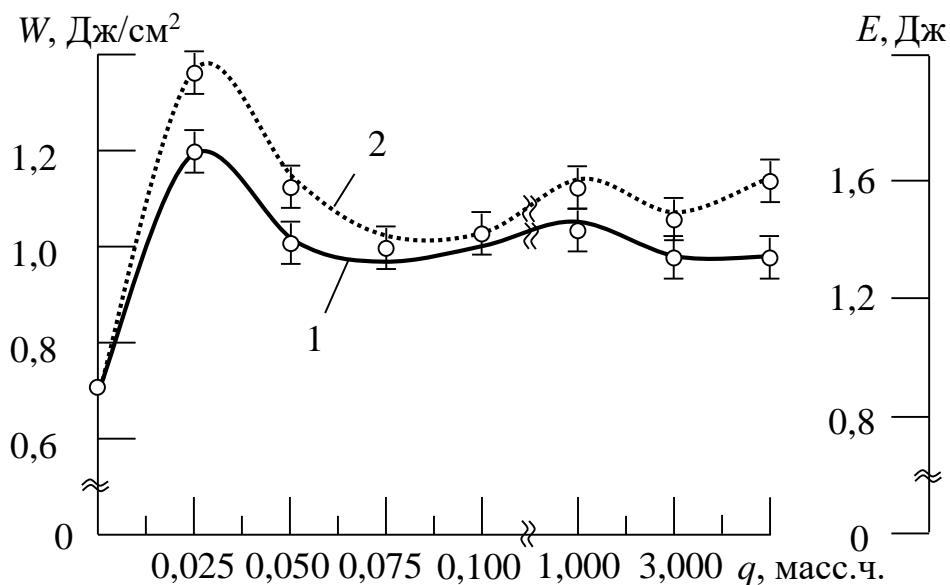


Рис. 4.10. Залежність ударної в'язкості (W) і енергії (E), затраченої на руйнування композитних матеріалів, від вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти: 1 – ударна в'язкість; 2 – енергія, затрачена на руйнування композитних матеріалів

Враховуючи, що механізм руйнування епоксидних композитів при навантаженнях ударного характеру пов'язаний з процесом зародження та поширення мікротріщин [150, 164-166, 170-172], актуальним є дослідження даних характеристик при зміні навантаження (P) у часі та аналіз залежності деформації КМ (Δl) від навантаження (P) (табл. 4.2, рис. 4.11, 4.12). Авторами праць [164-170] показано, що поширення тріщин у полімерних матеріал діляться на три дискретні етапи: зростання тріщини, стабільне поширення тріщини, швидкого і нестійкого зростання тріщини, де наповнювач впливає на траєкторію проходження тріщин у об'ємі полімеру.

Таблиця 4.2

Характеристика параметрів P , τ , l при руйнуванні епоксикомпозитних матеріалів, наповнених синтезованою порошковою залізо-карбідотитановою шихтою

Вміст суміші дискретних органічних волокон, q , мас.ч.	Максимальне навантаження руйнування, P , кН	Час поширення тріщини, τ , мс	Значення критичної деформації, l , мм
0,025	3,2	0,25	1,15
0,050	0,7	0,12	0,75
0,075	2,2	0,16	0,90
0,100	1,8	0,15	0,80
1,000	2,2	0,17	0,95
3,000	-	-	-
5,000	1,7	0,12	0,75

При цьому у роботі притримувались раніше висвітлених положень і розглянутого механізму руйнування епоксикомпозитних матеріалів [164-167], а саме: зародження тріщини, її поширення та безпосередньо руйнування матеріалів. Слід зауважити, що саме етап поширення тріщини (тобто час поширення тріщин), можна співставити із релаксаційними процесами зшитих полімерів, що у свою чергу дозволить спрямовано керувати процесами структуроутворення наповнених полімерних систем.

Отже, встановлено, що максимальне навантаження, що призводить до руйнування композитного матеріалу становить – $P = 3,2$ кН (для КМ із вмістом ЗКТШ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч.). Для таких матеріалів характерне розгалуження у об'ємі полімеру мікротріщин із чітко вираженими прямими лініями сколювання, що поширюються у різних напрямках (рис. 4, а). Це вказує про створення частками ЗКТШ бар'єрів для поширення тріщин, що

забезпечує часткове огинання траєкторії поширення тріщини, та як наслідок збільшення часу поширення тріщини.

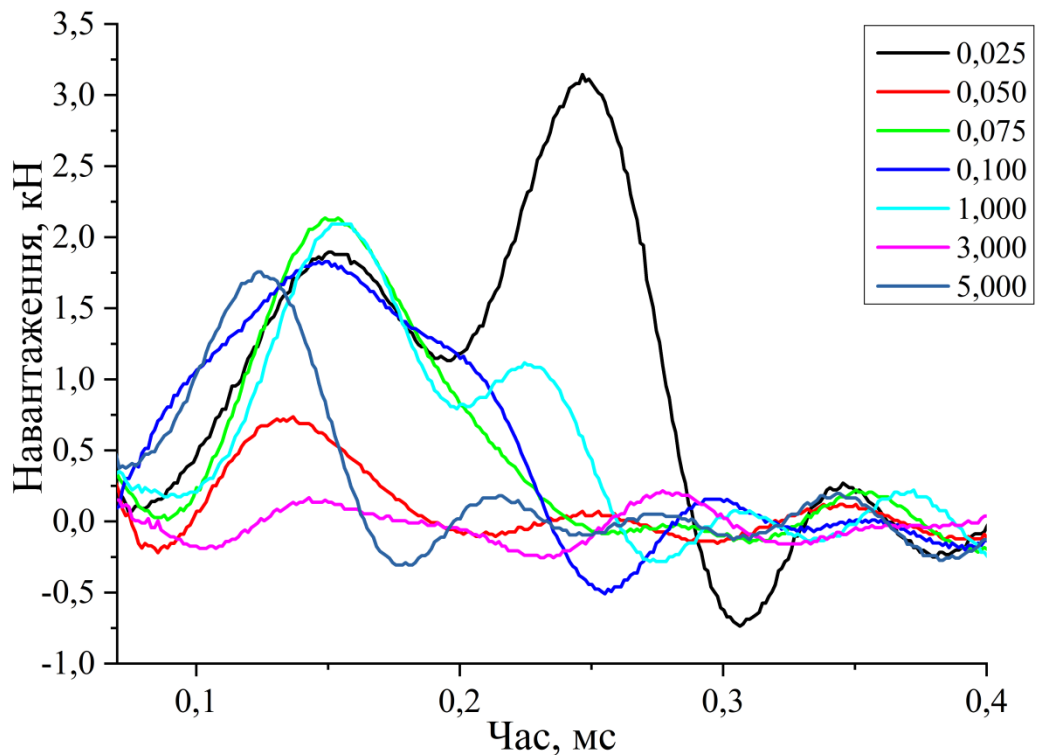


Рис. 4.11. Залежність швидкості поширення тріщини від навантаження композитних матеріалів з різним вмістом часток синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, q , мас.ч.: 1 – 0,025; 2 – 0,050; 3 – 0,075; 4 – 0,100; 5 – 1,000; 6 – 3,000, 7 – 5,000

Таким чином значну увагу при кількісному аналізі необхідно звернути на час поширення тріщини до моменту руйнування. Для композитів наповнених синтезованою порошковою залізо-карбідотитановою шихтою за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. час поширення тріщини становить максимальне значення – $\tau = 0,25$ мс (серед досліджуваних матеріалів).

При цьому слід зауважити, що стадія зародження тріщини (рис. 4.11) за часовими параметрами (ділянки де помітна пульсація) співпадає із так званою β -релаксацією в полімерах, тобто це рух окремих бічних функціональних груп. А характерний час до початку руйнування (час розповсюдження тріщини) співпадає за порядком величини з α -релаксацією. Тобто, це основний релаксаційний процес, збудження молекулярних рухів

окремих сегментів полімерної сітки та основного ланцюга. Збільшення часу α -релаксації з $\tau = 0,10$ мс [164-167] до $\tau = 0,25$ мс (рис. 4.11, табл. 4.2) забезпечує збільшення рухливості і гнучкості макромолекул епоксидної смоли, що приводить у свою чергу до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру, та забезпечує збільшення ударної в'язкості з $W = 0,70$ Дж/см² до $W = 1,2$ Дж/см² (що у 2,0 рази перевищує значення матриці).

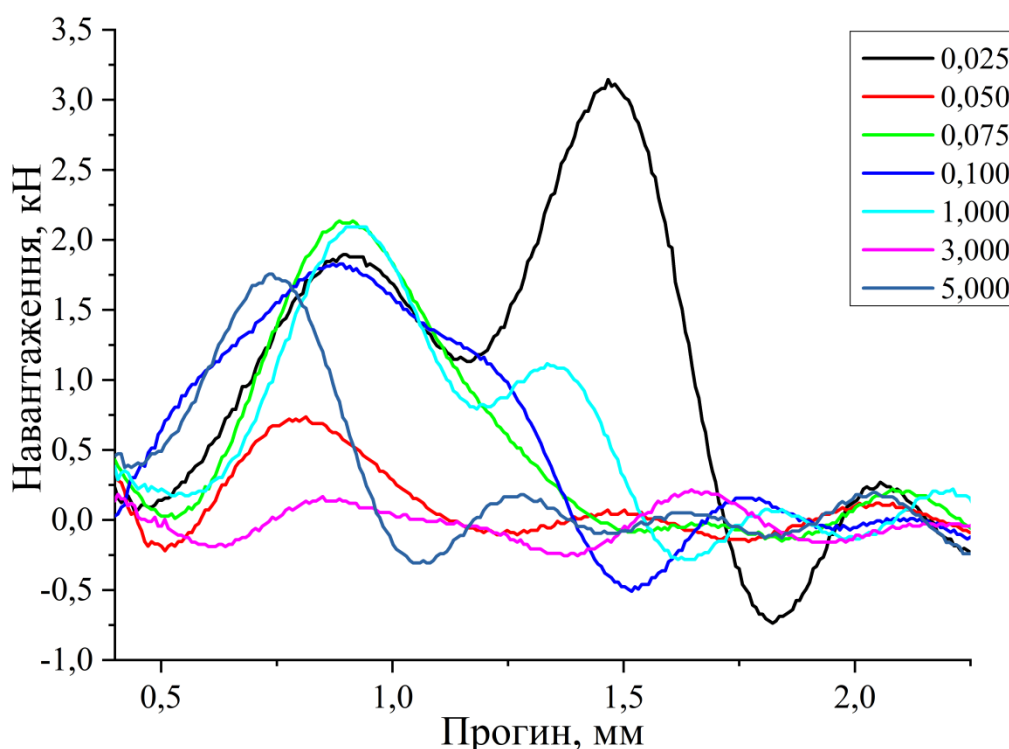


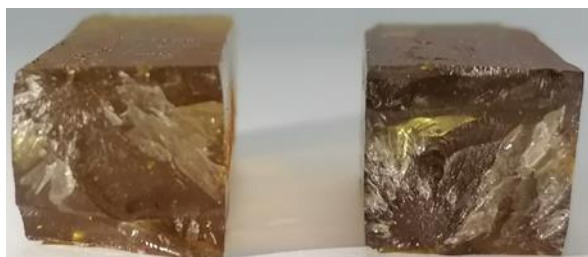
Рис. 4.12. Залежність прогину від навантаження композитних матеріалів з різним вмістом часток синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, q , мас.ч.: 1 – 0,025; 2 – 0,050; 3 – 0,075; 4 – 0,100; 5 – 1,000; 6 – 3,000, 7 – 5,000

Водночас максимально підвищується значення критичної деформації – $l = 1,15$ мм (при вмісті ЗКТШ – $q = 0,25$ мас.ч) що свідчить про досить пружні властивості епоксидних композитів за рахунок здатності макромолекул деформуватися в результаті дії циклічних навантажень. Збільшення вмісту ЗКТШ до $q = 0,050 \dots 5,000$ мас.ч. призводить до нелінійного зменшення максимального значення навантаження у момент руйнування КМ до

$P = 2,2...0,7$ кН і відповідно час поширення тріщини знижується до $\tau = 0,17...0,12$ мс (табл. 4.2), що пов'язано із утворенням значної кількості мікротріщин, що переходять у магістральних тріщини (рис. 4.13, б-є) в об'ємі полімеру. Отже, представлений аналіз макроруйнування епоксидних композитів (рис. 4.13), наповнених частками синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти дозволяє констатувати, що для розроблених матеріалів необхідно розглядати теорію крихкого руйнування яка має перехідний характер. Вважали, що при крихкому руйнуванні у вершині тріщини відбувається послідовний розрив хімічних зв'язків, які супроводжуються витратою енергії на подолання потенційних бар'єрів. При цьому час релаксації (рис. 4.11, крива 2, 6, 7) при крихкому руйнуванні є мінімальним, що узгоджується із результатами експериментальних досліджень. Для в'язкого руйнування характерне збільшення часу релаксації (рис. 4.11, крива 1, 3, 4, 5), що створює умови збільшення гнучкості макромолекул полімеру та приводить до зменшення крихкості, а отже і збільшення ударної в'язкості.



а)



б)



в)

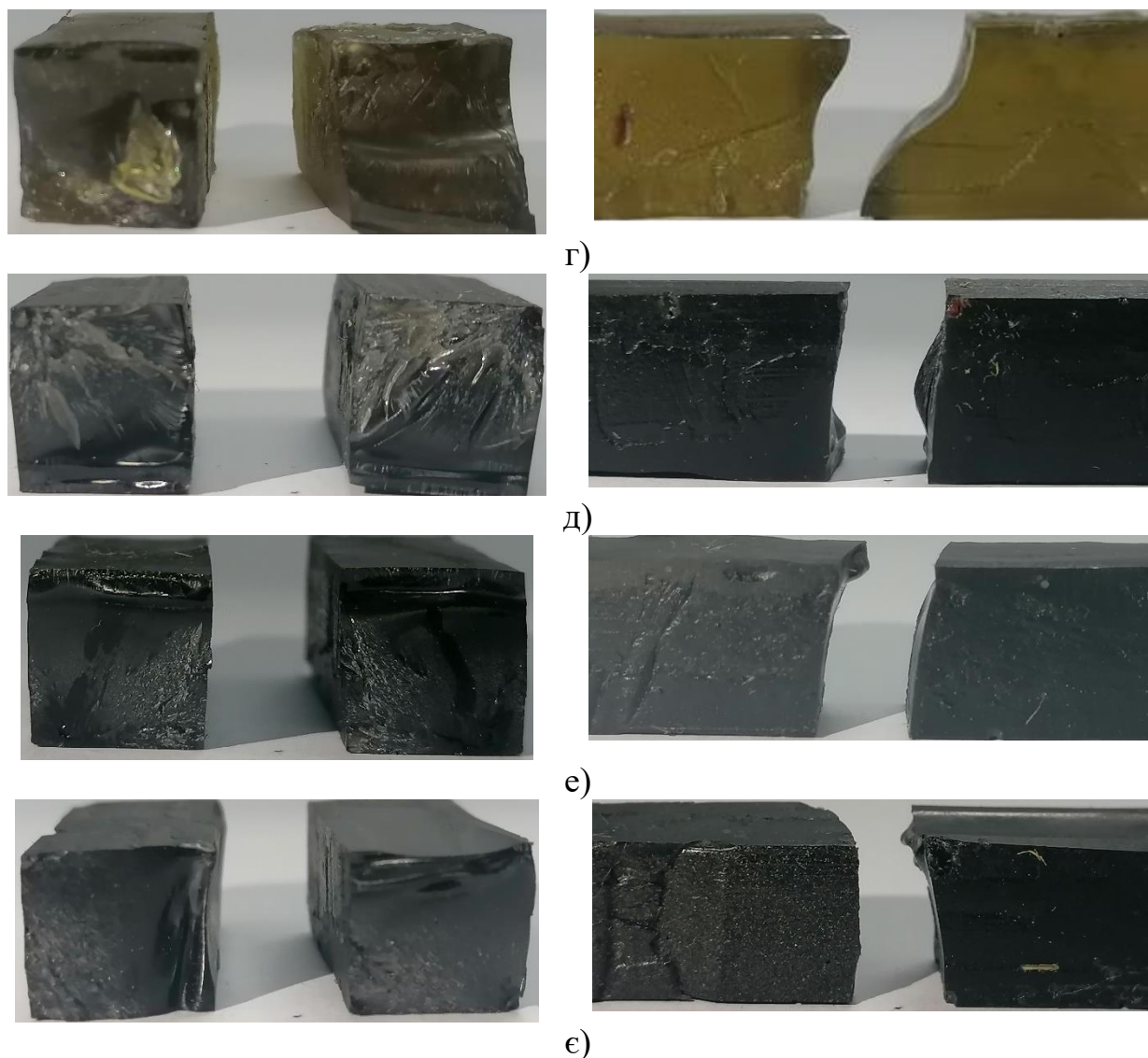


Рис. 4.13. Вид макроруйнування епоксидних композитів, наповнених частками синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, q , мас.ч.: а) 0,025; б) 0,050; в) 0,075; г) 0,100; д) 1,000; е) 3,000; є) 5,000

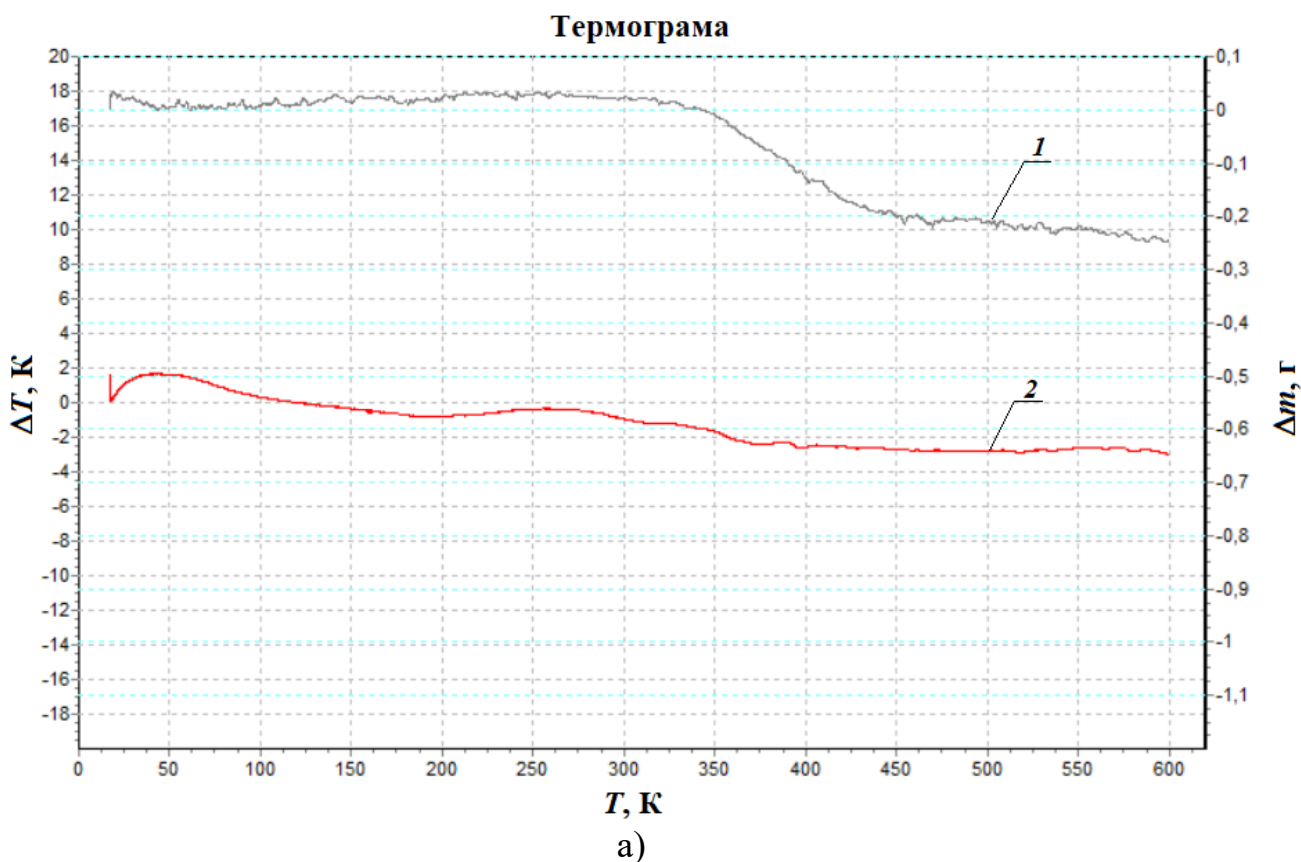
4.4 Аналіз структурних перетворень епоксидних композитів в умовах впливу підвищених температур

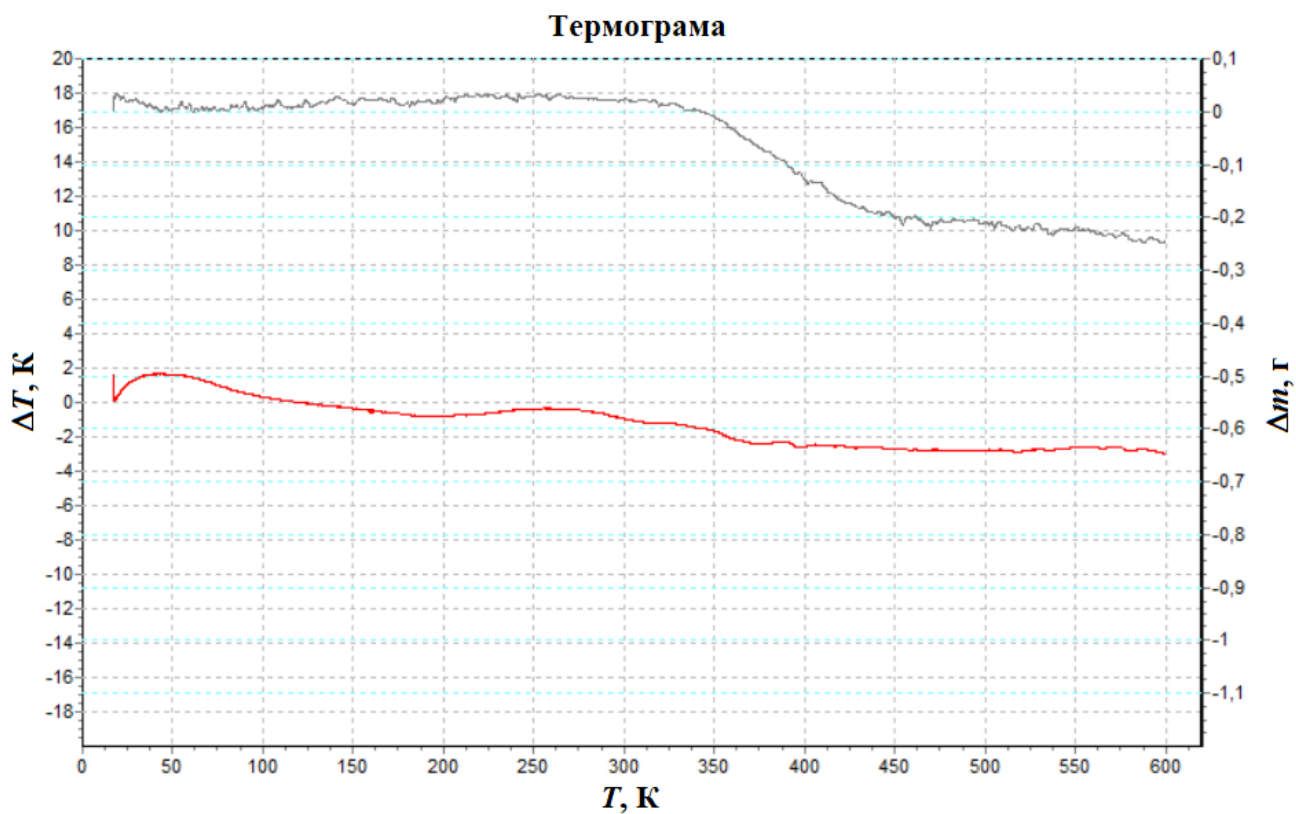
Одним з основних аспектів надійності транспорту є робота їх механізмів та систем у різних температурних діапазонах. Таким чином у роботі проведено дослідження поведінки розроблених композитних матеріалів при високих температурах методом термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу (рис. 4.14, а-в). Для

дослідження повного процесу розкладу зв'язків у полімері обрано швидкість підняття температури 5 К/хв. Вміст модифікованого наповнювача змінювали у межах $q = 0,025 \dots 5,000$ мас.ч. Термограми у роботі наведено для композитних матеріалів з низькими показниками термостійкості ($q = 0,025$ мас.ч.) і максимальними ($q = 0,100 \dots 3,000$ мас.ч.).

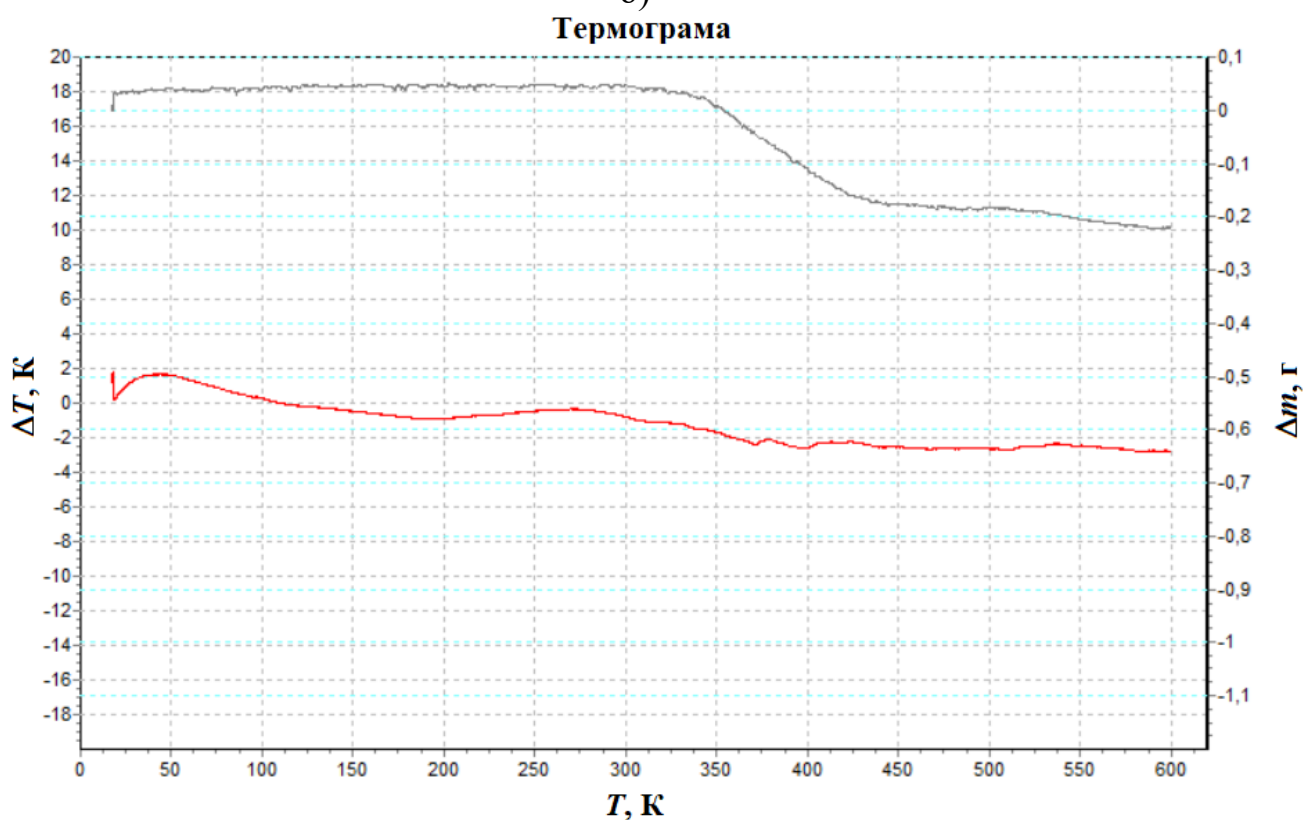
Методом термогравіметричного аналізу полімерної матриці (табл. 4.3) встановлено відсутність втрати маси у температурній області $\Delta T = 303 \dots 583$ К (табл. 4.3) відносно еталону (Al_2O_3). Введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за вмісту $q = 0,025 \dots 0,075$ мас.ч. не впливає на значення початкової температури втрати маси (T_0) (рис. 4.14, а, табл. 4.3).

Максимальне зміщення початкової температури втрати маси на 29 К ($T_0 = 612$ К) в область високих температур спостерігали для КМ із вмістом ЗКТШ $q = 0,100$ мас.ч. (рис. 4.14, б, табл. 4.3).





б)



в)

Рис. 4.14. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу для КМ із вмістом ЗКТШ: а) 0,025 мас.ч.; б) 0,100 мас.ч.; в) 3,000 мас.ч.

Це дозволяє стверджувати про формування впорядкованої структури полімеру, що забезпечує збільшення числа міжланцюгових контактів, підвищення жорсткості полімерних ланцюгів, що забезпечує додаткове його армування. При цьому підвищується енергія розриву хімічних зв'язків та термічна стійкість полімеру.

Показано, що у діапазоні інтенсивної деструкції (при якій відбувається руйнування максимальної кількості зв'язків) композитний матеріал наповнений частками ЗКТШ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. характеризується мінімальним кроком зростання температури при фіксованому значенні втрати маси $T_{5...20} \% K$. Дані положення додатково підтверджуються отриманими значеннями відносної втрати маси.

Таблиця 4.3

Термостійкість КМ, наповнених частками дисперсної синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти

Вміст модифікованого наповнювача ЗКТШ, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Епоксидна матриця	587,9	616,0	625,0	641,0	723,0	80,7
0,025	510,4	617,0	633,3	646,6	752,4	86,0
0,050	543,1	604,5	624,6	640,1	754,6	81,7
0,075	588,5	616,0	629,2	641,7	754,6	70,3
0,100	612,6	618,3	628,9	638,8	792,4	65,3
1,000	513,0	620,4	631,1	642,9	752,8	67,3
3,000	511,0	620,7	634,1	640,6	774,2	68,7
5,000	553,6	605,4	624,2	637,0	777,9	84,3

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Найменшим значенням відносної втрати маси, що становить – $\varepsilon_m = 65,3 \%$, характеризуються КМ зі вмістом часток ЗКТШ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (табл. 4.3), що характерно для матеріалів здатних чинити опір впливу температурному фактору, за рахунок виникнення численних зв'язків між компонентами полімеру та перерозподілу теплової енергії в об'ємі полімеру.

Закінчення процесу термічної деструкції для наповнених полімерів спостерігали у діапазоні $T_k = 752,4 \dots 792,4$ К. При цьому слід зауважити, що хоча при T_k використання розроблених полімерних матеріалів не є доцільним, проте отримані значення кінцевої температури втрати маси показують кореляційну залежність зміни термостійкості наповнених полімерів. Тобто, максимальна температура втрати маси характерна для КМ наповнених ЗКТШ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (табл. 4.3), що свідчить про стійкість фізико-хімічних зв'язків до впливу температури.

Стосовно результатів диференціально-термічного (ДТА) аналізу. Виявлено характерний екстремум при початковому підвищенні температури ($T_k = 293 \dots 298$ К) для всіх наповнених композитних матеріалів (рис. 4.14, крива 2), що пов'язано із видаленням вологи з об'єму полімеру [173-175].

У попередніх працях [173, 174] показано, що початкова температура екзофекту (T_n) безпосередньо впливає на експлуатаційні характеристики розроблених полімерних матеріалів, позаяк характеризує рухливість та деформацію макроланцюгів і сегментів епоксидного зв'язувача.

Слід зазначити, що температурний інтервал початкової температури екзофектів при введенні добавки за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч. змінюється не суттєво відносно матриці ($\Delta T_n = 12$ К). Тоді, як введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,075 \dots 0,100$ мас.ч. забезпечує підвищення T_n у 2 рази (21...25 К). Найбільшим значенням (T_n) характеризується композитний матеріал із вмістом часток ЗКТШ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Температурні інтервали екзоефектів композитів, наповнених частками дисперсної синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти згідно ДТА аналізу

Вміст модифікованого наповнювача ЗКТШ q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоефектів				Максимальне значення піка екзоефекту, T_{max} , К
	T_n , К	T_k' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Епоксидна матриця	460,0	659,0	472,0	3,05	518,0
0,025	472,0	653,3	181,3	1,97	539,1
0,050	472,9	657,7	184,8	1,54	543,8
0,075	481,7	673,5	211,8	2,12	539,6
0,100	485,4	670,4	205,0	2,25	547,4
1,000	483,3	658,9	195,6	2,33	541,0
3,000	482,4	644,4	178,0	1,99	547,3
5,000	481,0	664,0	183,0	2,37	554,1

Примітка: T_n – початкова температура екзоефекту; T_k' – кінцева температура екзоефекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Отримані результати дослідження свідчать про кореляційний зв'язок між вмістом наповнювача структурою і властивостями розроблених композитів. Тобто, суттєві структурні зміни відбуваються при введенні ЗКТШ понад $q = 0,050$ мас.ч. У такому випадку збільшення вмісту наповнювача у полімері забезпечує обмеження рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга, збільшення жорсткості сегментів композитного матеріалу за рахунок присутності TiC (який характеризується підвищеною жароміцністю), що у свою чергу створює умови перерозподілу теплового

руху в об'ємі композиту та забезпечує інгібування термічної деструкції. Тобто можна констатувати, що матеріали наповнені ЗКТШ за вмісту $q = 0,075 \dots 5,000$ мас.ч. характеризуються поліпшеною термостійкістю.

Аналіз праць [173, 174], дозволяє констатувати, що зміщення максимального значення піка екзо ефекту (T_{max}) у область високих температур (відносно епоксидної матриці) зумовлений стійкістю фізико-хімічних зв'язків до руйнування. Слід зауважити, що максимальне значення піка екзо ефекту композитів наповнених частками ЗКТШ за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч. співпадає з початковою температурою втрати маси (T_0) (рис. 4.14, а). Це свідчить про не стійкі фізико-хімічні зв'язки, а, отже і невисокий ступінь зшивання композитів. Тоді, як для композитів наповнених частками ЗКТШ за вмісту $q = 0,075 \dots 5,000$ мас.ч. не виявлено втрати маси при максимальному значенні екзо ефекту (рис. 4,14, б, в).

Отже, комплексні результати дослідження вказують про можливість і доцільність використання модифікованого наповнювача для підвищення термостійкості, що у свою чергу забезпечує довговічність епоксидних композитів і покриттів на їх основі. Гальмування процесу термічної деструкції носить як теоретичний так і практичний характер для водного транспорту при використанні розроблених матеріалів для захисних покриттів і клейових засобів, що експлуатуються в умовах впливу агресивних кліматичних факторів.

4.5 Висновки

На основі наведених результатів дослідження можна констатувати, що використання дисперсних добавок є досить ефективним, позаяк спостерігали поліпшення показників адгезійної, когезійної міцності і теплофізичних характеристик композитних матеріалів.

4.5.1. Проведено ІЧ-спектральний аналіз часток прокатної залізної окалини, який дозволив виявити на їх поверхні значну кількість активних груп у діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 1350 \text{ см}^{-1}$ (Mg-O, Mn-O, S, Ca-O,

Fe-O, Fe-O₂, Si-O₂, Si-O-Si). Такі групи активізують перебіг процесів полімеризації за рахунок взаємодії з боковими групами та сегментами зв'язувача, що забезпечує формування полімерів із високими показниками механічної міцності.

4.5.2. Встановлено оптимальний вміст часток прокатної залізної окалини у епоксидній матриці з поліпшеними адгезійними властивостями. Максимальні показники адгезійної міцності КМ при відриві ($\sigma_a = 40,0$ МПа) спостерігали за вмісту наповнювача $q = 80$ мас.ч. Водночас максимальні показники адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 9,4$ МПа) спостерігали у КМ за вмісту часток прокатної залізної окалини $q = 20$ мас.ч. Для формування покриття різного функціонального призначення, а саме з максимальними значеннями σ_a і τ доцільно використовувати КМ із вмістом часток прокатної залізної окалини – $q = 40$ мас.ч. Такий матеріал характеризується наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 32,0$ МПа, при зсуві – $\tau = 9,4$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_s = 1,5$ МПа.

4.5.3. Доведено, що для формування композитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями у комплексі необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити наповнювач прокатну залізну окалину за вмісту $q = 40$ мас.ч. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{zz} = 60,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 4,1$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 8,3$ кДж/м². При цьому аналіз фрактограм зламу дозволив виявити структурні особливості композитів та визначити оптимальний вміст дисперсних наповнювачів для формування покриттів, які експлуатуються в умовах впливу механічних навантажень.

4.5.4. Доведено, що для формування матеріалів із поліпшеними показниками адгезійної міцності необхідно у епоксидний зв'язувач вводити синтезовану порошкову залізо-карбідотитанову шихту за вмісту $q = 0,050 \dots 0,100$ мас.ч., що забезпечує формування кінетично врівноваженої полімерної системи вираженої когезійним характером руйнування поверхні

з'єднання та незначними значеннями залишкових напружень – $\sigma_3 = 1,5...1,6$ МПа. Отримане співвідношення (20:1) адгезійної міцності і залишкових напружень ($\sigma_a = 32,6$ МПа : $\sigma_3 = 1,6$ МПа) та значення усадки ($\delta = 0,016$ %) свідчить про можливість довготривалої експлуатації таких полімерних адгезивів без відшарування. Це дає можливість використовувати такі матеріали для відновлення корпусних елементів устаткування, формування захисних покриттів функціонального призначення.

4.5.5. Досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля, а саме:

- діапазон температур ($\Delta T = 303...323$ К), що відповідає склоподібному стану – введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за вмісту $q = 0,050$ мас.ч., забезпечує зменшення (порівняно з епоксидною матрицею) термічного коефіцієнту лінійного розширення у 3,6 разів за рахунок обмеження рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга композитного матеріалу;

- діапазон температур ($\Delta T = 303...373$ К), що відповідає високоеластичному стану – значення термічного коефіцієнту лінійного розширення з підвищенням температури змінюються не суттєво при введенні синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти. При цьому найменше значення термічного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 2,62 \times 10^{-5}$ К) встановлено при введенні добавки за вмісту $q = 0,050$ мас.ч.;

- діапазон температур ($\Delta T = 303...423$ К, $\Delta T = 303...423$ К), що відповідає в'язкотекучому стану – встановлено підвищення значення термічного коефіцієнту лінійного розширення у 1,5...1,9 разів. При цьому найменший ТКЛР – $\alpha = 5,17 \times 10^{-5}$ К і $\alpha = 1,02 \times 10^{-4}$ К відповідно, також характерний для КМ із вмістом добавки $q = 0,050$ мас.ч.

4.5.6. Встановлено, що частки синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за оптимального вмісту $q = 0,025$ мас.ч. сприяють формуванню матеріалу із максимальним ступенем зшивання. Це забезпечує

максимальне підвищення ударної в'язкості композитів порівняно з матрицею від $W = 0,7$ Дж/см² до $W = 1,20$ Дж/см², а енергія, яка затрачається на руйнування хімічних зв'язків, збільшується від $E = 0,9$ Дж до $E = 1,93$ Дж.

4.5.7. Встановлено перебіг термічних перетворень та оцінено вплив дисперсної синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти на теплофізичні властивості розроблених композитних матеріалів. Показано, що ключовим критерієм для тривалої експлуатації композитних матеріалів в умовах впливу температури є: початкова температура екзо ефекту і максимальне значення піка екзо ефекту. На основі результатів ДТА і ТГА-аналізу встановлено, що найбільш ефективний захист епоксикомпозитних покриттів від термічного впливу забезпечує введення ЗКТШ за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. Такі композити при нагріванні у діапазоні температур $\Delta T = 612,6 \dots 792,4$ К втрачають масу у межах $\varepsilon_m = 65,3$ %. При цьому зміщення на 25 К початкової температури екзо ефекту у область високих температур (відносно матриці) і максимальне (серед досліджуваних композитів) значення температури піка екзо ефекту ($T_{max} = 547,4$ К) свідчить про їх термостабільність в умовах впливу теплового поля.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБЛЕННЯ ЕПОКСИДНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ УСТАТКУВАННЯ ТРАНСПОРТУ

Адгезійна і когезійна міцність реактопластичних полімерів є одними з важливих показників при використанні їх як захисних покриттів у багатьох галузях промисловості. Високі показники адгезійної міцності та відносно невисокі показники залишкових напружень дозволить експлуатувати такі матеріали тривалий час без зміни їх властивостей, а також дасть можливість уникнути негативного явища відшарування полімерного композиту від основи. Високі показники когезійної міцності захисних епоксидних покриттів дозволяють забезпечити тривалий час експлуатації поверхонь і деталей технологічного устаткування. Тому, у даному розділі розглянуто характер взаємодії різних за фізико-хімічною природою компонентів полімерної системи для формування покриттів функціонального призначення та подальшого впровадження їх у промисловість. Представлено нові розроблені захисні епоксикомпозитні покриття для підвищення показників надійності деталей технологічного устаткування. Додатково наведено результати порівняльних випробувань експлуатаційних характеристик розроблених покриттів і відомих матеріалів.

5.1 Оптимізація вмісту наповнювачів у епоксидному зв'язувачі для формування епоксидного антикорозійного покриття

Метод математичного планування експерименту дозволяє адекватно оцінити вміст декількох наповнювачів різної дисперсності для формування поверхневого шару захисного покриття. Методом математичного планування експерименту визначали критичний вміст основного наповнювача – суміші дискретних органічних волокон (СДОВ) з параметрами $l = 9...15$ мм,

$d = 18...25$ мкм та додаткового – антиагломеруючої добавки hydropho biervnsmittel (HDBS) дисперсністю 8...12 мкм.

При оптимізації вмісту різних за природою наповнювачів для формування поверхневого шару покриття використовували ортогональне центральне композиційне планування (п. 2.3). Вміст основного та додаткового наповнювачів вибирали на основі комплексних досліджень адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ. Виходячи з результатів дослідження когезійної міцності КМ, у табл. 5.1 наведено основні рівні зміни вмісту компонентів СДОВ і HDBS.

Таблиця 5.1

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Суміш дискретних органічних волокон (СДОВ)	x_1	0,025	0,015	0,010	0,025	0,040
Антиагломеруюча добавка hydropho biervnsmittel (HDBS)	x_2	20	10	10	20	30

Розширена матриця планування повного факторного експерименту у табл. 2.2 (розділ 2), а його результати наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Результати дослідження когезійної міцності КМ

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Руйнівні напруження, σ_{zz} , МПа	Модуль пружності E , ГПа
	x_1	x_2	y_1	y_2
1	0,010	10	77,3	4,9
2	0,040	10	76,2	4,9
3	0,010	30	89,0	5,8
4	0,040	30	66,3	4,7
5	0,025	20	92,6	5,6
6	0,040	20	68,1	4,8
7	0,010	20	81,0	5,2
8	0,025	30	64,8	5,0
9	0,025	10	83,6	5,4

За формулами (2.4) визначали коефіцієнти регресії (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Коефіцієнти рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
83,24	-6,12	-2,83	-4,02	-4,37	-5,40

У результаті при аналізі руйнівних напружень при згинанні отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 83,24 - 6,12x_1 - 2,83x_2 - 4,02x_1^2 - 4,37x_2^2 - 5,40x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена

(формула 2.5). Значення абсолютного відхилення, дисперсій адекватності і відтворення наведено у табл. 5.4 (2.6-2.8).

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (2.9), після чого порівнювали з табличним.

Таблиця 5.4

Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_1$	0,060
2	S_{u2}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_2$	0,020
3	S_{u3}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	S_{u4}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_4$	0,060
5	S_{u5}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_5$	0,020
6	S_{u6}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_6$	0,060
7	S_{u7}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_7$	0,060
8	S_{u8}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_8$	0,060
9	S_{u9}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_9$	0,020

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 0,03$.

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,158$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.5): $G_{розр} = 0,158 \leq G_{табл} = 0,478$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Експериментальні результати дослідження руйнівних напружень при згинанні матеріалів

№ дослідю	Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа			Середнє значення, $\sigma_{зг}$, МПа
	1	2	3	
1	77,40	77,40	77,10	77,3
2	76,30	76,10	76,20	76,2
3	89,10	88,90	89,00	89,0
4	66,40	66,40	66,10	66,3
5	92,60	92,50	92,70	92,6
6	68,20	68,20	67,90	68,1
7	81,10	81,10	80,80	81,0
8	64,70	64,70	65,00	64,8
9	83,50	83,60	83,70	83,6

Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,1$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.10) і розрахункові значення критерію Стюдента (2.11) (табл. 5.6).

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} , t_{12p} , t_{11p} , t_{22p} є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} , b_{11} , b_{22} є значущими.

Таблиця 5.6

Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,002	t_{0p}	1664,38
2	$S_{b_1}^2$	0,004	t_{1p}	103,12
3	$S_{b_2}^2$	0,004	t_{2p}	47,77
4	$S_{b_{11}}^2$	0,011	t_{11p}	39,10
5	$S_{b_{22}}^2$	0,011	t_{22p}	42,50
6	$S_{b_{12}}^2$	0,005	t_{12p}	74,3

Перевіряючи значущість коефіцієнтів (2.13) показано, що рівняння регресії залишається без змін:

$$y = 83,24 - 6,12x_1 - 2,83x_2 - 4,02x_1^2 - 4,37x_2^2 - 5,40x_1x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.13, 2.14), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 1,421$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 3,55$. Тобто, виконується умова (2.13). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Підставивши дані значення згідно формули (2.15) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$\sigma_{зг} = 52,4815 + 1204,81q_1 + 2,3633q_2 - 17851,9q_1^2 - 0,0437q_2^2 - 36,0q_1q_2$$

За допомогою рівняння представленого у натуральних значеннях побудували графіки залежності вихідної величини (руйнівні напруження) від вмісту добавок. Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 5.1-5.3.

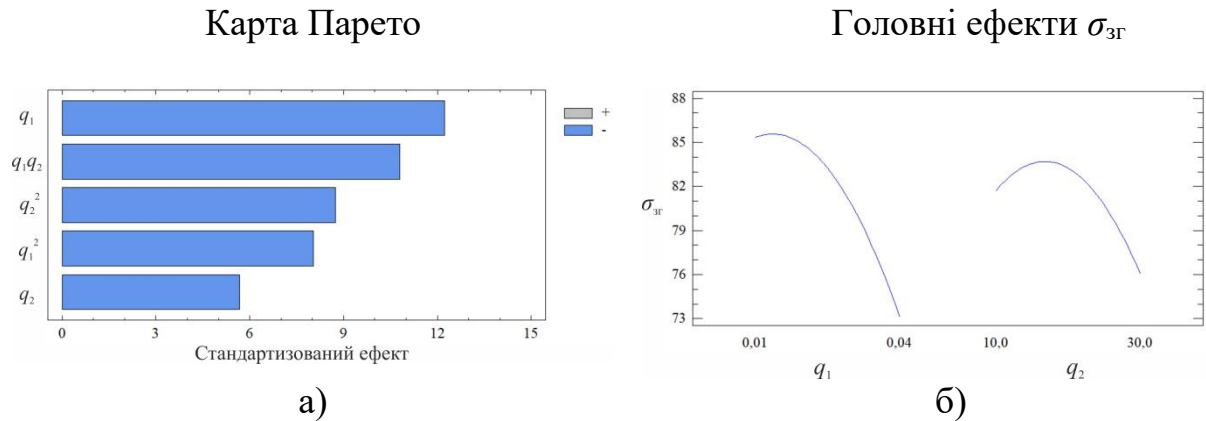


Рис. 5.1. Карта Парето (а) і головні ефекти $\sigma_{зг}$ (б)

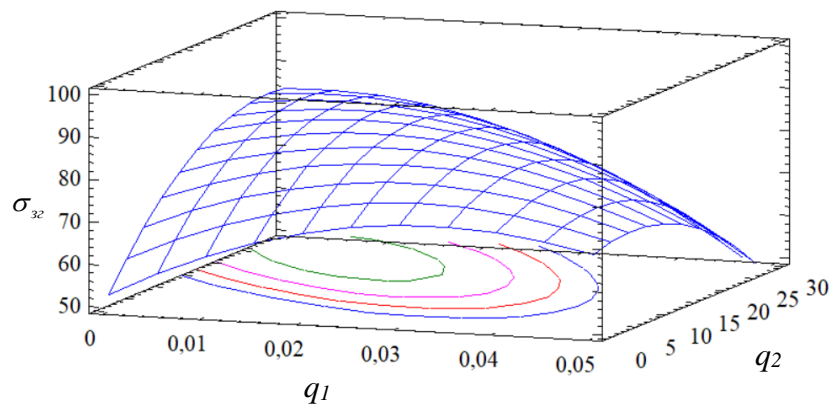


Рис. 5.2. Розрахункова поверхня відгуку $\sigma_{зг} = f(q_1, q_2)$

Показано, що обидва фактори рівняння регресії є значущими. Слід зазначити, що показники руйнівних напружень при згинанні характеризуються максимальними значеннями при вмісті наповнювачів: суміш дискретних органічних волокон (СДОВ) – 0,025 мас.ч., антиагломеруючої добавки hydropho biervnsmittel (HDBS) – 20 мас.ч. ($\sigma_{зг} = 92,6$ МПа).

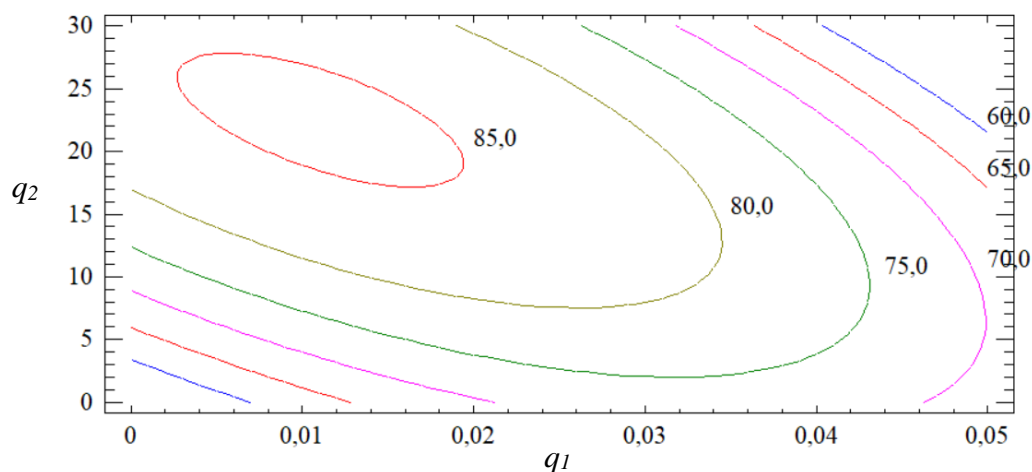


Рис. 5.3. Контури розрахункової поверхні відгуку

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад для КМ за показниками модуля пружності при згинанні. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 5.1 і табл. 5.2.

У процесі аналізу результатів дослідження адгезійної міцності при зсуві композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл.5.7).

Таблиця 5.7

Коефіцієнти рівняння регресії для модуля пружності при згинанні

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
5,39	-0,25	0,05	-0,28	-0,08	-0,28

У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 5,39 - 0,25x_1 + 0,05x_2 - 0,28x_1^2 - 0,08x_2^2 - 0,28x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 2.5).

Значення дисперсій, які визначали за формулами (2.6-2.8), наведено у табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,002	$\sigma^2\{y\}_1$	0,004
2	S_{u2}^2	0,008	$\sigma^2\{y\}_2$	0,015
3	S_{u3}^2	0,001	$\sigma^2\{y\}_3$	0,002
4	S_{u4}^2	0,002	$\sigma^2\{y\}_4$	0,004
5	S_{u5}^2	0,001	$\sigma^2\{y\}_5$	0,001
6	S_{u6}^2	0,002	$\sigma^2\{y\}_6$	0,004
7	S_{u7}^2	0,002	$\sigma^2\{y\}_7$	0,005
8	S_{u8}^2	0,005	$\sigma^2\{y\}_8$	0,010
9	S_{u9}^2	0,005	$\sigma^2\{y\}_9$	0,010

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (2.9), після чого порівнювали з табличним.

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 0,008$.

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,273$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.5): $G_{розр} = 0,273 \leq G_{табл} = 0,478$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5.9). Визначали табличне значення критерію Стьюдента, яке становить $t_T = 2,1$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.10) і розрахункові значення критерію Стьюдента (2.11) (табл. 5.10).

Таблиця 5.9

Експериментальні результати дослідження модуля пружності при згинанні КМ

№ дослідю	Модуль пружності при згинанні, E , ГПа			Середнє значення, E , ГПа
	1	2	3	
1	4,86	4,95	4,89	4,9
2	4,85	4,85	5,00	4,9
3	5,84	5,78	5,78	5,8
4	4,65	4,73	4,72	4,7
5	5,58	5,63	5,59	5,6
6	4,83	4,82	4,75	4,8
7	5,25	5,15	5,20	5,2
8	4,96	5,08	4,96	5,0
9	5,37	5,35	5,48	5,4

Розрахункові значення критерію Стьюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими.

Таким чином отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 5,39 - 0,25x_1 + 0,05x_2 - 0,28x_1^2 - 0,08x_2^2 - 0,28x_1x_2$$

Таблиця 5.10

Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів полінома		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0	t_{0p}	286,21
2	$S_{b_1}^2$	0,001	t_{1p}	11,08
3	$S_{b_2}^2$	0,001	t_{2p}	2,22
4	$S_{b_{11}}^2$	0,002	t_{11p}	7,25
5	$S_{b_{22}}^2$	0,002	t_{22p}	2,13
6	$S_{b_{12}}^2$	0,001	t_{12p}	9,9

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.13, 2.14), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,455$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 3,55$. Тобто, виконується умова (2.13). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення згідно формули (2.15), отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$E = 3,66852 + 82,963q_1 + 0,0841667q_2 - 1259,26q_1^2 - 0,00083q_2^2 - 1,833q_1q_2$$

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими.

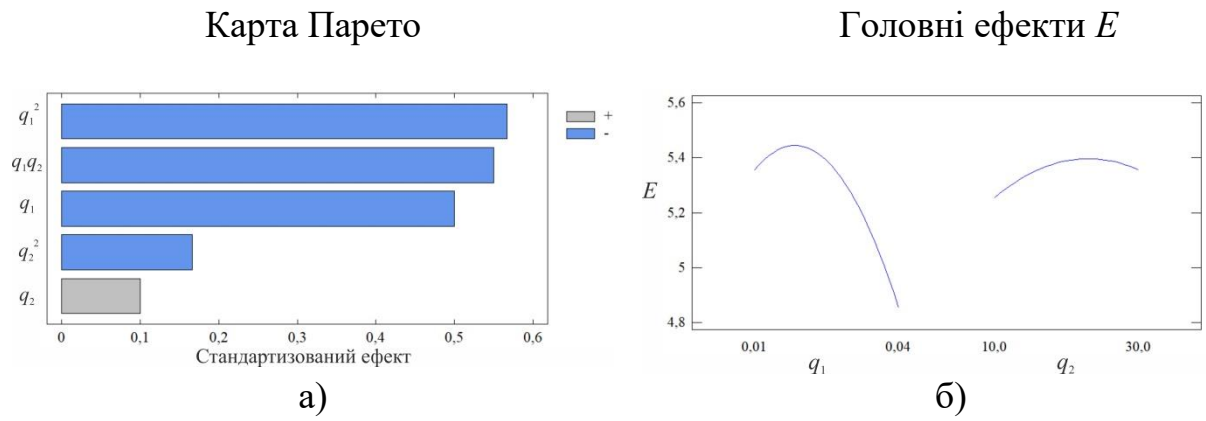
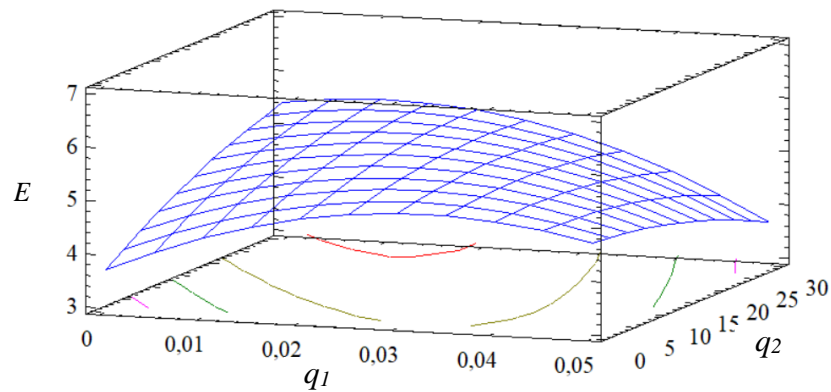
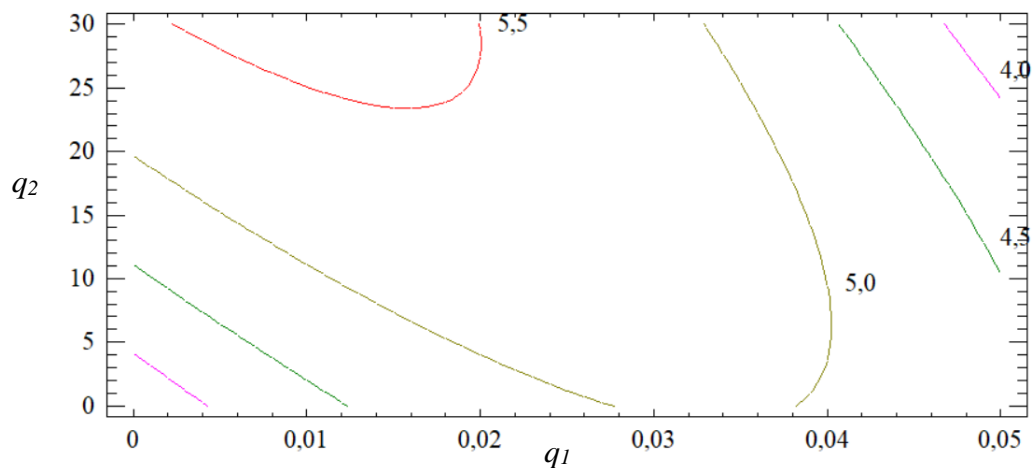
Рис. 5.4. Карта Парето (а) і головні ефекти $\sigma_{зг}$ (б)Рис. 5.5. Розрахункова поверхня відгуку $E = f(q_1, q_2)$ 

Рис. 5.6. Контури розрахункової поверхні відгуку

Показано, що вплив вмісту основного наповнювача СДОВ на показники модуля пружності при згинанні є вищим порівняно з додатковим HDBS (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховану поверхню відгуку

визначено, що максимальними показники модуля пружності характеризується епоксидний композит за наступного вмісту добавок: суміш дискретних органічних волокон (СДОВ) – 0,010 мас.ч., антиагломеруюча добавка hydropho biervnsmittel (HDBS) – 30 мас.ч. ($E = 5,8$ ГПа).

5.2. Розробка корозійнотривких захисних епоксидних покриттів функціонального призначення

Захисна здатність покриттів визначається комплексом фізико-хімічних властивостей та їх зміною в процесі експлуатації.

Враховуючи, що розроблені матеріали можливо використовувати у багатьох галузях промисловості, передбачено їх експлуатація у різних агресивних середовищах, зокрема річкова вода, сірчана кислота (ГОСТ 4204-77).

Значущим при розробці антикорозійних покриттів є здатність зберігати адгезійну та когезійну міцність під дією зовнішніх факторів (повітря із температурою від 233 К до 323 К (± 20 К), відносна вологість до 95% при температурі 293 К (± 20 К), ультрафіолетове випромінювання, знижений атмосферний тиск, роса, туман). Окрім того, важливою характеристикою корозійнотривкого покриття є проникнення агресивного середовища через полімер до основи. Тому, у роботі проводили дослідження корозійної тривкості у лабораторних і безпосередньо у природних умовах. У лабораторних умовах аналізували зміну питомого опору і питомої ємності розроблених матеріалів у часі під впливом агресивних середовищ (сірчана кислота, річкова вода).

У природних умовах під впливом річкової води і змінних температур у діапазоні $\Delta T = (258 \dots 298) \pm 2$ К впродовж $\tau = 250$ діб проводили якісний аналіз – досліджували покриття за зовнішніми ознаками (крайова корозія, відшарування покриття, розтріскування), а також кількісний – аналізували

зміну ваги покриттів товщиною $h = 130 \dots 150$ мкм і площею $S = 27,5$ см², які наносили на зразки зі сталі 45 методом пневматичного розпилення.

Попередньо, методом математичного планування експерименту (п. 5.1) визначено склад добавок для формування епоксикомпозитних захисних покриттів. Випробовували чотири варіанти антикорозійного епоксикомпозитного покриття (АЕП):

- АЕП 1 – матриця (контрольний зразок);
- АЕП 2 (СДОВ (0,010 мас.ч.) + HDBS (30 мас.ч.);
- АЕП 3 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (20 мас.ч.);
- АЕП 4 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (10 мас.ч.);

Експериментально встановлено найменші показники питомого опору і найбільші показники питомої ємності у досліджуваних середовищах для епоксидної матриці (рис. 5.7). При цьому слід зауважити, що зниження опору (з $\rho = 0,17$ Ом·м² до $\rho = 0,15$ Ом·м² – у середовищі річкової води; з $\rho = 0,20$ Ом·м² до $\rho = 0,17$ Ом·м² – у середовищі сірчаної кислоти) спостерігали у період 5-ї доби випробовування. Отримані результати дослідження вказують про початкову стадію утворення корозії.

При цьому для розроблених композитних матеріалів АЕП 2, АЕП 3, АЕП 4 (рис. 5.7, а) спостерігали не суттєве зменшення питомого опору і у середовищі річкової води впродовж 30 діб дослідження. Водночас слід зазначити, що зміну питомої ємності спостерігали у період 5 доби дослідження (рис. 5.7, б). При цьому найменше значення питомої ємності – $c = 11,0 \dots 12,0$ пФ/м² характерне для композитного матеріалу (АЕП 3) наповненого СДОВ за вмісту 0,025 мас.ч. і HDBS – 20 мас.ч., що корелює із результатами питомого опору та свідчить про блокування процесу дифузії середовища річкової води (іонів води і кисню).

При дослідженні корозійної стійкості розроблених матеріалів у середовищі сірчаної кислоти спостерігали дещо зменшення показників питомого опору і збільшення питомої ємності (порівняно із середовищем води), що пов'язано із перебігом хімічних реакції, які призводять до

утворення гідроксильних іонів та підвищення рівня рН. Це у свою чергу супроводжується процесом хімічного руйнування зв'язків полімеру.

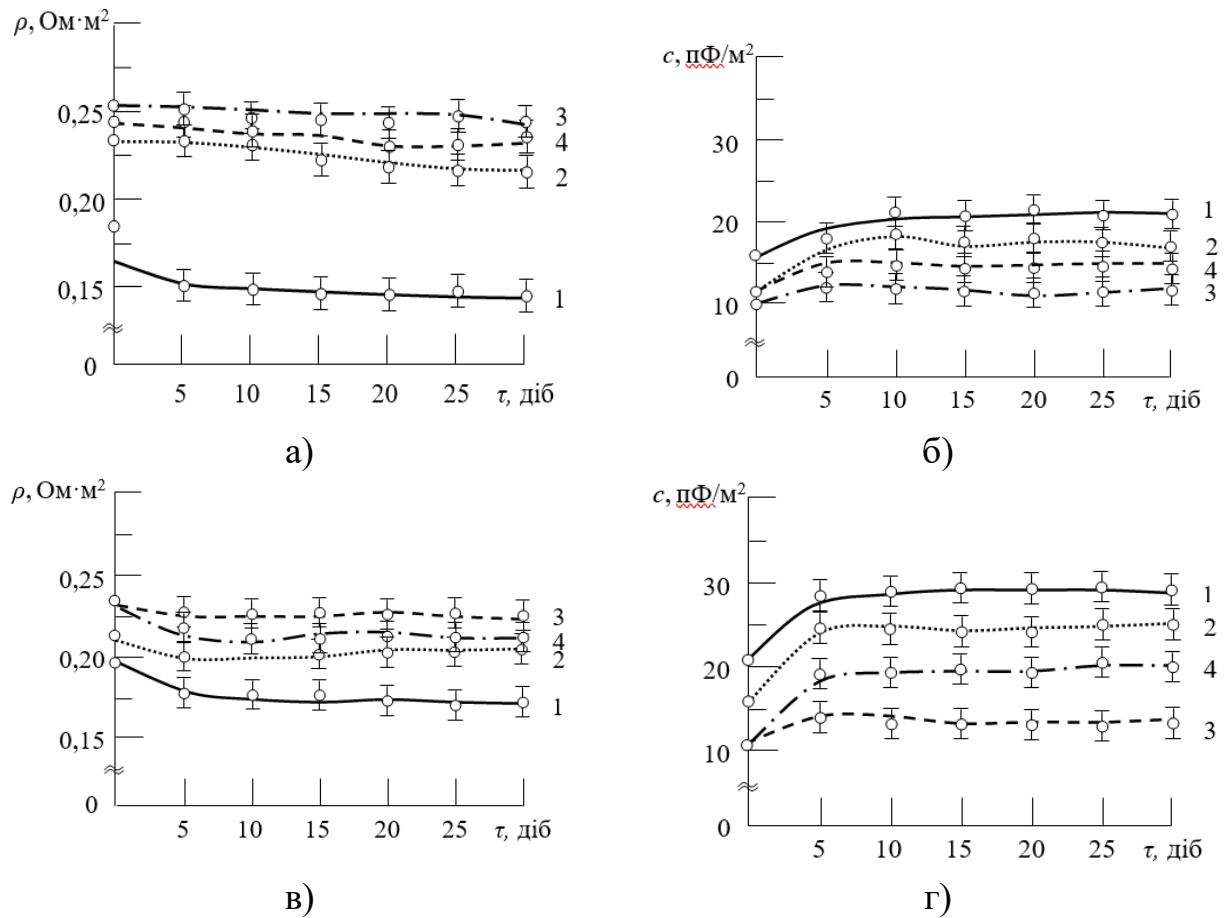


Рис. 5.7. Часова зміна питомого опору (а, в) та питомої ємності (б, г) антикорозійних епоксидних захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивних середовищах:

а, б) річкова вода (р. Дніпро); в, г) сірчана кислота;

1 – матриця (контрольний зразок); 2 – АЕП 2 (СДОВ (0,010 мас.ч.) + HDBS (30 мас.ч.); 3 – АЕП 3 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (20 мас.ч.); 4 – АЕП 4 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (10 мас.ч.).

Встановлено, покриття АЕП 3, що містить у своєму складі наповненого СДОВ за вмісту 0,025 мас.ч. і HDBS – 20 мас.ч. характеризується найбільшим значенням питомого опору – $\rho = 0,23 \text{ Ом}\cdot\text{м}^2$ і найменшим

значенням питомої ємності – $c = 14,0 \text{ пФ/м}^2$ (рис. 5.7, в, г). Тобто, можна припустити, що оптимальне співвідношення добавок, які містять значну кількість активних -О-Н- і NH_2 груп (табл. 3.1, рис. 3.1 і табл. 3.3, рис. 3.11) забезпечують підвищення ступеня зшивання та забезпечує сповільнення електрохімічних реакцій, внаслідок утворення дифузійного бар'єру в об'ємі захисного покриття.

Враховуючи наведені вище результати дослідження можна стверджувати, що найбільш агресивним середовищем є сірчана кислота, де розроблене покриття АЕП 3 характеризується підвищеними антикорозійними характеристиками.

При дослідженні корозійної стійкості розроблених матеріалів у природних умовах (рис. 5.8) використовували річкову (Дніпрову) воду. Дослідження проводили на гідробіологічній станції м. Херсон.

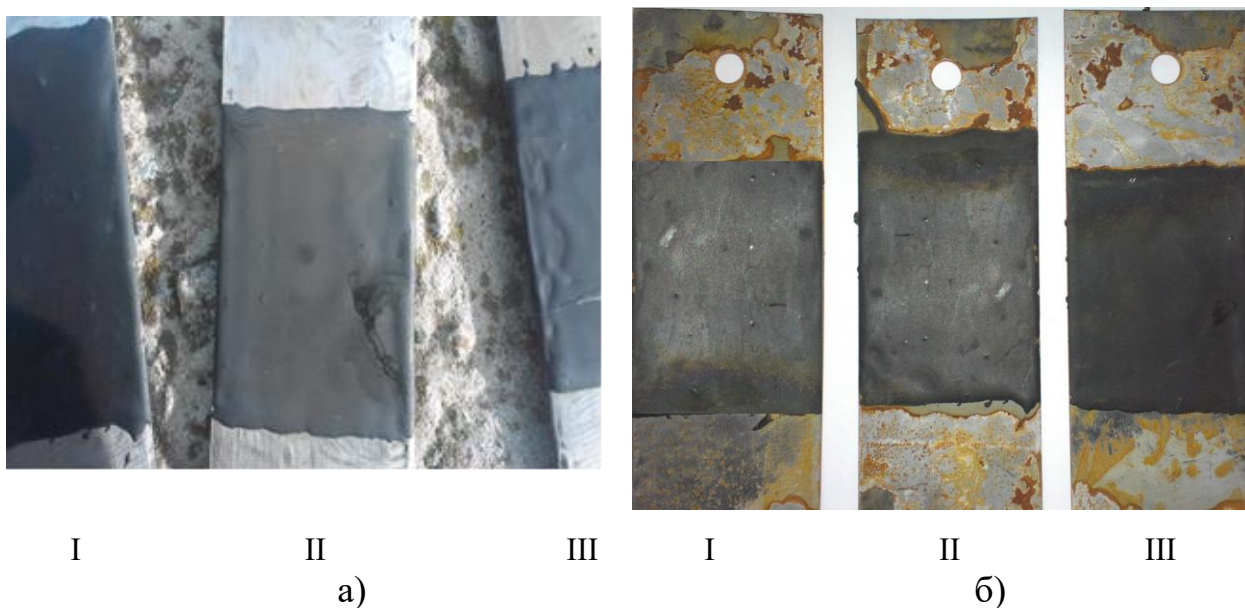


Рис. 5.8. Дослідження корозійної стійкості: а) - покриття до випробовування (I - АЕП 1; II - АЕП 2; III - АЕП 3); б) - покриття після 250 діб випробовування (I - АЕП 1; II - АЕП 2; III - АЕП 3).

Якісний аналіз у природних умовах (за діапазону температур $\Delta T = (258 \dots 298) \pm 2 \text{ К}$) дозволяє констатувати про високу корозійну

стабільність розроблених матеріалів на основі епоксидного зв'язувача з різними за природою добавками (АЕП 1; АЕП 2; АЕП 3) у агресивному середовищі при знакозмінній температурі, позаяк крайової корозії, відшарування покриття, розтріскування не спостерігали. Спостерігали корозійне руйнування поверхні металу не захищеного захисним покриттям. Однак кількісний аналіз (табл. 5.11) дозволив встановити зміну маси покриттів після експериментальних досліджень. Вважали, що в середовищі річкової води відбувається сорбція води епоксидною матрицею, таким чином використання не наповнених полімерів не є актуальним. У такому випадку можливе проникнення вологи на границю поділу фаз покриття – металева основа.

Таблиця 5.11

Корозійна стійкість ПКП після витримки протягом
250 діб у річковій воді при знакозмінній температурі $258...298 \pm 2$ К

Оптимальний вміст наповнювача, q , мас.ч.	Зміна маси наповнених епоксикомпозитних покриттів в умовах впливу річкової води, %		
	До випробовування, m , %	Після випробовування, m , %	Δm , %
АЕП 1 – матриця (контрольний зразок);	3,2	3,39	+0,19
АЕП 2 (СДОВ (0,010 мас.ч.) + HDBS (30 мас.ч.)).	3,2	3,25	+0,05
АЕП 3 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (20 мас.ч.));	3,4	3,42	+0,02
АЕП 4 (СДОВ (0,025 мас.ч.) + HDBS (10 мас.ч.));	3,1	3,15	+0,05

Тоді, як раціональне ведення у полімерну матрицю волокнисто-дисперсної добавки сприяє підвищенню хімічної стійкості до агресивного середовища, що пояснюється зменшенням долі полімеру в об'ємі композиту.

Слід зауважити, що епоксикомпозитні покриття наносять на резервуари, які використовують для зберігання різнорідних рідин, у тому числі промислової і споживчої води. Тому, нами було досліджено вплив розробленого покриття на властивості води. Покриття використовували наступного складу:

- адгезійний шар – 0,050 мас.ч. суміші дискретних органічних волокон (СДОВ) на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА;

- поверхневий – 0,100 мас.ч. синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти (ЗКТШ) на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА;

Дослідження проводили в лабораторії при Херсонській гідробіологічній станції міста Херсон.

Ємність (резервуар), об'ємом 0,5 м³ заповнювали споживчою водою до повного об'єму. Контакт води був виключно із розробленим покриттям. Зверху ємність нещільно накривали прозорим склом для зменшення процесу випаровування і залишали при температурі $T = 298$ К впродовж 10 діб, після чого проводили аналіз води. Аналіз води проводили за основними гідрохімічними показниками із використанням стандартних методик. Контрольну пробу зберігали за аналогічних умов у скляній ємності. Результати випробовувань наведено у таблиці 5.12.

В результаті досліджень встановлено, що вода за досліджуваними показниками несуттєво відрізняється від контрольної, крім показнику перманганатної окиснюваності, що вказує на наявність органічної речовини. При цьому вода, що має перманганатну окиснюваність вище 2 мг О₂/л, не рекомендується до вживання. У нашому випадку перманганатна окиснюваність становила – 1,0 мг О₂/л. Таким чином жоден з показників не

перевищує установлені норми. Норми вказані згідно державного стандарту «Вода питна. Гігієнічні вимоги та контроль якості» (1983) та державними санітарними правилами і нормами «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» (МОЗ України, 1996).

Таблиця 5.12

Проби води контрольного і досліджуваного зразків

Показник	Контроль	Дослід	Норма
Амонійний азот, мг/л	0,012	0,017	0,05
Амонійний азот, мг/л	0,012	0,017	0,05
Нітритний азот, мг/л	-	-	-
Фосфор фосфатів, мг/л	0,005	0,005	0,05
Загальний кремній, мг/л	-	-	10
Загальне залізо, мг/л	-	-	0,3
Хлориди, мг/л	-	-	100
Твердість, мг/л	-	-	100
Перманганатна окиснюваність, мгО ₂ /л	0,6	1,0	5

На основі вищенаведеного, показано, що проби води у резервуарі з покриттям на основі епоксидної смоли ЕД-20 (100 мас.ч.) + (СДОВ (0,050 мас.ч.) + ЗКТШ (0,100 мас.ч.)) відповідають усім нормам і можуть використовуватись для покривання резервуарів і баків з водою.

5.3 Склад, технологія формування та впровадження у промисловість епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі

На основі проведених комплексних досліджень розроблено матеріали для покриттів функціонального призначення, а саме: антикорозійне епоксикомпозитне покриття для захисту ємностей зберігання споживчої, побутової, промислової води.

АЕП-1. Антикоровізне епоксикомпозитне покриття. Основне призначення: поліпшення антикорозійних властивостей малонавантажених поверхонь промислового та устаткування транспорту. Розроблений матеріал містить: адгезійний шар, що забезпечує підвищення адгезійної міцності композиту до металеві основи та попереджує утворення підплівкової корозії, відновлювальний, який доцільно використовувати при ремонті пошкоджених ділянок значних площ (за рахунок низької вартості інгредієнтів композиції); поверхневий шар, що наносять на частково полімеризований адгезійний, або відновлювальний (у разі необхідності) для забезпечення високих показників корозійної тривкості деталей технологічного устаткування.

Технологія формування АЕП-1 складається з таких операцій :

- піскоструминна обробки та знежирювання поверхні;
- приготування композицій (попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; дозування добавок і введення їх у епоксидний олігомер; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.;
- нанесення адгезійного шару товщиною – 0,1...0,5 мм.;
- полімеризація композиту (при температурі $T = 293...323$ К впродовж часу $\tau = 30...120$ хв);
- нанесення поверхневого шару товщиною – до 0,5 мм.

У разі використання шару розробленого матеріалу для відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням ділянок необхідно виконати операцію знімання шару металу на глибину пошкодження.

Основні компоненти при формуванні покриття:

Адгезійний шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола (ЕД-20) 100 мас.ч.
- твердник (ПЕПА) 10...12 мас.ч.

- синтезована порошкова

залізо-карбідотитанова шихта 0,075...0,100 мас.ч.

Відновлювальний шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола (ЕД-20) 100 мас.ч.

- твердник (ПЕПА) 10...12 мас.ч.

- прокатна залізна окалина 40 мас.ч.

- антиагломеруюча добавка

Hydropho biervnsmittel 30 мас.ч.

Поверхневий шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100 мас.ч.

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10 мас.ч.

- суміші дискретних органічних волокон 0,025 мас.ч.

- антиагломеруюча добавка

Hydropho biervnsmittel 20 мас.ч.

Захисне покриття АЕП-2. Призначене для забезпечення якості (за гідрохімічними показниками) промислової і споживчої води при довготривалому зберіганні.

Технологія формування АЕП-2 складається з операцій по формуванню вищенаведеного АЕП-1.

Основні компоненти при формуванні покриття:

Адгезійний шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола (ЕД-20) 100 мас.ч.

- твердник (ПЕПА) 10...12 мас.ч.

- суміші дискретних органічних волокон 0,050 мас.ч.

Поверхневий шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100 мас.ч.

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10 мас.ч.

- синтезована порошкова

залізо-карбідотитанова шихта 0,100 мас.ч.

Результати порівняльних випробувань фізико-механічних, теплофізичних властивостей і зносостійкості розроблених і відомих матеріалів свідчать про високі експлуатаційні характеристики і доцільність використання нових композитів (табл. 5.13).

Розроблені антикорозійні епоксикомпозитні покриття, технології їх формування та нанесення впроваджено при плановому судноремонті компанією Avrey Commerce Ltd (Україна, м. Херсон), що дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2...2,6 рази (додат. А). Розроблені покриття і технології їх формування та нанесення впроваджено на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази (додат. Б). Додатково нові матеріали і технології їх формування впроваджено в навчальному процесі (додат. В).

Таблиця 5.13

Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих захисних покриттів

Показник	АЕП-1	АЕП-2	АЕП-3	АЕП-4
Адгезійна міцність, σ_a , МПа,	32,0	32,0	10...15	25,0
Руйнівні напруження при згинанні, σ_{z2} , МПа	92,6	84,3	35,0	68,0
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	5,6	3,9	2,9	3,4
Корозійна тривкість (питомий опір покриття у середовищі сірчаної кислоти), ρ , Ом·м ²	0,23	0,20	0,15	0,16
Товщина плівки, мм	до 0,25	до 0,25	до 0,2	до 2,0
Час повної полімеризації, год	72...85	72...85	до 92	72...92
Вартість покриття, у.о./кг	9,0	8,5	12,5	12,0

Примітка: АЕП-1, АЕП-2 – розроблені нові епоксидні покриття; АЕП-3 – «Belzona 1391» (США); АЕП-4 – KRON (Польща)

5.5. Висновки

5.5.1. Методом математичного планування експерименту оптимізовано вміст різних за фізико-хімічною природою добавок у епоксидному зв'язувачі для отримання покриттів функціонального призначення. Встановлено оптимальний вміст основного (суміші дискретних органічних волокон) і додаткового (антиагломеруючої добавки hydropho biervnsmittel) наповнювачів для формування композитів з підвищеними фізико-механічними властивостями. Доведено, що введення суміші дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. та антиагломеруючої добавки hydropho biervnsmittel за вмісту $q = 20$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА забезпечує формування матеріалу з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 92,6$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 5,6$ ГПа.

5.5.2. Встановлено, що впродовж $\tau = 30$ діб витримки у різних агресивних середовищах (сірчана кислота і річкова вода) найбільшим значенням питомого опору характеризується розроблений композитний матеріал АЕП-3, що містить у своєму складі: епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.), СДОВ (0,025 мас.ч.), HDBS (20 мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА (10 мас.ч.) за рахунок утворення дифузійного бар'єру в об'ємі захисного покриття. На основі якісного і кількісного аналізу корозійної стійкості розроблених покриттів у природних умовах ($\Delta T = (258...298) \pm 2$ К впродовж $\tau = 250$ діб) встановлено відсутність дефектів, що свідчить про покращені антикорозійні властивості.

5.5.3. На основі проведених досліджень якості споживчої води в лабораторії при Херсонській гідробіологічній станції міста Херсон, встановлено, що проби води у ємності з покриттям на основі епоксидної смоли ЕД-20 (100 мас.ч.) + (СДОВ (0,050 мас.ч.) + ЗКТШ (0,100 мас.ч.) відповідають усім нормам і тому можуть використовуватись для покриву ємностей для зберігання споживчої і побутової води.

5.5.4. Дослідно-промислова перевірка розроблених матеріалів для захисту від корозії поверхонь суднового устаткування, яке контактує з агресивними середовищами при значущих температурах пройшла при плановому судноремонті Товариством обмеженої відповідальності «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу ім. Комінтерну (Україна, м. Херсон) на судні «Sabada» компанії Avrey Commerce Ltd. Розроблені антикорозійні епоксидні покриття дозволили підвищити адгезійні властивості у 1,6...2,0 рази, антикорозійні властивості устаткування у 1,8...2,2 рази, що в свою чергу дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2...2,6 рази.

Розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на ремонтному підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення антикорозійних властивостей устаткування у 1,5...2,0 рази, що в свою чергу дозволило збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача – підвищення антикорозійних характеристик деталей і поверхонь промислового устаткування і устаткування транспорту за рахунок використання модифікованих різнодисперсними добавками епоксидних композитів. Вирішення наукової задачі полягає у дослідженні і науково-обґрунтованому керуванні процесами структуроутворення у результаті фізико-хімічної модифікації зв'язувача дисперсними і волокнистою добавками, а також у встановленні закономірностей підвищення характеристик розроблених матеріалів, що дозволяє збільшити період експлуатації промислового устаткування і устаткування транспорту. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. Забезпечено синергетичний ефект підвищення адгезійної в 1,3 рази і когезійної міцності в 1,7 рази епоксидних композитів шляхом введення суміші дискретних органічних волокон за вмісту $q = 0,05 \dots 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. Встановлена фізико-хімічна взаємодія інгредієнтів у процесі структуроутворення епоксидних композитів, що полягає в збільшенні інтенсивності пропускання і площі смуг при хвильових числах $\nu = 567 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 837 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1186 \dots 1294 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1882 \dots 3471 \text{ см}^{-1}$ та свідчить про збільшення кількості зв'язків -C-C-, -C-N-, -C-O-, -ОН, що поліпшує адгезійні і когезійні властивості розроблених матеріалів.

2. Досліджено динаміку руйнування епоксидних композитів, наповнених сумішшю дискретних органічних волокон, що забезпечує дисипацію енергії удару і приводить до гальмування процесу поширення тріщин в об'ємі полімеру. Методом оптичної мікроскопії поверхонь зламу встановлено викривлення траєкторії поширення тріщин, що забезпечує максимальну фактичну площу руйнування композитів і свідчить про їх високі показники фізико-механічних властивостей. Максимальне значення навантаження ($P = 2,6 \text{ кН}$) у момент руйнування композитів, час поширення тріщини ($\tau = 0,13 \text{ мс}$) і найбільше (серед досліджуваних матеріалів) значення

критичної деформації ($l = 0,80$ мм) для композитів із вмістом часток суміші дискретних органічних волокон $q = 0,01$ мас.ч. дозволяють констатувати про високу пружність матеріалу внаслідок перерозподілу зовнішнього навантаження, частина якого сприймає волокниста складова.

3. Проведено комплексні дослідження впливу антиагломеруючої добавки Hydropho biervnsmittel (HDBS) на властивості епоксикомпозитних матеріалів. Доведено, що введення HDBS ($d = 10...12$ мкм) за оптимального вмісту забезпечує підвищення адгезійної міцності в $1,4...1,6$ рази і когезійної міцності в $1,0...1,2$ рази, за рахунок каталітичної активності добавки, викликані присутністю на поверхні дисперсних часток зв'язків О-Н і С-Н ($\nu = 2848...2922$ см⁻¹), -С-С- ($\nu = 1112...1541$ см⁻¹), аміногруп ($\nu = 623...667$ см⁻¹).

4. Досліджено вплив дисперсних добавок прокатної залізної окалини ($d = 60...63$ мкм) на властивості і структуру розроблених композитів. Показано, що поверхня прокатної залізної окалини характеризується значною кількістю активних груп у діапазоні хвильових чисел $\nu = 400...1350$ см⁻¹. Це забезпечило підвищення адгезійної у $1,5...1,7$ рази, когезійної міцності – $1,0...1,4$ рази при введенні добавки за вмісту $q = 20...40$ мас.ч. у епоксидний зв'язувач.

5. Доведено, що введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за вмісту $q = 0,05...0,10$ мас.ч. забезпечує підвищення адгезійної міцності у $1,3$ рази при невисоких значеннях залишкових напружень $\sigma_z = 1,6$ МПа, що вказує про довготривалу експлуатацію наповнених епоксидних композитів. Тоді, як введення добавки за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. забезпечує підвищення ударної в'язкості композитів порівняно з матрицею від $W = 0,7$ Дж/см² до $W = 1,2$ Дж/см², і енергії, яка затрачається на руйнування хімічних зв'язків – від $E = 0,9$ Дж до $E = 1,93$ Дж.

6. Доведено, що для підвищення ударної в'язкості епоксидних композитів необхідно збільшувати час α - релаксації за рахунок рухливості

сегментів полімерної сітки та основного ланцюга епоксидного полімеру, і показано, що використання синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. дозволяє збільшити час α - релаксації в 2,5 рази, і відповідно значення ударної в'язкості у 2,0 рази. Доведено, що для в'язкого руйнування характерне збільшення часу α - релаксації і відповідно підвищення когезійної міцності, а отже, і стабільність розроблених матеріалів у процесі експлуатації. Тоді як для крихкого руйнування характерне зменшення часу α - релаксації і відповідно механічних характеристик.

7. Методами термогравіметричного, диференційно-термічного аналізу встановлено підвищення теплофізичних характеристик композитів за рахунок поліпшення фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз при введенні синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, що містять частки тугоплавких сполук TiC , Fe_3C (0,100 мас.ч.). Встановлено зміщення початкової температури екзоефекту у область високих температур на 25 К, а значення температури піка екзоефекту на 29 К, що свідчить про їх термостабільність в умовах впливу теплового поля.

8. Розроблено антикорозійне епоксидне покриття, що містить: епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.), СДОВ (0,025 мас.ч), HDBS (20 мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА (10 мас.ч.) з підвищеними показниками питомого опору – $\rho = 0,23 \text{ Ом}\cdot\text{с}^2$ і незначними значеннями питомої ємності $c = 14 \text{ пФ/м}^2$ впродовж $\tau = 30$ діб витримки у агресивному середовищі сірчаної кислоти, що у 1,0...1,3 рази перевищує показники епоксидної матриці.

9. Розроблені епоксикомпозитні матеріали та покриття, технологія їх формування і нанесення впроваджено при плановому судноремонті Товариством обмеженої відповідальності «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу ім. Комінтерну (Україна, м. Херсон) судна «Sabada» (захист від корозії поверхонь судового технологічного устаткування, яке контактує з агресивними середовищами при знакозмінних

температурах), що дозволило підвищити адгезійні властивості у 1,6...2,0 рази, антикорозійні властивості устаткування у 1,8...2,2 рази, міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2...2,6 рази.

Розроблені епоксикомпозитні матеріали та покриття, технологія їх формування і нанесення впроваджено на підприємстві автомобільної промисловості «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща) (антикорозійний захист корпусних деталей транспорту), що дозволило отримати підвищення антикорозійних властивостей устаткування у 1,5...2,0 рази, збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dolgov, M. A., Zubrets'ka, N. A., Buketov, A. V. and Stukhlyak, P. D.: Use of the Method of Mathematical Experiment Planning for Evaluating Adhesive Strength of Protective Coatings Modified by Energy Fields. *Strength of Materials*. 44 (1), 81–86 (2012).
2. Grytsenko, O., Spišák, E., Dulebová, I., Moravskii, V. and Suberlyak, O.: Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity, *Materials Science Forum*. 818, 97–100 (2015).
3. Kashytskyi, V., Savchuk, P., Malets, V., Herasymiuk, Y. and Shcheglov, S.: Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 3, 16–22 (2017).
4. Matkovska, L.K. Iurzhenko M., Demchenko, V., Mamunya Y.: Structure and thermophysical properties of polymer composites based on oligomers of various molecular weight, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 16(3), 547–558 (2018).
5. Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Iurzhenko M.V.: Thermophysical properties of epoxy-polysiloxane composites of cationic polymerization, *Polymer Science Series D*. 6, 210-217 (2013).
6. Demchenko V.L., Vilensky V.O., Shtompel V.I.: Influence of a constant magnetic field on the structure and thermomechanical and electrophysical properties of systems based on epoxy polymers, metal oxides, and polyaniline, *Materials Science*. 50 (3), . 425-430 (2014).
7. Букетов А.В., Сапронов О.О., Алексенко В.Л.: Епоксидні нанокompозити. 184 (2015)
8. Стухляк П., Митник М., Мороз К., Сартинська Л.: Теплофізичні властивості наноепоксикompозитів із урахуванням вмісту наповнювачів. 73 (1), 85-93 (2014).

9. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебслев Є.В.: Електроактивні полімерні матеріали. 402 (2013).
10. Мартинюк Г.В.: Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів. «Первый независимый научный вестник». 1, 36-39 (2014).
11. Кербер М.Л. Виноградов В.М., Головкин Г.С.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. (2008).
12. Акимов А.В.: Применение мелкозернистых наполнителей различной физической природы для улучшения физико-механических свойств композитных материалов на основе пластифицированной эпоксидной матрицы. Науковий вісник НЛТУ. 25.10, 212-220 2015.
13. Привалко В.П.: Молекулярное строение и свойства полимеров. (1986).
14. Букетова Н.М.: Особливості впливу дисперсного конвертерного шламу на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів Науковий вісник ХДМА. 2 (13), 153-162 (2015).
15. Ушков В.А., Григорьева Л.С., Абрамов В.В.: Горючесть эпоксидных полимеров. Вестник Московского государственного строительного университета. 1, 352-356 (2011).
16. Букетов А.В., Сапронов А.А., Акимов А.В., Браило Н.В., Зинченко Д.А.: Термостойкость огнеупорных эпоксидных композитов с мелкозернистыми частицами. Механика композиционных материалов и конструкций. 4(23), 532-549 (2017).
17. Віленський В.О., Демченко В.Л., Керча Ю.Ю., Шут М.І.: Дослідження термомеханічних та теплофізичних властивостей нанокompозитів на основі поліепоксиду та дисперсних наповнювачів різної природи. Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 13, 18-23 (2008).
18. Jung-il K., Kang P.H., Nho Y.C.: Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature, J. Appl. PolySci. 92, 394-401 (2004).
19. Zhang, W., He, X., Song, T., Jiao, Q., & Yang, R.: The influence of the

- phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*. 109, 209-217 (2014).
20. Акимов А.В.: Исследование теплофизических свойств эпоксикомпозитов, модифицированных трихлорэтилфосфатом. *Вісник ХДМА*. 2 (13), 110-117 (2015).
 21. Козлов П.В., Папков С.П.: Физико-химические основы пластификации полимеров. (1982).
 22. Скрозников С.В., Аблеев Р.И., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н.: Влияние полиметилвинилсилоксанового каучука на термомеханические свойства динамически вулканизированных термоэластопластов. *Успехи в химии и химической технологии*. 12, 49-54 (2011).
 23. Черкасов В.Д., Авдонин В.В., Пильщиков В.О., Аникина Н.С., Юркин Ю.В.: Влияние пластификации на вибропоглощающие свойства полимерных материалов. *Региональная архитектура и строительство*. 3 (32), 68-74 (2017).
 24. Мостовой А.С.: Рецептатура модификация эпоксидных смол с применением новых высокоэффективных пластификаторов. *Modern high technologies*. 7, 66-70 (2015).
 25. Zhi Wang, Jiajia Zhou.: Experimental study of low cycle fatigue properties for epoxy resin with dibutyl phthalate. *Archives of civil engineering*. 147-159 (2018)
 26. Сметанкін С.О., Нігалатій В.Д., Букетов А.В., Шарко О.В., Скирденко О.І., Багалюк Г.А.: Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортних систем. *Вісник ХДМА*. №1 (14), 41–49 (2016).
 27. Букетов А.В., Негруца Р.Ю., Яцюк В.М.: Вплив модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'карбонової кислоти на адгезійні властивості та залишкові напруження захисних полімерних покриттів. *Наукові нотатки*. 65, 30-38 (2019).

28. Букетов А.В., Безбах О.М., Круглий Д.Г., Букетова Н.М., Яцюк В.М.: Дослідження теплофізичних властивостей модифікованих 4,4'-метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів для транспортної галузі. Наукові нотатки. 66, 23-29 (2019).
29. Buketov A.V., Bezbakh O.M., Yatsyuk V.M., Negrutsa R.Yu.: The study of the impact of 4,4'-methylenbis (2-methoxyaniline) on adhesive properties of the epoxy matrix for protective coatings of transport means. Journal of hydrocarbon power engineering. 5 (2), 45-51 (2018).
30. Безбах О.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих 4,4'-метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів. Наукові нотатки. 65, 23-29 (2019).
31. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Шацкий С.В., Ананьева Е.С., Блазнов А.Н.: Влияние модификаторов различной химической природы на эксплуатационные свойства эпоксисаминных связующих для композитов на основе волокон из СВМПЭ. Пластические массы. 7-8, 57-61 (2019).
32. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н.: Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов Высокомолекулярные соединения. 58 (1), 3-15 (2016).
33. Ю.С. Липатов: Физико-химические основы наполнения полимеров. (1991).
34. Липатов Ю.С.: Межфазные явления в полимерах. (1980).
35. Липатов Ю.С.: Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях. (1974).
36. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Кальба Є. М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. (2005).
37. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями (2008).

38. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів (2011).
39. Букетов А.В., Браїло М.В., Алексенко В.Л.: Епоксидні композити трибологічного призначення (2017).
40. Chavarria, F., Paul, D. R.: Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure. *Polymer*. 47(22), 7760–7773 (2006).
41. Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H, Paul DR.: *Polymer*. 43(22), 5915-33 (2002).
42. Иржак В.И., Розенберг В.А., Ениколопян Н.С.: Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). (1979).
43. Веселовский Р.А., Филипович А.Ю., Храновский В.А.: Исследование возможности регулирования свойств граничных слоев эпоксидных полимеров. *Высокомолекулярные соединения*. 7, 38-41 (1985).
44. Добротвор І., Букетов А., Стухляк П., Сорівка А.: Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження в епоксикомпозитах. *Наукові нотатки*. 31, 375-379 (2011).
45. Стухляк П., Добротвор І., Букетов А., Сорівка А.: Дослідження впливу об'єму зовнішніх поверхневих шарів в епоксикомпозитних покриттях з дисперсними наповнювачами на залишкові напруження. *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка*. 114, 213-217 (2011).
46. Стадник І.Я., Добротвор І.Г., Василів В.П.: Дослідження параметрів поверхневих шарів при тістоутворенні з використанням спектрального аналізу. *Scientific researches and their practical application. Modern state and ways of development*. 57-68 (2014).
47. Бик М.В., Букет О.І., Васильєв Г.С.: Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування (2018).
48. Новицкий В.С., Писчик Л.М.: Коррозионный контроль технологического оборудования. (2001).

49. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В.: Коррозия и защита от коррозии. (2002).
50. Бибииков Н.Н., Люблинский Е.Я., Поварова Л.В.: Электрохимическая защита морских судов от коррозии. (1999).
51. Шумахера М. Морская коррозия. (1983).
52. Shamsuddoha, M., Islam, M.M., Aravinthan, T., Manalo, A., Lau, K.: Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs. *Composite Structures*. 100, 40-54 (2013).
53. Cercone L, Lockwood JD.: Review of FRP composite materials for pipeline repair. *Pipelines*. (2005).
54. Geraghty M, Pridmore A, Sanchez J.: Transitioning from leak detection to leak prevention: proactive repair of steel pipelines using fiber reinforced polymer (FRP) composites. *Pipelines*. 100-7 (2011).
55. Kin-tak L, Li-min Z.: The mechanical behaviour of composite-wrapped concrete cylinders subjected to uniaxial compression load. *Compos Struct*. 52:189-98 (2001).
56. Sen R, Mullins G.: Application of FRP composites for underwater piles repair. *Composites: Part B*. 38:751-8 (2007).
57. Gibson AG.: The cost effective use of fibre reinforced composites offshore. Norwich: University of Newcastle Upon Tyne for the Health and Safety Executive. (2003).
58. Frankel GS.: Pitting corrosion of metals a review of the critical factors. *J Electrochem Soc*. 145:2186–98 (1998).
59. Francis R.: Galvanic corrosion of high alloy stainless steel in sea water. *Br Corros J*. 29:53–7 (1994).
60. Pfennig A, Kranzmann A.: Effects of saline aquifere water on the corrosion behaviour of injection pipe steels 1.4034 and 1.7225 during exposure to CO₂ environment. *Energy Proc*. 1:3023–9 (2009).

61. Pfennig A, Linke B, Kranzmann A.: Corrosion behaviour of pipe steels exposed for 2 years to CO₂-saturated saline aquifer environment similar to the CCSsite Ketzin, Germany. *Energy Proc.* 4:5122–9 (2011).
62. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптєва Ж.П. Мікробна корозія підземних споруд. (2005).
63. Пуріш Л.М., Асауленко Л.Г.: Динаміка сукцесійних змін у сульфідогенній мікробній асоціації за формування біоплівки на поверхні сталі-3. *Мікробіол. журн.* 6, 19–25 (2007).
64. . Lewandowski Z.: Structure and Function of Biofilms. *Biofilms: Recent Advances in Their Study and Control.* Ed L.V. Evans. Harwood Academic Publishers. 1–17 (2000).
65. Itoh T., Okabe S., Saton H., Watanabe Y.: Successional Development of Sulfate-Reducing Bacterial Populations and Activities in a Wastewater Biofilm Growing under Microaerophilic. *Appl. and Environ. Microbiol.* 3, 1392–1402 (2002).
66. Battin T.J., Kaplan L.A., Newbold J.D.: Effects of Current Velocity on the Nascent Architecture of Stream Microbial Biofilms. 9, 5443–5452 (2003).
67. Козлова І.П., Коптєва Г.Є., Белєвцев Р.Я., Співак С.Д.: Біомінералізація на поверхні маловуглецевої сталі як прояв мікробної корозії. *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* 7, 45–48 (2008).
68. Кортева Zh.P., Zanina V.V., Kozlova I.A.: Microbial corrosion of protective coatings. *Surface Engineering.* 4, 275–280 (2004).
69. Коптєва Ж.П., Заніна В.В.: Мікробні біоплівки на захисних покриттях підземних металевих споруд. *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* 1, 71-85 (2008).
70. Wagner P., Little B., Ray R., Jones-Meehan J.: Investigations of Microbiologically Influenced Corrosion Using Environmental Scanning Electron Microscopy. *CORROSION/92.* (1992).
71. Jones-Meehan J., Walch M., Little B., Ray R., Mansfeld F.: ESEM/EDS Studies of Coated 4140 Steel Exposed to Marine, Mixed Microbial

- Communities Including SRB. Italy: 8th International Congress on Marine Corrosion and Fouling. (1992).
72. Ohtsuka, T.: Corrosion protection of steels by conducting polymer coating. *Int. J. Corros.* 1–7 (2012).
73. Tallman, D.E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G.G.: Electroactive conducting polymers for corrosion control. *J. Solid State Electrochem.* 6, 73–84 (2002).
74. Herrasti, P.; Recio, F.J.; Ocon, P.; Fatas, E.: Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel. Comparison with polymers containing Zn microparticles. *Prog. Org. Coat.* 54, 285–291 (2005).
75. Le, H.N.T.; Garcia, B.; Deslouis, C.; Le Xuan, Q.: Corrosion protection and conducting polymers: Polypyrrole films on iron. *Electrochim. Acta.* 46, 4259–4272 (2001).
76. Armelin, E.; Alemán, C.; Iribarren, J.I.: Anti-corrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Prog. Org. Coat.* 65, 88–93 (2009).
77. Akbarinezhad, E.; Ebrahimi, M.; Faridi, H.R.: Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. *Prog. Org. Coat.* 64, 361–364 (2009).
78. Radhakrishnan, S.; Sonawane, N.; Siju, C.R.: Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 64, 383–386 (2009).
79. Siva, T., Kamaraj, K.; Sathiyarayanan, S.: Epoxy curing by polyaniline (PANI)—Characterization and self-healing evaluation. *Prog. Org. Coat.* 77, 1095–1103 (2014).
80. Popović, M.M.; Grgur, B.N.; Mišković-Stanković, V.B.: Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution. *Prog. Org. Coat.* 52, 359–365 (2005).
81. Diniz, F.B.; De Andrade, G.F.; Martins, C.R.; De Azevedo, W.M.: A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing

- polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. *Prog. Org. Coat.* 76, 912–916 (2013).
82. Talo, A.; Forsen, O.; Yläsaari, S.: Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel. *Synth. Met.* 102, 1394–1395 (1999).
83. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.: Основи теорії корозії та захисту металів. (2005).
84. Авдеєнко А.П., Поляков О.С., Холмова Ю.П.: Коррозія та захист металів (2008).
85. Стрижевский И.В., Белоголовский А.Д.: Защита подземных металлических сооружений от коррозии (1990).
86. Стоєв П.І., Литовченко С.В., Гірка І.О., Грицина В.Т.: Хімічна корозія та захист металів. (2019).
87. Борисенко Ю.В.: Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник. (2016)
88. Авдеєнко А.П., Поляков А.Е., Юсіна А.Л., Гончарова С.А.: Коррозия и защита металлов. (2004).
89. Мороз К., Дідич І., Ляшук У.: Дослідження корозійних властивостей епоксикомпозитів модифікованих дисперсними частками. VIII Всеукраїнська студентська науково-технічна конференція. Природничі та гуманітарні науки. 304-305 (2015).
90. Букетов А.В. Амелін М.Ю., Безбах О.М., Негруца Р.Ю.: Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю. *Вісник ХНТУ.* 2 (65), 11-18 (2018).
91. Сапронов О.О., Букетов А.В., Лещенко О.В., Нігалатій В.Д.: Антикорозійні покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту устаткування морського та річкового транспорту. *Науковий вісник* 26.5, 268-277 (2016).
92. Сапронов О.О.: Підвищення антикорозійних характеристик деталей судових енергетичних установок за рахунок використання

эпоксикомпозитних покриттів // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 47. – 2014. – С. 176-181.

93. Сафин В.Н.: Композиционные материалы. (2010).
94. Ли Г., Невилл. М.: Справочное руководство по эпоксидным смолам. (1973).
95. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.: Эпоксидные полимеры и композиции. (1982)
96. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu.: Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. Journal of Hydrocarbon Power Engineering. 7(2), 54-60 (2020).
97. Ефремов А.А., Загидуллин А.И., Колпакова М.В.: Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций. Клеи. Герметики. Технол. 4, 12-17 (2008).
98. Гапанович, Л.И.: Регулирование физико-механических и технологических свойств полимерных пленкообразующих с помощью поверхностно-активных веществ. ЛКМ. 6, 24-27 (1990).
99. Полякова, Л. В., Меньшутин В.П., Акутин М.С.: Влияние легирующих веществ на свойства эпоксидных полимеров. Пластические массы. 2, 25-26 (1981).
100. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю.: Связующие для полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2, 26-27 (2002).
101. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю.: Связующие для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». (2010).
102. Емелина О.Ю.: Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники. Вестник Казанского технологического университета. 3, 128-130 (2014).

103. Мостовой А.С., Яковлев А.В.: Исследование влияния введения добавок электрохимически окисленного графита на физико-химические и механические свойства модифицированных эпоксидных композитов. Журнал прикладной химии. 10, 1352-1360 (2019).
104. Барзилович Е.А., Верстаков А.Е., Никулин В.А.: Влияние фракционного состава наполнителя на теплопроводность полимерной композиции. Клеи. Герметики. Технологии. 4, 20–24 (2013).
105. Петрова А.П., Абелиов Я.А., Зуев А.В.: Влияние наполнителей на теплофизические свойства клеев. Клеи. Герметики. Технологии. 8, 2–4 (2013).
106. Петрова А.П.: Влияние наполнителей на эксплуатационные характеристики клеевых соединений. Клеи. Герметики. Технологии. 10, 11–13 (2013).
107. Зорин В.А., Баурова Н.И., Шакурова А.М.: Управление микроструктурой и свойствами наполненных полимерных композиций. Клеи. Герметики. Технологии. 8, 31-35 (2012).
108. Баурова Н.И., Сергеев А.Ю.: Применение полимерных материалов при ремонте теплонагруженных элементов машин. Транспортная техника. 4(6). (2015).
109. Баурова Н.И., Сергеев А.Ю.: Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения свойств наполненных клеевых материалов. Клеи. Герметики. Технологии. 10, 40–44 (2013).
110. Каблов В.Ф., Лифанов В.С., Логвинова М.Я., Кочетков В.Г.: Современные проблемы науки и образования. (2013).
111. Добровтор І.Г., Стухляк П.Д.: Дослідження залишкових напружень у епоксидних композитних покриттях для різних дисперсних наповнювачів. Вісник Хмельницького національного університету. 4, (263), 87-93 (2018).
112. Полякова, Л.В., Меньшутин В.П., Акутин М.С.: Влияние легирующих веществ на свойства эпоксидных полимеров. Пласт. массы. 2, 25-26 (1981).

113. Ефремов А.А., Загидуллин А.И., Колпакова М.В.: Применение кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций. Клеи. Герметики. Технол. 4, 12-17 (2008).
114. Кадурина, Т.И., Лобок С.И., Купорев Б.А.: Повышение антикоррозионных свойств полиуретанов применением кремнийорганических модификаторов. Вопр. химии и хим. технологии. 3, 186-188 (2002).
115. Акопова Т.А., Олихова Ю.В., Баранов А.Б.: Модификация эпоксидных связующих олигомерными силсесквиоксанами. Успехи в химии и химической технологи. 3(143), 41-45 (2013).
116. Сметанкін С.О., Стухляк П.Д., Яцюк В.М., Барановський В.С.: Теплофізичні властивості модифікованих 2,4-діамінотолуеном епоксидних матриць. Вісник ХНТУ. 2(65), 41-55 (2018).
117. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. Наукові нотатки. 63, 27–33 (2018).
118. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Розроблення епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 55, 31–36 (2019).
119. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н., Грищук Б.Д., Барановський В.С.: Исследование влияния 1,4-бис(N,N диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы. Пластические массы. 3-4, 26-34 (2014).
120. Безбах О.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих 4,4'-метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів. Наукові нотатки. 65, 23-29 (2019).

121. Богданова С.А., Барабанов В.П.: Коллоидно-химические аспекты взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров. Вестник Казан. технол. унта. 4, 7-25 (2010).
122. Букетов А.В., Зінченко Д.О., Шарко О.В.: Вплив синтетичних дискретних волоконна властивості епоксидних композитів для захисних покриттів. Журнал нано- та електронної фізики. 2, (2017).
123. Белова Н.А.: Композитные материалы на основе углеродных волокон. Молодой ученый. 24.1. 5-7 (2015).
124. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Левицький В.В.: Дослідження комплексного впливу скляних волокон і дисперсних наповнювачів на процеси зшивання епоксикомпозитів. Вопросы химии и химических технологии. №3, 90-95 (2007).
125. Sizonenko O., Baglyuk G., Torpakov A.: Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 51 (3), 129-136 (2012).
126. Syzonenko O., Sheregii E., Prokhorenko S.: Method of preparation of blend for aluminium matrix. Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials. 11 (4), 171-173 (2017).
127. Syzonenko, O., Sheregii, E., Prokhorenko, S. and Torpakov, A.: Method of Preparation of Blend for Aluminium Matrix Composites by High Voltage Electric Discharge, Machines. Technologies. Materials. 11 (4), 171-73 (2017).
128. Günzler, H., Gremlich, H.U.: IR spectroscopy. An introduction. (2002)
129. Рабек, Я., Выгодский, Я.С.: Экспериментальные методы в химии полимеров: В 2-х ч. Мир (1983)
130. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A.D.: Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer International Publishing, Cham (2016)
131. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., Bryce, D.L.: Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley (2014)
132. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S. V., Cherniavskiy, V.V., Husiev, V.M., Dmitriev, D.A., Yatsyuk, V.M., Bezbakh,

- O.M., Negrutsa, R.Y.: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 4 (92), 119–131 (2018)
133. Oughlis-Hammache, F., Hamaidi-Maouche, N., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S.: Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor. J. Chem. Eng. Data. 55, 2489–2494 (2010). doi:10.1021/je900868v
134. Kamoun, A., Samet, B., Bouaziz, J., Châabouni, M.: Application of a rotatable orthogonal central composite design to the optimization of the formulation and utilization of an useful plasticizer for cement. Analisis. 27, 91–96 (1999). doi:10.1051/analisis:1999103
135. Brailo, M.V., Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., Yakushchenko, S.V.: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 3 (95), 88–100 (2019). doi:10.31489/2019M2/88-100
136. Ramsey, P.H.: Exact Type 1 Error Rates for Robustness of Student's t Test with Unequal Variances. J. Educ. Stat. 5, 337–349 (1980). doi:10.3102/10769986005004337
137. Buketov. A.V., Dolgov N.A., Saprionov A.A., Nigalatii V.D.: Adhesive pull and shear strength of epoxy nanocomposite coatings filled with ultradispersed diamond. Strength of Materials. 50 (3). 425-431 (2018).
138. Сапронова А.В.: Вплив вмісту органічних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів транспортної техніки. Науковий вісник ХДМА. 1(20). 141-151 (2019).
139. Buketov A.V., Saprionov A.A., Buketova N.N., Brailo M.V., Marushak P.O., Panin S.V., Amelin M.Yu.: Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C₆₀ particles. Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal. 9(2), 141-161 (2018).

140. Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., Zinchenko D., Yatsyuk V., Panin S.: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 31(3), P. 333-342 (2016).
141. Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., Brailo M., Leshchenko O., Bencheikh L., Menou A.: Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 628, 167-179 (2016).
142. Resanova N.M., Kartel M.T, Sementsov Yu.I.: Rheological Properties of Molten Mixtures of Polyp-ropylene Copolyami-de/Carbon Nanotubes. *Chemistry, physics and technology of surfase*. 2 (4), 451-455 (2011).
143. Ivashkiv O., Astakhova O., Shyshchak O., Plonska-Brzezinska M., Bratyshchak M.: Structure and application of ED-20 epoxy resin hydroxy-containing derivatives in bitumen-polymeric blends. *Chemical technology*. 9 (1), 69-76 (2015).
144. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C.: The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers. *Journal of Adhesion*. 86, 726-741 (2010).
145. Brailo M., Buketov A., Yakushchenko S., Sapronov O., Vynar V., Kobelnik O.: The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Materials Performance and Characterization*. 7 (1), 275–299 (2018).
146. Yu Y.-H., Ma, C.-C. M., Teng, C.-C., Huang, Y.-L., Tien, H.-W., Lee, S.-H., Wang, I.: Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with silver nanowires and nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44(4), 654–659 (2013).
147. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H.: Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog Polym Sci*. 35(7), 837-867 (2010).
148. Buketov A.V., Brailo M.V., Yakushchenko S.V., Sapronov O.O.: The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical

- properties for restoration of means of sea and river transport. *Journal of Marine Engineering and Technology*. 19 (3), 109–114 (2020).
149. Liubov M., Iurzhenko M., Mamunya Y., Tkachenko I., Demchenko V., Synyuk V., Shadrin A., Boiteux G.: Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nanoscale Research Letters*. 12(1), (2011).
150. 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. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. 11.(2), 113–127 (2020).
151. Накамото К.: ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. (1991).
152. Сафулин Р.С.: Неорганические композиционные материалы. (1983).
153. Zhang, C., Dai, X., Wang, Y., Sun, G., Li, P., Qu, L., Dou, Y.: Preparation and Corrosion Resistance of ETEO Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin Coating. *Coatings*. 9(1), 46 (2019).
154. Браїло МВ.: Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачі, Вісник Житомирського державного технологічного університету. 2 (65), 3-12 (2013).
155. Браїло МВ., Якущенко СВ., Фесенко ІІ.: Оптимізація вмісту ініціатора у поліефірній матриці за її фізико-механічними властивостями. *Наукові нотатки*. 57, 32-36 (2017).
156. Buketov A.V., Saprionov O.O., Brailo M.V., Aleksenko V.L.: Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites. *Materials Science*. 49 (5), 696-702 (2017).
157. 12. Buketov A., Maruschak P., Saprionov O., Zinchenko D., Yatsyuk V., Panin S.: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 31(3), 333-342 (2016).

158. Buketov A.V., Saprionova A.V., Braila M.V., Sotsenko V.V., Yurenin K.Yu., Antonio B.: Polymer composites for improving the resource of pipeline transport. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 5(2), 43-49(2018).
159. Сапронов О.О., Лещенко О.В.: Використання дисперсних добавок для підвищення теплофізичних властивостей полімерних захисних покриттів. *Вісник ХНТУ*. 1(64), 57-61 (2018).
160. Сапронов О.О., Букетова Н.М.: Використання впроринних енергоресурсів для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. *Наукові нотатки*. 53, 154-161 (2016).
161. Buketov. A.V., Dolgov N.A., Saprionov A.A., Nigalatii V.D., Babich N.V.: Mechanical Characteristics of Epoxy Nanocomposite Coatings with Ultradisperse Diamond Particles. *Strength of Materials*. 49 (3), 473-480 (2017).
162. Buketov A., Maruschak P., Saprionov O., Zinchenko D., Yatsyuk V., Panin S.: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 31(3), 333-342 (2016).
163. Сапронова А.В.: Використання дисперсних добавок для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей полімерних захисних покриттів. *Наукові нотатки*. 63, 196-202 (2018).
164. Harding, M. M., & Ruiz, C.: The Mechanical Behaviour of Composite Materials under Impact Loading. *Key Engineering Materials* 141-143, 403-426 (1997).
165. O.O.Saprionov, A.V.Buketov, P.O.Maruschak, S.V.Panin, M.V.Brailo, S.V.Yakushchenko, A.V.Saprionova, O.V.Leshchenko, A.Menou: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater* 26 (1), 114-120 (2019).
166. Buketov A.V., Saprionov O.O., Brailo M.V., Maruschak P.O., Yakushchenko S.V., Panin S.V., Nigalatiy V.D.: Dynamics of destruction of

- epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* 27 (9), 725-733 (2020).
167. K.V., B., Shirvanimoghaddam, K., Rajan, G. S., Ellis, A. V., & Naebe, M.: Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites. *Materials Today Chemistry* 17, 100334 (2020).
168. Dittanet, P., & Pearson, R. A.: Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer* 53(9), 1890-1905 (2012).
169. Neal R. Brodник, Chun-Jen Hsueh, Katherine T. Faber, Blaise Bourdin, Guruswami Ravichandran, Kaushik Bhattacharya: Guiding and Trapping Cracks With Compliant Inclusions for Enhancing Toughness of Brittle Composite Materials. *J. Appl. Mech. Mar.* 87(3) (2020).
170. Lajtai, E. Z.: A theoretical and experimental evaluation of the Griffith theory of brittle fracture *Tectonophysics*, 11 (2), 129-156 (1971)
171. H.A. Visser, F. Caimmi, A. Pavan.: Characterising the fracture toughness of polymers at moderately high rates of loading with the use of instrumented tensile impact testing. *Eng Fract Mech* 101, 67-79 (2013)
172. M.H. Kothmann, R. Zeiler, A. Rios de Anda et al. Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silicananoparticles. *Polymer* 60, 157-163 (2015)
173. Saprionov O.O., Buketov A.V., Zinchenko D.O., Yatsyuk V.M.: Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal.* 8(1), 47-65 (2017).
174. Buketov A.V., Saprionov O.O., Brailo M.V.: Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler. *Strength of Materials.* 46(5), 717-723, (2014).

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ
Представник Avrey Commerce Ltd.


К.І.Тарасюк
02.07 2019 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії,
к.т.н., доцент


А.П. Бень
23.07 2019 р.

АКТ

дослідної перевірки і впровадження технології формування та нанесення
епоксикомпозитного адгезиву

Даний акт складений в тому, що на судні судновласної компанії Avrey Commerce Ltd. проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування та нанесення епоксикомпозитного адгезиву, наповненого дисперсним наповнювачем, що містить суміш оксидів металів, для відновлення та антикорозійного захисту суднового устаткування.

Впровадження розробленого матеріалу і технологічного процесу формування та нанесення епоксикомпозитного адгезиву (Позитивне рішення про видачу патенту на корисну модель по заявці № u 2019 01270 Україна, МПК (2019.01) C09D 5/08, C08L 63/00 «Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем» / Сапронов О.О., Букетов А.В., Сапронова А.В., Букетова Н.М., Браїло М.В., Соценко В.В., Антоніо Б., Сметанкін С.О., Юренін К.Ю., від 13.05.2019) на пошкоджених поверхнях суднового устаткування, що експлуатується в умовах агресивного середовища дозволяє:



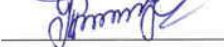
- підвищити адгезійні властивості покриттів у 1,6...2,0 рази;
- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,8..2,2 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації поверхонь суднового устаткування у 2,2...2,6 рази.

Досягнуто значної економічної ефективності від впровадження розроблених матеріалів та захисних покриттів на їх основі.

Від Avrey Commerce Ltd.


К.І.Тарасюк

Від Херсонської державної
морської академії


М.В.Браїло

А.В.Сапронова

Н.М. Букетова

Додаток Б

APPROVED

Director

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
 Strzyżewo Smykowe 14
 62-200 Gniezno
 NIP 784-140-50-88 REGON 634566156 2019 p.

APPROVED

Prorector for scientific-pedagogical work
 Kherson State Maritime Academy

A.P. Ben'
 10 2019



THE ACT OF IMPLEMENTATION

This act was draw up in the fact that during 2018-2019, in joint participation with the enterprise «Lakiernictwo Samochodowe» (Gniezno, Poland) by the employees of the Kherson State Maritime Academy (Kherson; Ukraine) the experimental verification and implementation of the technology for the formation and application of modified epoxy composite materials filled with a fiber additive, for the restoration of body parts of transport from corrosion and mechanical damage was conducted.

Composition of protective coating:

- epoxy diane oligomer ED-20;
- curing agent polyethylene polyamine (PEPA);
- modifier;
- fiber additive;

The implementation of developed epoxy composite materials and the technological process of their formation, application on the surface of the body parts of transport, which are exploited under conditions of aggressive media, changing temperatures allows:

- to increase of anti-corrosion properties of equipment by 1.5–2.0 times;
- to increase the inter-repair resource of operation of body parts of transport in 2.0–2.5 times.

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
 Strzyżewo Smykowe 14
 62-200 Gniezno
 NIP 784-140-50-88 REGON 634566156

From Kherson State Maritime Academy
 _____ A.V. Sapronova
 _____ N.M. Buketova
 _____ V.V. Sotsenko

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор

Marcin Zacholski
LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski 2019 р.
Strzyzewo Smukowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

А.П. Бень
2019 р.


АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2018-2019 рр. за спільної участі з підприємством «Lakiernictwo Samochodowe» (м.Гнезно,Польша) співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування та нанесення модифікованих епоксидних композитних матеріалів, наповнених волокнистою добавкою, для відновлення корпусних деталей транспорту від корозії та механічних пошкоджень.

Склад захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- модифікатор;
- волокниста добавка;

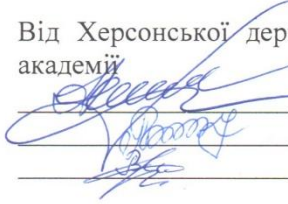
Впровадження розроблених епоксидних композитних матеріалів і технологічного процесу їх формування, нанесення на поверхні корпусних деталей транспорту, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ, знакозмінних температур дозволяє:

- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази.

Від Lakiernictwo Samochodowe

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
Strzyzewo Smukowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

Від Херсонської державної морської академії


А.В. Сапронова
Н.М. Букетова
В.В. Соценко

Додаток В

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор з науково-педагогічної
 роботи Херсонської державної
 морської академії
 Андрій БЕНЬ
 «27» 2021 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Сапронової Анни Вікторівни наведені у її дисертаційній роботі, впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Матеріалознавство», яка викладається для аспірантів I року, денної і заочної форми навчання на кафедрі транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії. Зокрема, технологічний процес формування епоксидних композитів наповнених волокнистим і дисперсним наповнювачами з використанням ультразвукового диспергування використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам I року, денної і заочної форми навчання отримати необхідні знання, вміння і навички при розробленні нових армованих полімерних матеріалів і покриттів на їх основі функціонального призначення.

Завідувач кафедри транспортних
 технологій та механічної інженерії,
 д.т.н., професор

Андрій БУКЕТОВ

Декан факультету суднової енергетики
 д.т.н., доцент

Олександр АКІМОВ

Додаток Г

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Buketov A.V., Amelin M.Yu., Negrutsa R.Yu, **Sapronova A.V.**, Bezbach O.M., Voronenko S.V.: Increasing the reliability of the equipment of oil and gas transportation industry due to polymeric nanocomposites. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **4(2)**, 64-67 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).
2. Букетов А.В., **Сапронова А.В.**, Лещенко О.В., Голотенко О.С., Василенко А.О.: Дослідження процесу структуроутворення композитних матеріалів із різним вмістом вуглецевих нанотрубок методом ІЧ-спектрального аналізу. *Наукові нотатки*. **61**, 13-19 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
3. **Сапронова А.В.**: Використання дисперсних добавок для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей полімерних захисних покриттів. *Наукові нотатки*. **63**, 196-202 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.
4. Stuklyak D., **Sapronova A.**, Yatsiyk V., Gryshuk B.: Influence of 2,4-diaminotoluene modifier on the physical and mechanical properties of epoxy composite coatings. *Scientific Journal of TNTU*. **91** (3), 36-45 (2018) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу).
5. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Kobelnyk, O.S., Yakushchenko, S.V., **Sapronova, A.V.**, Sapronov, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епоксиполіефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. *Sci. Bull. UNFU*. **28**, 71–77 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (doi:10.15421/40281114) (Внесок дисертанта: участь у

проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей композитних матеріалів).

6. Buketov A.V., **Sapronova A.V.**, Braila M.V., Sotsenko V.V., Yurenin K.Yu., Antonio B.: Polymer composites for improving the resource of pipeline transport. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **5** (2), 43-49 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень когезійної міцності та структури композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).
7. Браїло М.В., Кобельник О.С., Сапронов О.О., **Сапронова А.В.**, Василенко А.О., Гусев В.М.: Епокси-поліефірне покриття для відновлення засобів транспорту. *Науковий вісник ХДМА*. **2** (19), 118-130 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження впливу двокомпонентної добавки на модуль пружності при згинанні композитних матеріалів).
8. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В., Сапронова, А.В.**: Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. *Наукові нотатки*. **66**, 30–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження модуля пружності при згинанні, статистична обробка отриманих результатів дослідження).
9. **Сапронова А.В.**: Вплив вмісту органічних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів транспортної техніки. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (20), 141-151 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*.
10. Brailo M.V., Buketov A.V., Yakushchenko S.V., **Sapronova A.V.**, Kobelnyk O.S., Yarema I.T., Fesenko I.P.: Development of a polymer matrix with improved performance characteristics for protection of vehicle elements. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **7** (2), 71-76 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень теплостійкості композитних матеріалів).
11. Сапронов О.О. Чернявська Т.В., **Сапронова А.В.**, Соценко В.В., Бертем А.: Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці

- методом ІЧ-спектрального аналізу. *Металургія*. **1**, 53-59 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
12. Sapronov, O.O., Buketov, A.V., Marushchak, P.O., Panin, S.V. Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., **Sapronova, A.V.**, Leshchenko, O.V., Menou, A.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* **26**, 114–120 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.15407/fm26.01.114)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей композитних матеріалів).
13. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., **Sapronova, A.**: Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2018/6378782)* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень теплофізичних властивостей).
14. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S., Buketova, N., **Sapronova, A.**, Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 1–5 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2019/8183761)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
15. Sapronov, O., Buketov, A., **Sapronova, 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 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.4271/05-13-01-0006)* (Внесок дисертанта: проведення дослідження структури композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).
16. Buketov, A.V., **Sapronova, A.V.**, Sapronov, 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. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **11**. (2). 113–127 (2020) *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science. (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2020031192)*. (Внесок дисертанта: дослідження поверхні зламу композитних матеріалів наповнених сумішшю дискретних органічних волокон методом оптичної мікроскопії).
17. Sapronov, O., Maruschak, P., Sotsenko, V., Buketova, N., Bertem, A., Sapronova, A., Prentkovskis O.: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng.* **8** (7), 527 (2020) *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:https://doi.org/10.3390/jmse8070527)* (Внесок дисертанта: дослідження і аналіз поверхні відриву композитних матеріалів затверджених при різних температурах).
18. Сапронова А.В., Маляренко О.Д., Янутенене Й.: Дослідження активності поверхні дисперсного карбонату літію і карбонату нікелю методом ІЧ-спектрального аналізу. Матеріали 9-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», р. 357., Херсон, 23 – 25 травня (2017). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
19. Сапронова А.В., Букетова Н.М., Лещенко О.В., Амелін М.Ю.: Дослідження активності поверхні дисперсного конвертерного шламу методом ІЧ-спектрального аналізу. Матеріали Всеукраїнської наук.-практ. конф. присвяченої пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування». р. 152, Тернопіль, 11–12 травня (2017). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу).
20. Сапронова А.В., Букетова Н.М.: Розроблення дисперсонаповнених епоксидних покриттів для захисту транспортної техніки, яку експлуатують в умовах впливу градієнту температур. Матеріали VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 181– 183, Миколаїв, 8 –

- 10 листопада (2017). (Внесок дисертанта: проведення дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення епоксидних композитів).
21. Букетов А.В, **Сапронова А.В.**, Лещенко О.В., Кулініч А.Г.: Аналіз поверхні руйнування нанокompозитних матеріалів методом електронної мікроскопії. Матеріали VI Міжнарод. наук.-практ. конф. «Структурна релаксація у твердих тілах». Рр. 168-169, Вінниця, 22 – 24 травня (2018). (Внесок дисертанта: аналіз поверхні руйнування композитних матеріалів).
22. **Сапронова А.В.**, Букетова Н.М., Лещенко О.В.: Дослідження впливу зернистих добавок на властивості епоксидних адгезивів. Матеріали Міжнародної наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р.68, Тернопіль, 22 – 24 травня (2018) (Внесок дисертанта: формування матеріалів та дослідження адгезійної міцності при відриві).
23. **Сапронова А.В.**, Лещенко О.В., Букетова Н.М., Стухляк Д.П., Вухерер Т.: Особливості впливу дисперсних добавок на властивості епоксидних захисних покриттів. Матеріали X-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті». рр. 356-357, Херсон, 29 – 31 травня (2018). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження адгезійної міцності композитів).
24. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В., Букетова, Н.М., Соценко, В.В., Кобельник, О.С.: Дослідження впливу матилендіфенілдіізоціанату на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». р. 95., Херсон, 12–16 вересня (2018). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження теплостійкості епоксидних композитів).
25. **Сапронова А.В.**, Букетова Н.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей епоксидних композитів, наповнених частками прокатної залізної окалини. Матеріали всеукраїнської наукової конференції. Сучасні технології обробки матеріалів. р.29., Миколаїв, 1 – 2 листопада (2018)

(Внесок дисертанта: проведення дослідження когезійної міцності епоксидних композитів).

26. **Сапронова А.В.,** Букетова Н.Н.: Исследование влияния антиагломерирующей добавки на свойства эпоксидных композитов. Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики. Материалы междунар. науч. конф. pp.194-195, Караганда, 12-13 июня (2019). (Внесок дисертанта: проведення дослідження адгезійної міцності епоксидних композитів).
27. **Сапронова, А.В.,** Соценко, В.В., Антоніо, Б., Браїло, М.В., Якущенко, С.В.: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 306–308., Миколаїв, 7-8 листопада (2019). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для ІЧ-спектрального аналізу та аналіз отриманих результатів).
28. Соценко В.В., **Сапронова А.В.:** Відновлення деталей системи газотурбінного нагнітання полімерними матеріалами. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р.40, Тернопіль, 14–15 травня (2020). (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів).
29. Сапронов О.О., Соценко В.В., Бертем А., **Сапронова А.В,** Юренін К.Ю.: Полімерні матеріали для ремонту обладнання газовидобувної промисловості. Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2020». pp. 150-152, Херсон, 8 –12 вересня (2020). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для проведення дослідження модуля пружності при згинанні та аналіз отриманих результатів).
30. Сапронов О.О., Соценко В.В., **Сапронова А.В.,** Бертем А.: Розробка модифікованих епоксикомпозитів для відновлення деталей водного

транспорту. Міжнародна науково-практична конференція присвячена 100-річчю професора Драганова Бориса Харлампійовича «Проблеми сучасної теплоенергетики». pp. 58-60, Київ, 10-11 грудня (2020). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення та аналіз отриманих результатів).

31. Браїло М.В., Сапронова А.В., Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Бертем А.: Розроблення модифікованих полімерних матеріалів із підвищеною адгезійною міцністю. Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». pp. 9-10, Луцьк, 25-28 травня (2021). (Внесок дисертанта: Обговорення результатів дослідження адгезійної міцності полімерних матеріалів).

Апробація матеріалів дисертації

1. 9-та Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсон, 23 – 25 травня, 2017 р.).
2. Всеукраїнська наук.-практ. конф. присвячена пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування» (Тернопіль, 11–12 травня, 2017р.).
3. VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. «Суднова енергетика: стан та проблеми». (Миколаїв, 8 – 10 листопада, 2017р.).
4. VI Міжнарод. наук.-практ. Конф. «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 22 – 24 травня, 2018р.).
5. Міжнародна наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 22 – 24 травня, 2018р.)
6. X-та Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсон, 29 – 31 травня, 2018р.).
7. IV-та Міжнародна наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 12–16 вересня, 2018р.).

8. Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні технології обробки матеріалів» (Миколаїв, 1 – 2 листопада, 2018р.).
9. Междунар. науч. Конф «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 12-13 июня, 2019 г.).
10. Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 7-8 листопада, 2019р.).
11. Міжнародна науково-технічна конференція до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 14–15 травня, 2020 р.).
12. VI-та Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології промислового комплексу – 2020» (Херсон, 8 –12 вересня, 2020 р). (Внесок дисертанта: формування матеріалів для проведення дослідження модуля пружності при згинанні та аналіз отриманих результатів).
13. Міжнародна науково-практична конференція присвячена 100-річчю професора Драганова Бориса Харлампійовича «Проблеми сучасної теплоенергетики». (Київ, 10-11 грудня, 2020 р.).
14. VIII-ма Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 25-28 травня, 2021р.).

Патенти України:

1. Епоксидний адгезив: пат. 135874 Україна: МПК (2019.01) C09D 163/00, C08L 63/00. №u201901117; заявл. 04.02.2019; опубл. 25.07.2019, Бюл. № 14.
2. Епоксидний композит із підвищеною пружністю: пат. 136153 Україна: МПК (2019.01) C09D 5/00, C09D 163/00. №u201901258; заявл. 01.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.
3. Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем: пат. 136154 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 5/16, C09D 163/10.. №u201901270; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.

4. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними характеристиками: пат. 137918 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00.. №u201904335; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21.
5. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137919 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 163/00. №u201904339; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21.
6. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137923 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08, C09D 163/00.. №u201904345; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21.
7. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними властивостями: пат. 146776 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00.. №u202006157; заявл. 23.09.2020; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11.
8. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками: пат. 146929 Україна: МПК (2021.01) C08L 63/00. №u202006158; заявл. 23.09.2020; опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13.