

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

Кваліфікаційна наукова  
робота на правах рукопису

ВОРОБІЙОВ ПАВЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 667.64:678.026

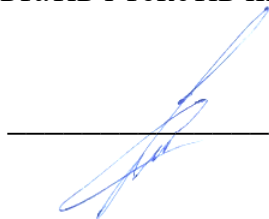
**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА**  
**ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ**  
**РЕМОНТУ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ**

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



П.О.Воробйов

Науковий керівник Сапронов Олександр Олесандрович, д.т.н., професор

Херсон – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Воробйов П.О.* Закономірності впливу органічних добавок на властивості епоксикомпозитів, призначених для ремонту водного транспорту. – 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, 2023.

Експлуатація водного транспорту пов'язана із зміною робочих характеристик поверхонь металокопструкцій на які впливають зовнішні та механічні фактори. Під впливом вологого повітря змінюється хімічний склад металевих копструкцій транспорту, що призводить до утворення корозії. Внаслідок корозійного руйнування зменшується механічна міцність деталей та копструкцій транспорту. Періодична зміна холодної і теплої пори року призводить до зміни розмірів робочих деталей, агрегатів і пристроїв, руйнуються з'єднання, виникають деформації. При підвищенні температури знижуються межа міцності і модуль пружності металокопструкцій, прискорюється старіння, виникає небезпека утворення тріщин, як у захисних покриттів, так і безпосередньо у деталях засобів транспорту. При значних навантаженнях, що виникають у деталях засобів транспорту і порівняно низьких температурах утворюються точкові та лінійні дефекти кристалічної решітки. Це у свою чергу впливає на термін експлуатації суднових деталей та металокопструкцій. Тому, одним із напрямків забезпечення надійності металокопструкцій і деталей засобів транспорту є розробка нових композитних матеріалів (КМ) і захисних покриттів на їх основі із прогнозованими властивостями, що дозволить підвищити термін експлуатації в умовах впливу агресивних зовнішніх і механічних факторів.

*Мета роботи* – дослідити властивості композитів, що містять органічні різнодисперсні наповнювачі, та встановити закономірності впливу цих інгредієнтів на активацію процесів структуроутворення при формуванні корозійностійких епоксикомпозитних захисних покриттів.

Наукова новизна роботи:

1. Вперше розроблено науково-технологічні принципи формування армованих композитних матеріалів, які враховують зв'язки між критичним вмістом волокнистого наповнювача ( $q = 0,25 \dots 0,75$  мас.ч.) у епоксидних композитах, їх структурою і властивостями, що забезпечує синергетичний ефект у підвищенні у 1,7 разів показників адгезійних характеристик і зменшення термічного коефіцієнту лінійного розширення у 2,7...3,9 разів для покриттів функціонального призначення.

2. Встановлено закономірності впливу вмісту волокнистого наповнювача ( $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч.) на властивості композитів, що забезпечує спрямовану зміну структури полімеру (перехід з в'язко-крихкої до в'язкої) за рахунок ущільнення, обмеження рухливості і деформування кінетичних елементів полімеру та приводить до збільшення у 1,3...1,8 рази механічної міцності.

3. Досліджено термостійкість нанокompозитних матеріалів і встановлено, що максимальним значенням температури екзо ефекту – 545 К характеризуються матеріали, наповнені нанодисперсним конденсованим вуглецем за вмісту  $q = 0,05$  мас.ч. З використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-, ДТА-, ТГА-аналіз) і розрахунку надлишкової теплової енергії за методикою Бройдо обґрунтовано механізм підвищення термостійкості, що полягає в утворенні карбонізованого шару на поверхні полімеру, який обмежує доступ окислювача в об'єм матеріалу, і тим самим пригнічує утворення вільних радикалів, що передбачає початок процесу деструкції композиту.

4. З використанням методів математичної статистики оптимізовано вміст нано- і волокнистих біобезпечних добавок (волокнистий наповнювач –  $q = 0,50$  мас.ч. + нано наповнювач рослинного походження –  $q = 0,075$  мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.), що забезпечує збільшення кількості прореагованих епоксидних С-О-С ( $\nu = 1045 \text{ см}^{-1}$ ), а також СН і СН<sub>3</sub> ( $\nu = 2962 \text{ см}^{-1}$ ) груп в структурі полімеру і приводить до підвищення

гідрофобності, стійкості до окислення та зменшує в 1,8...2,0 рази значення показника проникності антикорозійного покриття.

У вступі представлено основну проблему, що зустрічається при експлуатації водного транспорту – захист металоконструкцій, деталей машин і механізмів від впливу агресивних середовищ. Представлені основні аспекти експлуатації, відновлення, технічного обслуговування і ремонту суднового технологічного устаткування з використанням не металевих композитних матеріалів.

Розділ 1. Наведено характеристику полімер композитних матеріалів і компонентів, що входять до їх складу. Розглянуто різноманітні матриці, технологічні режими їх формування, способи модифікування, що забезпечують поліпшення властивостей кінцевих виробів (у вигляді композитів чи захисних покриттів) та можливість їх застосування у різних галузях промисловості. Представлено напрямки застосування композитних, клейових, герметизуючих матеріалів на основі термореактивних зв'язувачів при судноремонті. Розглянуто способи підвищення стійкості до корозійного руйнування устаткування і металоконструкцій водного транспорту.

Розділ 2. Обґрунтовано вибір компонентів, що використано для формування полімерів і захисних покриттів на їх основі функціонального призначення. Описано методики, за якими проводили експериментальні дослідження розроблених композитних матеріалів, зокрема: комплекс адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Для підтвердження результатів дослідження додатково використовували спектральні методи дослідження структури розроблених полімерних матеріалів (Інфрачервона спектроскопія, дилатометричні і мікроскопічні дослідження матеріалів). Методами математичної статистики з використанням прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI визначали оптимальний вміст наповнювачів у полімерному зв'язувачі для створення покриттів стійких до впливу агресивних середовищ.

Розділ 3. Досліджено вплив вмісту суміші дискретних волокон органічного походження ( $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм) у епоксидному зв'язувачі для поліпшення адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей. На основі комплексних досліджень створені полімерні покриття з поліпшеними адгезійними характеристиками. Показано, що оптимальний вміст дискретних волокон ( $q = 0,25$  мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі дозволяє підвищити адгезійну міцність з 24,4 МПа (не наповнений полімер) до 42,5 МПа. Характер руйнування адгезійного з'єднання таких матеріалів є когезійним, а отримані залишкові напруження (1,5 МПа) вказують про міцний адгезійний зв'язок із металевою основою. При формуванні покриттів, які забезпечують високі показники фізико-механічних властивостей використовували полімерні матеріали за наступного співвідношення інгредієнтів – епоксидна смола : волокнистий наповнювач : твердник амінного типу (100 : 0,50...0,75 : 10). При цьому отримано наступні властивості: ударна в'язкість – 12,7...13,2 кДж/м<sup>2</sup>; руйнівні напруження при згинанні – 56,0...62,0 МПа, модуль пружності при згині – 3,15...3,30 ГПа, що пов'язано з термодинамічною впорядкованістю структури розроблених матеріалів. Водночас такі композити характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення у температурному діапазоні 303...473 К. На основі комплексних досліджень з використанням методу ДТА- і ТГА-аналізу та результатів математичних розрахунків енергії активації за методом Бройдо, доведено, що температура експлуатації розроблених композитів не повинна перевищувати 545,5 К.

Розділ 4. Представлено результати експериментальних досліджень з визначення раціонального вмісту нанодисперсних добавок для підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів засобів водного транспорту. Для забезпечення термічної стабільності покриттів в умовах впливу підвищених температур проводили дослідження структури з використанням термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу. Встановлено оптимальний вміст нанопоповнювача

( $q = 0,050$  мас.ч.), що забезпечує підвищення термостабільності полімерів. При цьому такий матеріал характеризується наступними властивостями: температура початку втрати маси – 624,9 К; кінцева температура втрати маси – 718,7 К; відносна втрата маси – 60,3 %; початкова температура екзоефекту – 486,8 К; кінцева температура екзоефекту – 676,3 К; максимальне значення екзоефекту – 553,3 К. Для підтвердження наведених положень і визначення стійкості до руйнування хімічних зв'язків при впливі температури визначено енергію активації під час деструктивного руйнування полімеру.

Паралельно проведено комплексні дослідження властивостей і структури композитних матеріалів, наповнених нанонаповнювачем рослинного походження (400...600 нм). Показано, що максимальним значенням адгезійної міцності при відриві (33,6 МПа), зсуві (11,2 МПа) і мінімальним значенням залишкових напружень (0,80...0,88 МПа) характеризуються матеріали, що містять добавку за вмісту  $q = 0,075...0,100$  мас.ч. Проведено комплексні дослідження фізико-механічних властивостей, за результатами яких встановлено оптимальний вміст наповнювача у реактопластичній матриці, який становить  $q = 0,075...0,100$  мас.ч. Полімерні матеріали, що містять оптимальний вміст нанонаповнювача характеризуються комплексом поліпшених властивостей, зокрема: руйнівні напруження при згині – 102,9...118,7 МПа, модуль пружності – 3,0...3,2 ГПа. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст двох наповнювачів (волокнистого і нанодисперсного) у полімерному зв'язувачі. Це дозволило отримати полімерні покриття з комплексом поліпшених механічних властивостей: руйнівні напруження при згині – 122,2 МПа, модуль пружності –  $E = 4,6$  ГПа. Для розширення області використання розроблених матеріалів проведено комплексні дослідження структури розроблених композитів і стійкості до впливу різних агресивних середовищ. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено структурні зміни для епоксидних покриттів у вигляді зміни інтенсивності пропускання і відносної площі піків

у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 570 \dots 2962 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на їх ступінь зшивання. Проведено дослідження зміни показника проникності у середовищі річкової води для розроблених полімерних покриттів. Показано, що показник проникності полімерних покриттів є меншим у 1,8...2,0 рази відносно епоксидної матриці. Додатково проведено візуальний аналіз поверхні покриттів, що експлуатували в умовах впливу річкової води при змінних температурах. Встановлено відсутність дефектів і біологічного обростання для полімерних покриттів, що містять у своєму складі: зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) : нанонаповнювач рослинного походження (НРП) : твердник, за співвідношення ( $q$ , мас.ч.) – 100 : 0,50 : 0,075 : 10.

Нові полімерні матеріали і технологічний регламент їх нанесення впроваджено на балкерному судні m/v “Unity Force” та у навчальному процесі при підготовці аспірантів II-го року навчання, спеціальності 132 Матеріалознавство, при викладанні дисципліни «Методи підвищення корозійної стійкості матеріалів».

**Ключові слова:** волокнистий наповнювач, нанодисперсний наповнювач, адгезія, характер відриву, механізм руйнування, структура композита, температурний діапазон, корозія.

## ABSTRACT

*Vorobiov P.O.* Patterns of the influence of organic additives on the properties of epoxy composites intended for the repair of water transport – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the Doctor of Philosophy on a specialty 132 Materials science. – Kherson State Marine Academy of the Ukraine's Ministry of Education and Science, Kherson, 2023.

During the operation of transport, in particular water transport, the destruction of working surfaces and mechanisms under the influence of the environment and mechanical factors is an urgent problem. As a result of corrosive

destruction, the mechanical strength of transport parts and structures decreases. The periodic change of cold and warm seasons leads to changes in the dimensions of working parts, units and devices, joints are destroyed, and deformations occur. Point and line defects of the crystal lattice are formed with significant loads occurring in the parts of the means of transport and relatively low temperatures. During resonance, significant mechanical stresses develop, causing various damages and destruction of parts and metal structures. Vibration leads to the growth of deformations and cracks, that is, it contributes to the accumulation of local defects, the occurrence of fatigue phenomena. This, in turn, affects the service life of ship parts and metal structures. Therefore, one of the directions for ensuring the reliability of metal structures and parts of transport means is the development of new composite materials (CM) and protective coatings based on them with predictable properties, which will increase the service life under the influence of aggressive external and mechanical influences.

The purpose of the dissertation is to investigate the properties of composites containing dispersive organic fillers and to establish the patterns of influence of these ingredients on the course of the process of structure formation during the formation of corrosion-resistant epoxy composite protective coatings.

Scientific novelty of the work:

1. The scientific and technological principles of the formation of reinforced composite materials are developed for the first time. The relationship between the content is taken into account of the mixture of discrete fibers of organic origin based on cotton and polyester ( $q = 0.25...0.75$  pts.wt.) in epoxy composites, their structure and properties that provide a synergistic effect in increasing the adhesion characteristics by 1.7 times and reducing the thermal coefficient of linear expansion by 2.7...3.9 times for functional coatings.

2. The regularities of the effect of the content of fibrous filler ( $q = 0.75$  pts.wt.) were established on the properties of composites, which ensures a directed change in the structure of the polymer, have been established (transition from viscous-brittle to viscous) due to densification, restriction of mobility and



deformation of kinetic elements of the polymer and leads to an increase in mechanical strength by 1.3...1.8 times.

3. The heat resistance of nanocomposite materials is studied and it is established that the maximum value of the exoeffect temperature is  $-545\text{ K}$  is characteristic of materials filled with nanodispersed condensed carbon with a content of  $q = 0.050$  pts. wt. With the use of modern research methods (IR, DTA, TGA analysis) and the calculation of excess thermal energy according to the Broido method, the mechanism of increasing heat resistance is substantiated, which consists in the the formation of a carbon film on the surface of the polymer, which limits the access of the oxidant, thereby inhibiting the formation of free radicals which implies the beginning of the composite destruction process.

4. Using the methods of mathematical statistics, the content of nano- and fibrous bio-safe additives (mixture of discrete fibers based on cotton and polyester –  $q = 0.50$  pts. wt. + nanofiller of vegetable origin –  $q = 0.075$  pts.wt.) in the epoxy binder is optimized ED-20 ( $q = 100$  pts.wt.), which provides an increase in the number of epoxy C-O-C ( $\nu = 1045\text{ cm}^{-1}$ ), as well as CH and CH<sub>3</sub> ( $\nu = 2962\text{ cm}^{-1}$ ) groups in the polymer structure and leads to an increase in hydrophobicity, resistance to oxidation and reduces the value of the permeability index of the anti-corrosion coating by 1.8...2.0 times.

The introduction presents the main problem encountered in the operation of water transport, which is the protection of metal structures, parts of machines, and mechanisms from the influence of aggressive environments. The main aspects of operation, restoration, maintenance, and repair of ship technological equipment using non-metallic composite materials are presented.

Section 1. The characteristics of polymer composite materials and the components included in their composition are given in the first section. Different matrices, technological modes of their formation, methods of modification that ensure improvement of the properties of final products (in the form of composites or protective coatings). The areas of application of composite, adhesive, sealing materials based on thermosetting binders in ship repair are presented. Ways of

increasing the resistance to corrosive destruction of water transport equipment and metal structures are considered.

Section 2. Substantiates the choice of components used to form polymers and protective coatings based on their functional purpose. The methods by which experimental studies of the developed composite materials were carried out are described, in particular: a complex of adhesive, physical-mechanical and thermophysical properties. In order to confirm the results of the research, spectral methods of studying the structure of the developed polymer materials were additionally used (Infrared spectroscopy, divatrographic and microscopic studies of materials). Using the methods of mathematical statistics using the application package STATGRAPHICS® Centurion XVI, determined the optimal content of fillers in the polymer binder for creating coatings resistant to aggressive environments.

Section 3. The influence of the content of a mixture of discrete fibers of organic origin ( $l = 15...30$  mm,  $d = 20...25$   $\mu\text{m}$ ) in the epoxy binder to improve adhesive, physical-mechanical, and thermophysical properties. On the basis of comprehensive research, polymer coatings with improved adhesion characteristics have been created. It is shown that the optimal content of discrete fibers ( $q = 0.25$  pts. wt.) in the epoxy binder allows to increase the adhesive strength from 24.4 MPa (unfilled polymer) to 42.5 MPa. The character of the destruction of the adhesive joint of such materials is cohesive, and the obtained residual stresses (1.5 MPa) indicate a strong adhesive bond with the metal base. When forming coatings that provide high indicators of physical and mechanical properties, polymer materials were used in the following ratio of ingredients – epoxy resin: fibrous filler: amine-type hardener (100 : 0.50...0.75 : 10). At the same time, the following properties were obtained: impact viscosity – 12.7...13.2 kJ/m<sup>2</sup>; destructive stresses during bending – 56.0...62.0 MPa, modulus of elasticity during bending – 3.15...3.30 GPa, which is related to the thermodynamic orderliness of the structure of the developed materials. At the same time, such composites are characterized by improved thermophysical properties in the temperature range –

303...473 K. Based on complex studies using the DTA method, TGA analysis and the results of mathematical calculations of the activation energy using the Broido method it is proved that the operating temperature of the developed composites should not exceed 545.5 K.

Section 4. The results of experimental studies on determining the rational content of nanodispersed additives to improve the operational characteristics of protective coatings of water transport means. To ensure thermal stability of coatings under structural studies are conducted using thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis. The optimal content of nanofiller ( $q = 0.050$  pts. wt.) was established, which ensures an increase in the thermal stability of polymers. At the same time, such a material is characterized by the following properties: temperature of the beginning of mass loss – 624.9 K; final temperature of mass loss – 718.7 K; relative mass loss – 60.3 %; the initial temperature of the exoeffect – 486.8 K; the final temperature of the exoeffect is – 676.3 K; the maximum value of the exoeffect is – 553.3 K. To confirm the above provisions and to determine the resistance to the destruction of chemical bonds under the influence of temperature, the energy of activation during the destructive destruction of the polymer was determined.

At the same time, complex studies of the properties and structure of composite materials filled with plant-derived nanofillers (400...600 nm) are conducted. Sufficiently high values of adhesive strength (33.6 MPa), at shear (11.2 MPa) and residual stresses (0.80...0.88 MPa) are characterized by materials containing the additive with a content of  $q = 0.075...0.100$  pts. wt. Based on the conducted physical and mechanical properties, the optimal content of nanofiller in the polymers was determined –  $q = 0.075...0.100$  pts. wt. Such composites are characterized by the following mechanical properties: destructive stress during bending – 102.9...118.7 MPa, modulus of elasticity –  $E = 3.0...3.2$  GPa. Using the method of mathematical planning of the experiment, the optimal content of two fillers (fibrous and nanodispersed) in the polymer binder was determined. This made it possible to obtain polymer coatings with a complex of improved

mechanical properties: destructive stress during bending – 122.2 MPa, modulus of elasticity – 4.6 GPa. In order to expand the area of use of the developed materials, complex studies of the structure of the developed composites and resistance to the influence of various aggressive environments are conducted. The method of IR spectral analysis is established structural changes were established for epoxy coatings in the form of a change in transmission intensity and relative peak area in the range of wave numbers  $\nu = 570...2962 \text{ cm}^{-1}$ .

In addition, a study of the corrosion durability of the developed coatings was conducted. It is shown that the permeability index of polymer coatings is 1.8...2.0 times lower than that of the epoxy matrix. To detect defects in protective coatings, a visual analysis of their surface and thickness was performed. The absence of defects and biological fouling is established for polymer coatings containing in their composition: fibrous filler (MDFCP): nanofiller of vegetable origin (NVO): hardener, according to the ratio ( $q$ , pts. wt. ) – 100 : 0.50 : 0.075 : 10.

New polymer materials and the technological regulation of their application were introduced on the bulk carrier m/v "Unity Force" and during the training of postgraduate students of the 2nd year of study, specialty 132 Materials science, when teaching the discipline "Methods of increasing the corrosion resistance of materials".

**Key words:** fibrous filler, nanodisperse filler, adhesion, nature of separation, mechanism of destruction, composite structure, temperature range, corrosion.

## ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

*Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:*

1. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., **Воробйов П.О.**, Яцюк В.М. Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Науковий вісник ХДМА. **1** (24), 118-128 (2021). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: дослідження адгезійної міцності композитних матеріалів).
2. Sapronov O., Sotsenko V., Sapronova A., **Vorobiov P.**, Brailo M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the heat resistance of epoxy composites. Scientific Journal of TNTU. **105** (1), 55-67 (2022). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: визначення енергії активації термічної деструкції композитних матеріалів).
3. **Воробйов П.О.:** Вплив вмісту дискретних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів *Металургія*. **1**, 21-29 (2022). *База даних – Google Scholar*.
4. Сапронов О.О., **Воробйов П.О.**, Сапронова Л.О., Браїло В.В.: Вплив вмісту органічних волокнистих добавок природного і синтетичного походження на властивості епоксидних захисних покриттів. *Металургія*. **1**, 56-66 (2022). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: визначення термічного коефіцієнту лінійного розширення композитних матеріалів, наповнених СДВБП та аналіз отриманих результатів).
5. Sapronov O.O., **Vorobiov P.O.**, Yakushchenko S.V., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Yurenin K.Yu., Lytvynenko O.V. Multifunctional polymer composites for oil and gas production complex equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2022, 9(2). P. 45-52. *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: участь у проведенні експериментальних досліджень по визначенню дисперсності добавки рослинного походження та дослідження впливу її вмісту на показники адгезійної міцності).

*Публікації в журналах включених до категорії «А», проіндексованих у базах даних Scopus, Web of Science, Core Collection*

1. Sapronov O.O., Buketov A.V, Yakushchenko S.V., Syzonenko O.M., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., **Vorobiov P.O.**, Lypian Ye.V., Sieliverstov I.A., Dobrotvor I.H.: Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **12**. (4), 23-35 (2021). *База даних – Scopus та Web of Science. (doi: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.2021039175)*. (Внесок автора: дослідження адгезійної міцності і характеру відриву композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).
2. Panda A., Dyadyura K., Valíček J., Harničárová M., Kušnerová M., Ivakhniuk T., Hrebenyk L., Sapronov O., Sotsenko V., **Vorobiov P.**, Levytskyi V., Buketov A., Pandová I.: Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. **14**(16), 3275 (2022). *База даних – Scopus та Web of Science. (doi.org/10.3390/polym14163275)*. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження електронної мікроскопії).
3. Sapronov O.O., Dyadyura K., **Vorobiov P.O.**, Sharanov V.D., Karpash M.O, Bishchak R.T., Hrebenyk L. Corrosion-Resistant Epoxy Coatings Filled with Nanoparticles of Vegetable Origin to Protect Water Vehicles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. **15**(5), 1-7 (2023). *База даних – Scopus. (doi: 10.21272/jnep.15(5).05025)*. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження корозійної тривкості).

*Тези доповідей:*

1. Сапронов О.О., Соценко В.В., Браїло В.В., **Воробйов П.О.**: Вплив синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти на адгезійну міцність полімерних композитів. VIII Міжн. Наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». pp. 76-78, Луцьк, 25-28 травня

- (2021). (Внесок автора: обґрунтування результатів дослідження адгезійної міцності композитів)
2. Сапронов О.О., **Воробйов П.О.**, Вибач Н.П., Танська М.В., Субботіна Н.Є.: Розроблення модифікованих полімерних матеріалів із підвищеною когезійною міцністю для захисту поверхонь транспортної техніки. Міжн. наук.-техн. конф. «Проблеми теорії проектування та виготовлення транспортно-технологічних машин». pp. 109-110, Тернопіль, 23-24 вересня (2021). (Внесок автора: проведення фізико-механічних випробовувань полімерних матеріалів).
  3. Сапронов О.О., **Воробйов П.О.**, Литвиненко О.В., Сапронова А.В., Соценко В.В.: Розробка епоксидних композитів призначених для захисту судових шлюпкових пристроїв. IV Меж. морс. науч. конф. «Морские энергетические установки и эксплуатация». Одеса – Стамбул – Одеса, 18-21 квітня (2022). (Внесок автора: формування матеріалів для проведення дослідження адгезійної міцності та аналіз отриманих результатів).
  4. Сапронова А.В. Соценко В.В., **Воробйов П.О.**: Динаміка поширення тріщин наповнених композитних матеріалах. VI Міжн. наук.-практ. конф. «Якість та безпечність товарів». pp. 87-89, Луцьк, 13 травня (2022). (Внесок автора: проведення дослідження ударної в'язкості композитних матеріалів).
  5. Сапронов О.О., **Воробйов П.О.**: Стійкість модифікованих терморезистивних композитів до впливу температури. VII Міжн. наук.-техн. конф. «Прогресивні напрямки розвитку автоматичних технологічних комплексів». pp. 203-204, Луцьк, 28-30 травня (2022). (Внесок автора: проведення досліджень термічного коефіцієнту лінійного розширення композитних матеріалів).
  6. Сапронов О., **Воробйов П.**, Соценко В.: Дослідження корозійної тривкості епоксидних композитів у природних умовах. V Міжн. студ.наук.-техн. конф. «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання». pp. 88-89, Тернопіль, 28-29 квітня (2022). (Внесок автора: формування композиції для нанесення на металеві пластини, проведення досліджень корозійної тривкості).

7. Сапронов О., Соценко В., Браїло В., **Воробйов П.** Розробка модифікованих термостійких полімерних матеріалів для транспортної техніки. XV Укр. конф. з високомолек. сполук з міжнародною участю «ВМС-2022», Київ, 25-27 вересня (2022). (Внесок автора: приймання участі у проведенні досліджень термогравіметричного аналізу розроблених композитних матеріалів та аналіз отриманих результатів).
8. Соценко В.В., Сапронова А.В., **Воробйов П.О.**, Палагній В.І. Захисні покриття для водного транспорту з підвищеними показниками механічної міцності. XIII Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування», Херсон, 7-9 вересня (2022). (Внесок автора: проведення дослідження руйнівних напружень при згинанні композитних матеріалів).
9. Сапронов О.О., Якущенко С.В., **Воробйов П.О.**, Юренін К.Ю. Розроблення полімерних матеріалів призначених для ремонту трубопровідного транспорту. XIV Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування», Херсон, 16-18 березня (2023). (Внесок автора: дослідження впливу різнодисперсних добавок на показники модуля пружності з використанням методу математичного планування експерименту).



## ЗМІСТ

ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	26
1.1 Аналіз властивостей полімер композитних матеріалів.....	26
1.2 Особливості використання полімер композитних матеріалів при суднобудуванні і судноремонті.....	31
1.3 Методи поліпшення корозійної тривкості полімерних захисних покриттів .....	38
РОЗДІЛ 2 ВИКОРИСТАНІ ІНГРЕДІЄНТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИПРОБОВУВАНЬ.....	44
2.1 Компоненти для формування полімерного покриття.....	44
2.2. Технологія формування епоксикомпозитних матеріалів.....	46
2.3 Методи досліджень полімерних композитів.....	47
2.3.1 Дослідження адгезійної міцності.....	47
2.3.2 Дослідження залишкових напружень.....	47
2.3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей.....	47
2.3.4 Дослідження теплофізичних властивостей.....	47
2.3.5 Дослідження корозійної тривкості.....	48
2.4 Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.....	48
2.4.1 Оптична мікроскопія.....	48
2.4.2 ІЧ-спектральний аналіз.....	48
2.4.3 Термогравіметричний (ТГА) і диференціально-термічний (ДТА) аналіз.....	48
2.4.4 Енергія активації термічної деструкції.....	49
2.5 Визначення оптимального вмісту інгредієнтів при розробленні полімерних захисних покриттів.....	50
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ СУМІШШЮ ДИСКРЕТНИХ	

ВОЛОКОН.....	51
3.1 Дослідження впливу дискретних волокон на адгезійні властивості епоксидних композитів .....	51
3.2 Дослідження впливу дискретних волокон на фізико-механічні властивості епоксидних композитів .....	53
3.3 Дослідження впливу дискретних волокон на теплофізичні властивості епоксидних композитів .....	58
3.4. Терmostійкість композитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних волокон.....	60
3.4.1. Термогравіметричний (ТГА) аналіз композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон.....	60
3.4.2. Розрахунок енергії активації термічної деструкції композитних матеріалів, наповнених дискретними волокнами .....	65
3.4.3. Диференціально-термічний (ДГА) аналіз композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон.....	72
3.5 Висновки.....	74
РОЗДІЛ 4 ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАСОБІВ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ ЗА РАХУНОК ЗАСТОСУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК.....	76
4.1 Вплив нанодисперсного конденсованого вуглецю на властивості і структуру епоксидних композитів.....	76
4.2 Дослідження перебігу фізико-хімічних процесів при нагріванні у нанокompозитних матеріалах.....	84
4.3 Вплив нанодисперсного наповнювача рослинного походження на властивості полімерних матеріалів.....	96
4.4 Оптимізація вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.....	101
4.5 Дослідження структури епоксикompозитних покриттів методом ІЧ-спектрального аналізу.....	111
4.6 Корозійна тривкість епоксикompозитних покриттів у середовищі	115

річкової води.....	
4.7 Склад, технологія формування та впровадження епоксикомпозитних захисних покриттів.....	123
4.8 Висновки.....	127
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	134
ДОДАТКИ.....	145

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасний морський і річковий транспорт на сьогодні є однією із найголовніших світових інфраструктур. Місце морського і річкового транспорту та його значення в єдиній транспортній системі визначаються масштабами перевезень, їх економічним і соціальним значенням країни. Тому, розвиток морського і річкового транспорту потребує удосконалення виробництва і зниження витрат на виготовлення, експлуатацію, відновлення, технічне обслуговування і ремонт суднового технологічного устаткування. На сьогодні особливої уваги приділяють відновленню, а також захисту машин і механізмів від впливу агресивних середовищ. Значних збитків завдає корозія, впливу якої в першу чергу зазнають механізми, що контактують із агресивним водним середовищем. Тому, для тривалої експлуатації механізмів чи металоконструкцій в умовах впливу змінних агресивних зовнішніх факторів необхідно створити нові полімерні покриття з комплексом поліпшених характеристик. Слід зауважити, що із асортименту відомих термореактивних полімерів у вигляді зв'язувача для покриттів найчастіше використовують епоксидні олігомери. Такі матеріали широко витісняють традиційні захисні покриття на акриловій і масляній основі, за рахунок високої адгезійної, когезійної міцності, корозійної стійкості. Це дає можливість використовувати нові епоксикомпозитні покриття на епоксидній основі для поліпшення антикорозійних властивостей корпусів суден, ділянок палуб, палубних механізмів, металевих платформ, надбудов, деталей машин, механізмів і систем. При цьому застосування епоксикомпозитів і покриттів на їх основі, наповнених різними за формою, дисперсністю і природою наповнювачами забезпечує активацію процесів структуроутворення полімерів, що забезпечує поліпшення їх властивостей у комплексі.

Вагомий внесок у напрямку створення нових і удосконалення технологічного процесу виробництва існуючих полімерних покриттів

представлено у наукових роботах авторів: Ліпатова Ю.С., Стухляка П.Д., Букетова А.В., Пашенка Є.О., Гуріна В.А. (Україна); Сперлінга Л., Харріса П., Любіна Дж. (США); Такаянагі К., Каваї І., Сімамура С. (Японія) та ін.

Враховуючи вище наведене, постає питання забезпечення працездатності, підвищення надійності, продовження термінів експлуатації суднового технологічного устаткування при зниженні витрат на ремонтно-відновлювальні роботи. Вирішенням цього питання є розроблення нових полімерних покриттів, що дозволить забезпечити комплекс вимог до експлуатації суднового обладнання та металоконструкцій.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Результати експериментальних досліджень представлених у роботі отримано у рамках виконання держбюджетних науково-дослідних тем: «Розробка епоксидних нанокомпозитів для збільшення ресурсу роботи засобів морського, річкового транспорту і військової техніки» (№ д/р 0120U101567), «Спрямоване керування структуроутворенням нановуглецевомісних полімерних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик транспорту» (№ д.р. 0121U107610). Автор був виконавцем у вище зазначених держбюджетних науково-дослідних темах.

**Мета і завдання дослідження.** *Мета роботи* – дослідити властивості композитів, що містять органічні різнодисперсні наповнювачі, та встановити закономірності впливу цих інгредієнтів на активацію процесів структуроутворення при формуванні корозійностійких епоксикомпозитних захисних покриттів.

Завдання, які заплановано вирішити для досягнення мети роботи:

1. Виконати аналіз літературних джерел з метою визначення характеристик полімер композитних матеріалів та способів розширення їх функціональності;

2. Дослідити структуру епоксидних композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон та їх адгезійні, фізико-механічні, теплофізичні властивості;

3. Дослідити зв'язок між розрахованою величиною надлишкової теплової енергії і термічними показниками розроблених епоксикомпозитних матеріалів, наповнених волокнистою і нанодисперсною добавками для визначення їх критичної температури експлуатації.

4. Встановити вплив нанодисперсних наповнювачів на властивості композитних матеріалів і дослідити їх фізико-хімічну взаємодію з використанням методу ІЧ-спектрального, ДТА-, ТГА-аналізу;

5. З використанням методів статистичної обробки даних, оптимізувати склад інгредієнтів для формування покриттів стійких до впливу агресивних середовищ;

6. Провести дослідження структури і корозійної стійкості розроблених покриттів у агресивному середовищі при змінних температурах та здійснити їх впровадження у промисловість і навчальний процес.

*Об'єктом дослідження є фізико-хімічні процеси структуроутворення епоксидних композитів, наповнених волокнистим і нанодисперсними наповнювачами.*

*Предметом дослідження є наповнені різнодисперсними добавками епоксидні композити та їх характеристики.*

*Методи дослідження.* У представленій роботі автором використані як сучасні так і загальновідомі (згідно ASTM / ISO) методи дослідження. Для дослідження структури полімерних матеріалів використовували: інфрачервону спектроскопію, оптичну мікроскопію, ДТА-аналіз, ТГА-аналіз. Проведено дослідження комплексу фізико-механічних і теплофізичних властивостей, корозійної стійкості епоксидних композитів. Для оптимізації різнодисперсних наповнювачів у полімерному зв'язувачі використано пакет програмного забезпечення STATGRAPHICS.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше розроблено науково-технологічні принципи формування армованих композитних матеріалів, які враховують зв'язки між критичним вмістом волокнистого наповнювача ( $q = 0,25...0,75$  мас.ч.) у епоксидних

комопзитах, їх структурою і властивостями, що забезпечує синергетичний ефект у підвищенні у 1,7 разів показників адгезійних характеристик і зменшення термічного коефіцієнту лінійного розширення у 2,7...3,9 разів для покриттів функціонального призначення.

2. Встановлено закономірності впливу вмісту волокнистого наповнювача ( $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч.) на властивості композитів, що забезпечує спрямовану зміну структури полімеру (перехід з в'язко-крихкої до в'язкої) за рахунок ущільнення, обмеження рухливості і деформування кінетичних елементів полімеру та приводить до збільшення у 1,3...1,8 рази механічної міцності.

3. Досліджено термостійкість нанокомпозитних матеріалів і встановлено, що максимальним значенням температури екзоефекту – 545 К характеризуються матеріали, наповнені нанодисперсним конденсованим вуглецем за вмісту  $q = 0,05$  мас.ч. З використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-, ДТА-, ТГА-аналіз) і розрахунку надлишкової теплової енергії за методикою Бройдо обгрунтовано механізм підвищення термостійкості, що полягає в утворенні карбонізованого шару на поверхні полімеру, який обмежує доступ окислювача в об'єм матеріалу, і тим самим пригнічує утворення вільних радикалів, що передбачає початок процесу деструкції композиту.

4. З використанням методів математичної статистики оптимізовано вміст нано- і волокнистих біобезпечних добавок (волокнистий наповнювач –  $q = 0,50$  мас.ч. + наноаповнювач рослинного походження –  $q = 0,075$  мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.), що забезпечує збільшення кількості прореагованих епоксидних С-О-С ( $\nu = 1045 \text{ см}^{-1}$ ), а також СН і СН<sub>3</sub> ( $\nu = 2962 \text{ см}^{-1}$ ) груп в структурі полімеру і приводить до підвищення гідрофобності, стійкості до окислення та зменшує в 1,8...2,0 рази значення показника проникності антикорозійного покриття.

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі проведених експериментальних досліджень розроблені нові епоксикомпозитні покриття

для захисту суднового устаткування від корозії. Зокрема: покриття для антикорозійного захисту поверхонь водного транспорту, що працюють в умовах змінних температур ( $T = 258...303 \pm 2$  К) і теплостійкий клейовий матеріал, що працює в діапазоні температур ( $T = 273...486 \pm 10$  К). Високу ефективність розроблених багатокомпонентних покриттів підтверджено актом впровадження розроблених матеріалів.

Дослідно-промислову перевірку композитних матеріалів і покриттів на їх основі, технологію формування та нанесення проведено на балкерному судні m/v "Unity Force". Впровадження розробленого захисного покриття дозволяє: підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази, підвищити термічну стійкість полімер композитних матеріалів призначених для відновлення суднового устаткування у 1,2...1,5 рази. Додатково матеріали впроваджено в навчальному процесі Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності 132 Матеріалознавство II року навчання, при викладанні дисципліни «Методи підвищення корозійної стійкості матеріалів». Методологію вивчення корозійних процесів, які відбуваються в умовах впливу річкової води і змінних температур використано при підготовці лекційного курсу дисципліни.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач самостійно виконував експериментальні дослідження за загально відомими методиками з урахуванням вимог до проведення експерименту (дотримання розмірів, похибок вимірювання, температурно-часових режимів). Особисто виконував обробку і узагальнення результатів експериментальних досліджень. Спільно із науковим керівником д.т.н., проф. Сапроновим О.О. встановлено закономірності впливу різнодисперсних добавок на процеси структуроутворення з використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-, ДТА-, ТГА- аналіз).

**Апробація результатів дисертації.** Обговорення результатів роботи здійснено на наступних наукових конференціях: VIII Міжн. наук.-практ. конф. «Теорет. і експерим. досл. в сучасних технологіях матеріалознавства та



машинобудування» (Луцьк, 2021 р.), Міжн. наук.-техн. конф. «Проблеми теорії проектування та виготовлення транспортно-технологічних машин», (Тернопіль, 2021 р.), IV Межд. морск. науч. конф. «Морские энергетические установки и эксплуатация», (Одеса, 2022 г.), VI Міжн. наук.-практ. конф. «Якість та безпечність товарів», (Луцьк, 2022 р.), VII Міжн. наук.-техн. конф. «Прогресивні напрямки розвитку автоматичних технологічних комплексів», (Луцьк, 2022 р.), V Міжн. студ. наук.-техн. конф. «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання», (Тернопіль, 2022 р.), XIV Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування», (Херсон, 2023 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 17 наукових працях: 3 статі у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 5 статей у фахових виданнях, 9 матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота містить: вступ, чотири розділи, основні висновки, використану літературу, додатки. Робота викладена на 113 сторінках машинописного тексту, містить 31 рисунок, 30 таблиць, 100 літературних джерел, загальний обсяг дисертації складає 150 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

На сьогодні створенню нових метало енергозберігаючих технологій для покращення експлуатаційної надійності механізмів та машин транспортних засобів приділено значної уваги. Перспективним у цьому плані є розробка та застосування полімерних композитів і композицій на їх основі. Використання неметалевих композитів функціонального призначення, дозволяє відмовитися від традиційних металів та сплавів забезпечуючи надійність металоконструкцій, деталей і механізмів транспорту.

#### 1.1 Аналіз властивостей полімер композитних матеріалів

Термін «composite» можна трактувати як складний, неоднорідний, штучно виготовлений матеріал для забезпечення певних функціональних властивостей. Тому, до класу конструкційних композитних матеріалів належать, штучно створені, неоднорідні матеріали, властивостями якими можливо керувати на структурному рівні. Таким чином композитні матеріали можуть складатися з декількох інгредієнтів, оптимальний вміст яких визначає їх функціональні властивості. Однією особливістю композитів є те, що один компонент утворює безперервну фазу – матрицю, інші компоненти використовують як: наповнювачі [1-10], інгібітори [11-15], пластифікатори [16-18], модифікатори [19-23]. При цьому між даними інгредієнтами відбувається аутогезійна взаємодія, за рахунок самодифузії, міжмолекулярних взаємодій адсорбційних шарів, що забезпечує зшивання полімеру у монолітний матеріал. Тобто, поєднання компонентів у полімерній матриці (що істотно відрізняються за своїми властивостями) забезпечує синергічний ефект поліпшення властивостей кінцевих полімерних матеріалів, у тому числі і покриттів функціонального призначення.

Аналіз наукових праць [24-27] дозволяє констатувати, що класифікація композитів досить розгалужена.

Так, наприклад, за кількістю компонентів у полімерних композитах класифікують:

- двокомпонентні;
- трикомпонентні (суміщення дисперсних часток і дискретних волокон);
- поліволокнисті гібридні (суміщення волокон з склоорганопластиками);
- поліматричні структури (суміщення термореактивних і термопластичних зв'язувачів);

За структурою полімерних композитів поділяють на:

- матрична – для матеріалів на основі дисперсних і дискретних волокнистих часток;
- об'ємно-вимірні (дво- тривимірні) – полімери наповнені волокнистими і дисперсними добавками [28, 29].

За об'ємним складом наповнювача полімерні композити поділяють на:

- неорієнтовані структури (30–40%);
- орієнтовані структури (50–75%);
- високо- і гранично наповнені органоволокніти (75–95%);

За ступенем орієнтації наповнювача, анізотропії матеріалу полімерні композити поділяють на:

- хаотичне розташування часток і волокон (безперервних і дискретних);
- ізотропна (або квазіізотропна) структура.

Однак у першу чергу неметалеві композитні матеріали прийнято класифікувати за природою матриці, а саме: термореактивна; термопластична; гібридна [25-27].

Термореактивна матриця – результат затвердіння епоксидних, фенол-формальдегідних, карбамідних, ефірних, поліефірних імідних, кремнійорганічних та інших олігомерів [30, 31]. Зазначені олігомери можуть

бути кополімеризованими з ненасиченими мономерами, гомополімеризовані з аніонними або катіонними каталізаторами, а також за допомогою нагрівання, або сополімеризовані в результаті реакцій нуклеофільного приєднання з багатофункціональними зшиваючими агентами – затверджувачами. У міру протікання реакції утворюються молекули і розвиваються сильно розгалужені зшиті структури. На швидкість затвердіння впливає фізична форма та функціональність смол та затверджувачів. При цьому підвищена температура після затвердіння індукує вторинне зшивання гідроксильних функціональних груп ланцюга, яка конденсується, утворюючи ефірні зв'язки [30].

Отже, твердники, які використовують для термореактивних матриць ділять на нуклеофільного і електрофільного типів [30-32].

Полімерні конструкційні композити на основі термореактивних матриць, порівняно з керамічними та металевими матеріалами, характеризуються меншою вартістю, а також комплексом функціональних характеристик, зокрема: кращі механічні характеристики (питома міцність, модуль пружності) [32], поліпшене формоутворення (здатність до набуття потрібної форми), високі діелектричні характеристики [33] та стійкість до впливу агресивних середовищ [34, 35]. Водночас, такі матеріали мають певні недоліки, а саме розшарування чи окрихчення за високих напружень. Наявні недоліки обумовлюють необхідність для пошуку способів поліпшення міцності, електротехнічних та електрофізичних параметрів, температурної та хімічної стійкості, гідрофобності полімерних композитів [34-36]. Розвиток нанотехнології також забезпечує визначення простих способів розширення функціональних можливостей полімерних композитів. При цьому можна виділити наступні способи розширення функціональності термореактивних полімерних композитів і покриттів на їх основі:

- 1) раціональне введення різних за фізико-хімічною природою наповнювачів, що забезпечує поліпшення властивостей полімерів. Авторами показано [37], що введення у епоксидний зв'язувач з'єднань на основі бору:

колеманіту ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) і улекситу ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) за вмісту 5 мас.ч., забезпечують підвищення міцнісних характеристик. При цьому різко знижується водопоглинання зі збільшенням кількості добавки у епоксидному зв'язувачі. Додатково поліпшуються показники адгезійної міцності і корозійної тривкості;

2) раціональне введення нанорозмірних добавок з високою реакційною здатністю і питомою площею поверхні. Авторами показано [38], що введення у епоксидну матрицю наночасток  $\text{SiO}_2$  за вмісту 0,5...3,0 мас.ч. забезпечує підвищення теплофізичних властивостей. Максимальна швидкість старіння нанонаповнених полімерів становить –  $1,6\cdot 10^{-2}$  моль·(кг·год)<sup>-1</sup>, порівняно з вихідною матрицею ( $2,4\cdot 10^{-2}$  моль·(кг·год)<sup>-1</sup>). Також показано [39], що механічні характеристики (твердість, межа міцності і модуль пружності при розтягуванні, ударна в'язкість) епоксидних композитів наповнених наночастками  $\text{SiO}_2$  поліпшуються при введенні за вмісту 2...3 мас.ч.;

3) введення активних модифікаторів, які впливають на перебіг процесів структуроутворення, що дозволяє підвищити стійкість до зовнішніх впливів. Так авторами методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено [40], процес фізико-хімічної взаємодії модифікованих 2,4-діамінотолуеном епоксидних композитів. Встановлено зміну параметрів інтенсивності пропускання ( $T$ , %) і відносної площі піків ( $S$ , %) ІЧ-спектру при введенні модифікатора за вмісту  $q = 1,0\text{...}1,5$  мас.ч., у свою чергу забезпечує поліпшення механічних характеристик модифікованих композитів.

4) модифікування інгредієнтів зовнішніми фізичним полями (ультразвукове, магнітне, ультрафіолетове, електроіскрове та ін.). Авторами показано [41], що поєднання ультразвукової (потужність 100 Вт, час – 2 год) і магнітної обробки (магнітне поле – 0,4 Тл, час – 2 год) при введенні вуглецевих нанотрубок (ВН) за вмісту 3 мас.ч. у епоксидний зв'язувач є досить ефективним. При чому ультразвукову обробку авторами використано для підготовки композиції з частками ВНТ (до процесу полімеризації), тоді як магнітну обробку використано у процесі полімеризації. Це дозволило

забезпечити орієнтацію (перпендикулярно до площини тріщини) діамагнітних часток Ni, що є складовими частками ВНТ, та як наслідок стійкість композитів до руйнування. Дещо інша технологія введення вуглецевих нанотрубок застосована авторами праць [42-44], що забезпечило поліпшення не лише фізико-механічних характеристик [42, 43], а й теплофізичних [44] при зменшенні вмісту нанодобавки –  $q = 0,010 \dots 0,050$  мас.ч.

Водночас доведено ефективність використання ультрафіолетового опромінення епоксидно-поліефірних композитних матеріалів. Авторами [45] встановлено, поліпшення показників фізико-механічних характеристик при ультрафіолетовому опроміненню упродовж  $\tau = 5$  хв за довжини хвилі опромінення 365 нм.

Отже, розширення функціональності термореактивних полімерів, що у свою чергу забезпечує зміну їх хімічної структури (за рахунок використання спектру модифікаторів, наповнювачів, пластифікаторів), дозволяють отримувати композитні матеріали конструкційного призначення і покриттів на їх основі із спектром адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних, електротехнічних та інших експлуатаційних характеристик.

Термопластична матриця. Це тверді матеріали, які під дією температури переходять у в'язкотекучий стан, а при охолодженні відбувається процес затвердіння (поліетилен, полістирол, політетрафторетилен, полівінілхлорид, поліфеніленоксид, поліфеніленсульфід, поліетилен-терефталат, полікарбонат, поліаміди та ін.) [46-48]. В кристалічних ливарних термопластах завжди зберігається частка аморфного (незакристалізованого) матеріалу. Існують полімерні матеріали, які можуть бути аморфними або кристалізуватися із врахуванням умов лиття. Також існують термопластичні полімери, які змінюють ступінь кристалічності, а, отже, і властивості при зміні технологічного режиму формування. Це дозволяє використовувати такі матеріали в умовах впливу абразивних та агресивних середовищ, в умовах

граничного змашування та при терті без мастила, при температурах до 250...300°C.

Гібридна матриця може поєднувати термореактивні і термопластичні компоненти. З урахуванням геометрії та природи наповнювачів можливі гібридні композити з різними комбінаціями армуючих складових [49]. Так, наприклад, авторами [50] роботи отримано категорію композиційних матеріалів, що мають натуральні армуючі матеріали (тканини з льону, бавовни, конопель, листя рогозу, пшеничного соломи) для захисту алюмінієвих панелей працюючих в умовах впливу ударних навантажень, навантажень розтягу і адгезійного відшарування. Як матрицю використано три види біосмоли (сандарак, копал, дамар) за різного вмісту. Для пришвидшення процесу полімеризації додатково використано епоксидний олігомер. Встановлено зниження значень границі міцності при розтягуванні і модуля пружності при збільшенні вмісту біосмоли дамару у зв'язувачі. При цьому максимальні значення механічної міцності гібридних композитів досягнуто при використанні біосмоли дамару (за вмісту 55 %) армованої лляною тканиною (за вмісту 3,2 %). Межа міцності таких гібридних композитів становить –  $R_m = 72$  МПа, відносне видовження –  $A = 3,3$  %, модуль пружності –  $E = 5072$  МПа. Методом електронної мікроскопії авторами встановлено зменшення відсоткової долі пор, які утворилися під час процесу полімеризації, за рахунок збільшення відсоткової долі епоксидного олігомеру, що додатково дозволяє розширити область застосування таких гібридних композитів.

## **1.2. Особливості використання полімер композитних матеріалів при суднобудуванні і судноремонті.**

У суднобудуванні полімер композитні матеріали застосовували ще у 30-х роках. Переважно установлювали трубопроводи виконані із полівінілхлориду для агрегатів, що використовують технічну, охолоджуючу

та забортну воду. На сьогодні суднобудівна промисловість є одним із найбільших споживачем синтетичних полімерних матеріалів де перспективи їх застосування практично не обмежені. Полімерні матеріали використовують для виготовлення корпусів мало- і середньо габаритних суден, їх корпусних конструкцій, при виробництві деталей судових механізмів, приладів і апаратури, для фарбування зовнішніх поверхонь суден, оздоблення приміщень, зокрема: тепло-, звуко-, віброізоляція. Завдяки використанню полімер композитних матеріалів суттєво поліпшуються технічні та експлуатаційні характеристики суден, підвищуються їх надійність та довговічність [51-53].

У відповідності з діючими Правилами Регістру Судноплавства Ллойда (Lloyd's Register), французького Бюро Верітасу (Bureau Veritas), Російського Морського Регістру Судноплавства (Russian Maritime Register of Shipping) та інших класифікаційних товариств, до об'єктів спостереження відносяться наступні полімерні матеріали і вироби із них [54]:

- корпуси суден і шлюпок із ПКМ;
- резервуари із ПКМ для контейнерів-цистерн (вимоги введені в Правила Регістра в 2017 р.);
- труби і фасонні частини із полімерних матеріалів для судових трубопроводів;
- полімерні підкладки для установки головних і допоміжних механізмів, судового обладнання;
- ПКМ для виготовлення дейдвудних підшипників і підшипників балера руля;
- перехідні містки із ПКМ для нафтоналивних суден;
- захисні покриття.

Для виготовлення, а також захисту корпусів суден та корпусних конструкцій використовують, переважно поліефірні і епоксидні композити холодного тверднення [55]. При експлуатації корпусних елементів в умовах впливу високого тиску (корпуси і конструкції глибоководних апаратів), де



потрібні матеріали з особливо високими характеристиками міцності віддають перевагу епоксидним композитам і склопластикам на їх основі. При цьому слід зауважити, що виготовлення корпусів підводних апаратів із високоміцних легованих сталей дозволяє експлуатувати апарати на глибинах до 3000 м, з алюмінієвих сплавів – 4500 м, з титанових – 6000 м, композитних склопластиків – 9000 м. Основною перевагою таких матеріалів порівняно з сталлю і алюмінієво-магнієвими сплавами є питома міцність, завдяки чому зменшується маса суднових конструкцій [56, 57].

Використання в суднобудуванні склопластиків на основі фенолоальдегідних, карбамідних, фуранових та кремнійорганічних смол утруднено через необхідність формування виробів за високих температур (більше 170°C) і тиску (2,5...10 Мн/м<sup>2</sup>).

Переважно корпуси і корпусні конструкції із неметалевих композитних матеріалів виготовляють трьома методами [58, 59]:

- контактне формування, що дозволяє виготовляти корпуси порівняно великих суден (довжиною до 50 м та водотоннажністю до 300 т);
- напилення, що дозволяє виготовляти корпуси не великих суден (до 10 м);
- пресування є найбільш прогресивним методом формування корпусів суден і корпусних конструкцій, але потребує громісткого пресового оснащення і потужного обладнання.

Трьохшарові полімерні конструкції використовують при будівництві суден на підводних крилах. Такі ж конструкції широко використовують при виготовленні переборок, секцій палуб, надбудов, рятувальних шлюпок та інших деталей [60, 61]. Введення у склад композитів антипіренів дозволяє виготовляти рятувальні засоби, які використовують на танкерному флоті для подолання водяного простору з горючими нафтопродуктами. Однак основним недоліком використання антипіренів є розшарування композиту під дією високих температур, що призводить до зниження механічних характеристик полімеру [62-64].

Полімерні композити можливо використовувати і як ущільнюючі матеріали у суднобудуванні. Незалежно від призначення всі ущільнюючі матеріали повинні характеризуватися волого- й вогнестійкістю, а також стійкістю до біологічних факторів (попередження утворенню бактерій, грибків, обростанню), перепадам температури, відповідати вимогам пожежної безпеки, не виділяти при експлуатації токсичних речовин і характеризуватися підвищеними показниками експлуатаційних характеристик. Авторами праці [65] показано, що використання натурального каучуку і поліакрилату натрію дозволяє отримати композитні матеріали стійкі до температурного фактору, впливу морського середовища, а також тиску.

Полімер композити широко використовують для теплоізоляції суднових приміщень, що пов'язано з низькою теплопровідністю, волого поглинанням, вогнетривкістю. Авторами праць [66-68] показано, що використання волокнистих добавок і реактопластичних зв'язувачів (поліефірний, епоксидний), при формуванні теплоізоляційних сендвіч-панелей для водного транспорту є досить ефективним та забезпечує суттєве зменшення токсичності і легкозаймисті таких матеріалів.

Теплостійкі композитні матеріали на основі кремнійорганічних каучуків і фторовмісних каучуків використовують для виготовлення деталей, які працюють при підвищених температурах (ущільнення суднових теплих ящиків, труб подачі гарячої води і газів, ущільнення світлової і сигнальної апаратури, ежектори, теплообмінні апарати, еластичні муфти). Слід зауважити, що такі матеріали [69, 70], окрім поліпшених показників теплостійкості мають комплекс унікальних властивостей. Вони зберігають еластичність при дії розчинників, зокрема мастила і агресивних розчинів солей, в широкому діапазоні температур (від -60 до +250°C). Мають високу щільність, а, отже, відзначаються стійкістю до вологопоглинання, висока стійкість до старіння. Такі матеріали характеризуються незначними показниками температури склування і, як наслідок, високою стійкістю до

морозів. Проте вони є схильними до впливу деяких полярних розчинників (ефірів, кетонів).

Для віброізоляції, яка необхідна на суднах (особливо на підводних крилах, повітряних подушках), застосовують вібропоглинаючі покриття на основі полібутилметакрилата або полівінілхлориду. Головні і допоміжні двигуни, котельні установки, компресорні агрегати, встановлюють на віброізолюючих підкладках виконаних на основі термореактивних і реактопластичних зв'язувачів. Дія таких матеріалів відбувається на резонансних частотах елементів конструкцій агрегатів і машин [70].

Герметики на основі синтетичних полімерів, які затверджують при кімнатних температурах, стійкі до впливу агресивних середовищ, застосовують для ущільнення роз'ємів і стиків різних суднових конструкцій і агрегатів (суднові трубопроводи, теплообмінні апарати, водоопріснювальні установки). Так, наприклад широко розповсюджені герметики на основі поліефірних і епоксидних смол [71], які можливо затверджувати для ущільнення деталей механізмів, а також стопоріння деталей із різьбовими з'єднаннями. Гермитизуючими властивостями характеризується гліцидилметакрилат [72, 73], який одержують взаємодією солей метакрилової кислоти з епіхлоргідрином або переетерифікацією метилметакрилату гліцидилом. Завдяки наявності олефінової і епоксидної груп, одержані з них мономери можуть вступати в ряд хімічних реакцій, тим самим забезпечуючи певні функціональні властивості. Гліцидилметакрилат легко співполімеризує з дієнами, акрилонітрилом, стиролом, вінілхлоридом та іншими мономерами. Одержані співполімери шляхом взаємодії наявних епоксидних груп з діамінами, гліколями, дикарбоновими кислотами змінюють структуру, а саме – з лінійних структур у просторові. Авторами показано [74], що для герметизації деталей водного транспорту, що працюють в умовах впливу температури доцільно використовувати матеріали на основі силіконового герметика Sika Firesil N модифікованого наночастками сепіоліту.

Для склеювання деталей з різнорідних матеріалів широко використовують епоксидні, епоксиднополіамідні, феноло-формальдегідні клеї, які затверджують низькомолекулярними поліамідами [75, 76]. Так, авторами [77] показано, що оптимальне співвідношення інгредієнтів у полімерному зв'язувачі, за визначених температурно-часових режимів термічного зшивання, забезпечує у 3,2...3,6 рази підвищення адгезійних характеристик порівняно з провідним аналогом ГЕН-150. Це дозволяє застосовувати розроблені матеріали для посадки колеса компресорної частини судових турбокомпресорів типу РДН, ТК, ТКР. Для клеєво-зварних з'єднань використовують полибутилметакрилатні клеї холодного затвердження [75, 76]. Такі клейові матеріали забезпечують утворення вібро- і удароміцного, хімічностійкого еластичного шва. Для виконання операцій з приклеювання судових теплоізоляційних матеріалів використовують латексні і поліамідні клеї (дифенілолкапролактамові), які попереджують утворення корозійного руйнування металів.

Для палубних мастичних матеріалів використовують матеріали на основі епоксидних, поліефірних смол пластифікованих низькомолекулярним бутадієн-нітрильним каучуком. Такі матеріали повинні попереджувати слизькість відкритих металевих палуб за будь-яких погодних умов, забезпечувати високі показники адгезійної міцності, попереджувати корозійне руйнування, атмосферостійкість, нафтостійкість, стійкість до впливу морської води [78].

Особливе місце у суднобудуванні займає проблема захисту металоконструкцій від впливу морської води, дії вологого повітря, сонячного випромінювання. Такі матеріали повинні чинити опір коливанню температур (експлуатація судових металоконструкцій у різних кліматичних умовах), протидіяти впливу живих організмів, які проживають у морській воді і у атмосфері, а також агресивних різнорідних продуктів, що перевозяться суднами. Для забезпечення вище наведеного використовують фарби і ґрунтовки на основі алкідно-стирольних і епоксидних композицій [79-82].

Для першого шару покриття призначеного для захисту сталі чи алюмінієво-магнієвих сплавів використовують фосфатовмісні ґрунтовки на основі полівінілбутираля.

Для захисту зовнішніх поверхонь корпусу судна, підводних металевих поверхонь використовують фарби на основі лаку етиноль, а також на основі епоксидних смол. Також такі матеріали використовують для антикорозійних і нафтостійких покриттів цистерн (танків) зберігання нафтопродуктів, захисту акумуляторних приміщень, підводної частини судна, вантажних трюмів.

Особливі вимоги класифікаційними товариствами висувають до покриттів, які захищають ділянку перемінної ватерлінії судна. Даним вимогам відповідають покриттям на основі сополімеру вінілхлориду, алкідних, феноло-формальдегідних, епоксидних смол.

Для захисту підводної частини суден застосовують епоксидні фарби, які утворюють водо- і корозійностійкі покриття, стійкі до обростання мікроорганізмами тваринного і рослинного походження.

Для захисту зовнішніх судових поверхонь (надводні борти, надбудови, рубки) переважно використовують покриття на основі епоксидних, алкідних, перхлорвінілових зв'язувачів.

Внутрішні поверхні судових приміщень фарбують матеріалами, що забезпечують пожежну безпеку і відповідають вимогам естетики і гігієни. До таких матеріалів відносять емульсійні фарби на основі бутадієн-стирольного латекса і пластифікованої полівінілацетатної дисперсії, а також пентафталеві емалі.

Трюми машинно-котельних відділень, внутрішні поверхні баластних і паливних цистерн, вантажні танки нафтоналивних суден фарбують матеріалами на основі сополімерів вінілхлориду з вініліденхлоридом, епоксидною смолою за рахунок формування нафтостійких плівок. Для захисту внутрішніх поверхонь цистерн зберігання мастил (до температури

200 °C), використовують покриття на основі феноло-формальдегідних зв'язувачів.

Серед полімерів, які використовують в судновій електротехніці для ізоляції дротів і кабелів переважають матеріали на основі полівінілхлориду, поліолефінів, фенольних, епоксидних смол. Завдяки застосуванню таких полімерних матеріалів суттєво підвищується нагрівостійкість ізоляції, за рахунок цього збільшується питома потужність з одночасним підвищенням надійності електрообладнання. Застосування полімерних матеріалів у виробництві асинхронних двигунів потужністю до 100 кВт, дозволяє зменшити масу і габарити виробу майже у 2 рази. Для ізоляції обмоток малогабаритних електродвигунів застосовують високопродуктивний спосіб напилення порошкоподібних композицій на основі епоксидних смол. Перевагою ізоляції вищезазначеним способом перед ізоляцією звичайного типу – велика однорідність і більш висока теплопровідність, а також зменшення розмірів електродвигунів і зменшена витрата ізоляційних матеріалів.

### **1.3. Методи поліпшення корозійної тривкості полімерних захисних покриттів**

Корозійне руйнування підводних і надводних частин корпусу суден, арматури, трубопроводів систем судна, корпусів агрегатів різного призначення, металоконструкцій, що контактують із водою, суттєво зменшує їх термін експлуатації, призводить до економічних витрат, пов'язаних з їх експлуатацією, обслуговуванням та ремонтом. Тому, підвищення експлуатаційних характеристик морського транспорту можливе шляхом використання модифікованих композитних захисних покриттів, що дозволяє протидіяти корозійному руйнуванню робочих поверхонь устаткування. При цьому, для модифікування полімерного зв'язувача використовують інгібітори, або інгібувальні пігменти. Перелік інгібіторів корозії регламентується згідно

стандарту ISO 8044-1986. Даний стандарт визначає хімічні сполуки, за присутності яких забезпечується зниження швидкості корозії, без зміни концентрації будь-якого корозійного реагенту. На сьогодні існує умовний поділ інгібіторів на дві категорії: неорганічні та органічні. Згідно з їхньою дією, інгібітори також класифікуються як ті, які утворюють захисний шар, та ті, які адсорбуються. Оскільки ефективність інгібіторів залежить від рН середовища, проводять додатковий поділ інгібіторів на кислотні, лужні та для нейтральних середовищ.

Слід зауважити, що на сьогодні широко використовують алюмінієві сплави для створення водного транспорту, що пов'язано із їх міцнісними характеристиками. Однак цей сплав зазнає руйнування від дії точкової корозії в середовищах, що містять хлориди, оскільки легуючі елементи, такі як Cu, Mg і Al, утворюють інтерметалічні фази та ініціюють реакцію місцевої корозії, тобто утворення виразок у структурі сплаву. Одним із методів захисту алюмінієвих сплавів є золь-гель покриття, що складається з силанових сполук. Зшивання силанових сполук і ковалентний зв'язок між гідроксильними групами та субстратом забезпечують високі бар'єрні та адгезійні властивості, які забезпечують зменшення проникнення молекул води та іонів хлориду в покриттях. Іншою перспективною системою є органічні покриття, що складаються з епоксидної смоли, яка має високу адгезію, за рахунок наявності гідроксильних груп, і низьку усадку при полімеризації. При цьому використання антикорозійних пігментів в системі органічних покриттів є ефективним способом захисту від корозії [83, 84]. Одними з інгібувальних пігментами є хромати, які мають високу протикорозійну ефективність, працюють в широкому інтервалі рН середовища і є економічно вигідними. Встановлено здатність епоксидного покриття з рН-чутливими мікрокапсулами (рН-МС) захищати алюмінієвий сплав AA2024-T3 від корозії в розчині NaCl. Занурення сплаву без покриття в розчин показало, що додавання нітрату церію до розчину призвело до зменшення площі катода або катодної реакційної здатності з утворенням

оксидів церію на збагачених міддю ділянках. Нанесення рН-МС, що містить нітрат церію, на покритий сплав призвело до збільшення опору передачі заряду з часом. Інкапсуляція іонів церію в рН-МС була сприятливою для запобігання надмірного виведення іонів церію та здатності до самовідновлення [85-87].

Авторами праці [86-88] показано, що використання хроматів шляхом мікрокапсуляції також є одним із перспективних підходів, які забезпечують ефективну захисну дію полімерних покриттів. Мікрокапсула містить оболонку і ядро, які можуть забезпечувати різні функції. У цьому випадку мікрокапсула забезпечує інгібувальну та відновлювальну дії. Тобто, при механічних пошкодженнях відбувається розрив оболочки мікрокапсули, внаслідок чого вивільнюються активні речовини і заповнюють тріщину, внаслідок цього відбувається захист субстрату. Авторами праць [87] синтезовано мікрокапсули на основі полісечовини, що містять хіноліновий інгібітор корозії, диспергований у поліуретановому покритті. Результати показали, покриття, що містить 4 мас.ч. мікрокапсул характеризуються високими показниками антикорозійної стійкості. Показано [88], що використання мікрокапсул на основі сечовини-формальдегіду, лляної оливи, ацетату церію (Ce) (інгібітор корозії) і 8-гідроксихініліну (8-HQ) (інгібітор корозії та індикатор) забезпечує суттєву інгібувальну дію полімерних захисних покриттів.

Подібні дослідження з впливу вмісту мікрокапсул у полімерному покритті висвітлено у праці авторів [89]. Для мікрокапсул використовували лляну олію і наночастинки церію. Показано, що додавання наночастинок церію до вмісту ядра мікрокапсул покращує антикорозійні характеристики епоксидних покриттів, за рахунок підвищення бар'єрних властивостей, а також за рахунок механізму інгібування. При цьому, механічні властивості таких покриттів знижувалися до 35%, що пов'язано з порушенням структурної цілісності полімерної матриці.



Серед існуючих пігментів, які характеризуються інгібіторними властивостями є фосфатовмісні пігменти, що належать до електрохімічно активного класу [90, 91]. Пігмент фосфат цинку (ZP) часто використовується в органічних покриттях для заміни пігментів на основі хрому, які є токсичними, незважаючи на значний захисний ефект. Водночас фосфат цинку є дефіцитним матеріалом, порівняно з хроматними, а також характеризується низькою розчинністю у воді. Тому, авторами праць [92, 93] представлено пропозиції фізичної та хімічної модифікації пігментів на основі фосфатів. Авторами праці [90-92] показано, що використання гібридної мініемульсії фосфату цинку та полімеру на водній основі показують, що поєднання неорганічних та органічних властивостей в одному синтезі, є перспективним для покриттів нового покоління, функціональних покриттів, бар'єрних покриттів, покриттів для електроосадження, а також для інших промислових застосувань. Водночас матеріали на основі фосфатовмісних добавок є канцерогенні та шкідливо впливають на здоров'я людей, забруднюють навколишнє середовище внаслідок неможливості їх повної утилізації. Також є обмеження у застосуванні фосфатних покриттів.

Водночас доведено [93], що використання нітритів може перешкоджати точковій корозії сталей. У порівнянні з іншими важкими металами іоні-інгібітори корозії, такі як ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), нітрити менше впливають на навколишнє середовище. Цао та ін. [95] показали, що використання інгібітора  $\text{NO}^{2-}$  забезпечує ефективний контроль корозії вуглецевої сталі в агресивних середовищах.

Для запобігання піттингової корозії надзвичайно ефективними виявляються аніонактивні інгібітори корозії. Зазвичай іоногенні інгібітори корозії використовують у поєднанні з різноманітними добавками для забезпечення більш ефективного захисту металів в широкому діапазоні електродних потенціалів. Окислювальна здатність інгібітору корозії забезпечує підвищені антикорозійні властивості за рахунок полегшення пасивації металу. При цьому реалізація корозійної тривкості суттєво

залежить від рН середовища і наявності в ній агресивних агентів (активаторів корозії), в першу чергу аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HS}^-$ . Зменшення ефективної анодної поверхні призводить до гальмування анодної реакції і до зменшення корозійного струму. Вони проявляють захисну дію тільки в присутності розчиненого кисню, без якого утворення захисних фазових і адсорбційних плівок неможливе. Ефективним антикорозійним покриттям є композиції на основі епоксидних смол дигліцидилового ефіру бісфенолу А (DGEBA) затверджені аддуктами поліамідоаміну (ARADUR PA450) за різних стехіометричних співвідношень. Проведений комплекс випробовувань впродовж семи днів у 3,5% розчині NaCl, дозволяє констатувати про високі захисні властивості епоксидних покриттів. Також високу ефективність наповнених наночастками оксидом цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ) епоксидних покриттів представлено у праці авторів [94]. Авторами досліджено антикорозійні властивості вуглецевої сталі за допомогою скануючої електрохімічної мікроскопії (SECM) і спектроскопії електрохімічного опору (EIS). Проведено дослідження, що пов'язані із визначенням кількості споживання кисню та розчинення заліза за допомогою SECM у 3,5% NaCl. Також проведено аналіз профілю лінії та топографічного зображення. Встановлено, що струм кінчика при  $-0,70$  В для зразка з епоксидним покриттям з наночастинками  $\text{ZrO}_2$  швидко зменшувався, що пов'язано з катодним відновленням розчиненого кисню. Вимірювання EIS здійснено в 3,5% NaCl після мокрого та сухого циклічного випробування на корозію. Методом електронної мікроскопії доведено наявність нанорозмірних шарів оксиду Zr в іржі сталі, що забезпечує корозійну стійкість сталі з покриттям шляхом утворення захисних продуктів корозії під час мокрого/сухого циклічного випробування.

Водночас регулятивними актами ЄС та США використання хроматів, фосфатів, нітритів є обмежене, що ускладнює для бізнесу виробництво хроматовмісних і фосфатовмісних лакофарбових матеріалів. На сьогодні актуальним є пошук ефективних замінників хроматів і фосфатів в лакофарбових покриттях. Як інгібіторів корозії для цього розглядають солі

церію та лантану [96]. Вони діють як катодні інгібітори корозії осадженням на катодних ділянках металу захисної плівки. Основним їх недоліком є висока вартість та дефіцитність, а сировина для їх виробництва знаходиться в Китаї. Протикорозійні пігменти на основі ванадатів мають ті ж недоліки, що і хромати – шкідливість для середовища та канцерогенність.

Авторами праць [97] встановлено високу протикорозійну ефективність карбонату літію при його використанні в лакофарбових ґрунтівках на алюмінієвих сплавах. Однак прогнозована ціна Li-вмісного пігменту значно перевищує вартість фосфатів і хромату, а його заявлена протикорозійна ефективність потребує додаткового підтвердження.

Отже, представлений спектр добавок, їх перспективи та недоліки при формуванні покриттів функціонального призначення, потребують додаткових досліджень та можливих нових методів модифікації для поліпшення впливу на навколишнє середовище. Однак можливий інший підхід – застосування екологічно безпечних органічних і природних різнодисперсних добавок для поліпшення антикорозійних властивостей захисних покриттів.

## РОЗДІЛ 2

### ВИКОРИСТАНІ ІНГРЕДІЄНТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИПРОБОВУВАНЬ

Представлено аналіз вихідних компонентів при формуванні полімерних композитів і покриттів функціонального призначення на їх основі. Представлено методи дослідження механічних (адгезійна міцність, залишкові напруження, додоль пружності і руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість), теплофізичних (теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення) та експлуатаційних (корозійна стійкість) властивостей та структури епоксикомпозитів (ІЧ-спектральний, ДТА-, ТГА-аналіз). Оптимізація вмісту добавок в епоксикомпозитних покриттях виконувалась методами комп'ютерної та статистичної обробки результатів з використанням прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI.

#### 2.1 Компоненти для формування полімерного покриття

Для формування полімерних композитів і покриттів функціонального призначення на їх основі у якості зв'язувача використовували епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ISO 18280:2010, Technobudresurs, Київ, Україна) [9, 19, 26, 34].

Для зшивання епоксидних композицій використовували затверджувач амінного типу (ПЕПА) (Technobudresurs, Technobudresurs, Київ, Україна), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах [26, 34].

Для поліпшення властивостей, композитів і покриттів функціонального призначення на їх основі використовували наповнювачі: волокнистий наповнювач (СДВБП) з параметрами:  $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм.; нано наповнювач рослинного походження (НРП) дисперсністю 400...600 нм; нанодисперсний конденсований вуглець (НКМ) дисперсністю 10...16 нм.

Суміш дискретних волокон органічного походження (Nortex, Republic of Belarus, Minsk district) характеризується наступним складом: бавовна – 52 % (природна складова), поліестер – 48 % (синтетична складова).

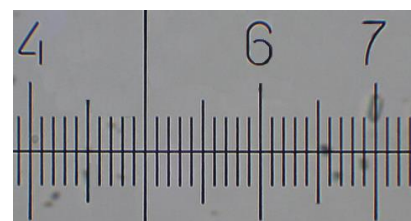


Рис. 2.1. Загальний вигляд суміші дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру

Наповнювача рослинного походження (НРП). Первинний вигляд добавки – пресовані брикети на основі вторинних продуктів переробки рослин з розміром:  $d = 60$  мм,  $l = 80\text{--}150$  мм (рис. 2.2, а). Зольність 2.8 %, густина  $0.855$  г/см<sup>3</sup>.



а)



б)

Рис. 2.2. Загальний вигляд наповнювача рослинного походження: а) – первинний вигляд наповнювача; б) – вигляд часток наповнювача на поляризаційному мікроскопі «ПОЛАМ Р-211» (ціна поділки 0,5 мкм)

Пресований матеріал рослинного походження використовують у котельнях для опалювання житлових приміщень. Кінцевий продукт – наповнювач (рис. 2.2, б), отримано внаслідок термічного розкладання пресованого органічного матеріалу.

Наповнювач НКВ китайського виробництва (YongFeng Chemicals) є вторинним продуктом синтезу наноалмазів (рис. 2.3). Методом електронної мікроскопії визначено розмір НКВ, який складає 10...16 нм. Фізико-хімічні властивості нанодисперсного конденсованого вуглецю: густина – 2,2...2,8 г/см<sup>3</sup>; питома площа поверхні – 292...480 м<sup>2</sup>/г; пористість – 0,6...0,9 см<sup>3</sup>/г; вміст вуглецю (С) – 84,0...89,0 %; вміст водню (Н) – 0,3...1,1 %; вміст нітрогену (N) – 3,1...4,3 %; вміст кисню (O) – 4,0...8,0 %; вміст вогнетривкого залишку – 3,0...6,0 %;



Рис. 2.3. Загальний вигляд нанодисперсного конденсованого вуглецю

## 2.2. Технологія формування епоксикомпозитних матеріалів

Для поліпшення ступеня змочування наночасток і волокнистої добавки (основної причини розшарування полімеру), а, отже, і міжфазової взаємодії системи «полімер-наповнювач», створено технологічний регламент

формування полімерних матеріалів, який детально описаний у попередніх працях [98, 99].

### **2.3. Методи досліджень полімерних композитів**

Експериментальні дослідження проведено згідно з ASTM та ISO. Додатково використано сучасні методи дослідження міжфазової взаємодії і структури, зокрема: ІЧ-спектральний аналіз, диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз, оптична мікроскопія. Використано метод багатофакторного планування експерименту.

**2.3.1 Дослідження адгезійної міцності.** Адгезійну міцність покриттів при відриві і зсуві, визначали вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») згідно з ASTM D897-08 [26, 34].

**2.3.2 Дослідження залишкових напружень.** Залишкові напруження у КМ визначали консольним методом, за формулою [25, 27], яка враховує параметри основи і товщину покриття, а також режим термічного зшивання.

**2.3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей.** Дослідження модуля пружності та руйнівних напружень проводили відповідно до ASTM D 790-03 [98, 99].

Дослідження ударної в'язкості (метод Шарпі) проводили відповідно до ASTM D6110–18 [25-27, 42].

**2.3.4 Дослідження теплофізичних властивостей.** Дослідження теплостійкості (за Мартенсом) проводили відповідно до ISO 75-2 [27].

Дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення проводили відповідно до ISO 11359-2 [44].

**2.3.5 Дослідження корозійної тривкості.** Методика проведення експерименту передбачала дослідження антикорозійних характеристик розроблених полімерних матеріалів у середовищі річкової води (Гідробіологічна станція, м. Херсон). Тривалість витримки зразків з розміром  $90 \times 90 \times 2,0$  мм в агресивному середовищі річкової води становила  $t = 6552$  год (9 місяців) за температури  $T = 258 \dots 303 \pm 2$  К (у період з 01.11.21 по 01.07.2022 рр.). Покриття товщиною –  $h = 718 \dots 815$  мкм наносили на зразки конструкційної сталі – Ст 2 механічним методом, при цьому площа покриття становила –  $S = 81,0$  см<sup>2</sup>.

У процесі експериментальних досліджень зміну вагових параметрів зразків з покриттям ( $91,3 \dots 96,0 \pm 0,2$  г) визначали з використанням вагів DRS-8000 (точність  $0,02 \pm 0,001$  г).

Для розроблених полімерних матеріалів показник проникності агресивного середовища визначали згідно праці [57].

Вимірювання товщини покриттів виконували за допомогою електронного товщиноміра CM8811FN з похибкою вимірювання  $\pm 2$  мкм.

## **2.4 Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії**

**2.4.1 Оптична мікроскопія.** Зміну структурних параметрів розроблених композитних матеріалів досліджували з використанням мікроскопу XJL-17AT з програмним забезпеченням «Levenhuk TourView».

**2.4.2 ІЧ-спектральний аналіз.** Для дослідження структури розроблених реактопластичних композитів використано метод ІЧ-спектроскопії. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [44, 57].

**2.4.3 Термогравіметричний (ТГА) і диференціально-термічний (ДТА) аналіз.** Структурні перетворення розроблених епоксикомпозитних



матеріалів, які відбувались при впливі температури визначали з використанням методів ДТА- і ТГА-аналізу. Експериментальні випробовування виконували в спеціальних кварцових тиглях (для зразків об'ємом  $V = 0,5 \text{ см}^3$ ) на повітрі в температурному діапазоні  $\Delta T = 298 \dots 873 \text{ К}$ . Швидкість підйому температури становила  $- 5 \dots 10 \text{ К/хв}$  [65-68].

**2.4.4 Енергія активації термічної деструкції.** Розрахунок енергії активації проводили шляхом математичного оброблення ТГА-кривої за методикою Бройдо [66, 67, 100]. Умовою застосування метода є перший порядок реакції розкладу, що відноситься як до термореактивних, так і до термопластичних полімерів. Енергію активації розраховували за формулою:

$$E_a = - R \cdot \text{tg}(\varphi). \quad (2.1)$$

Для графічного визначення енергії активації термічної деструкції графік повинен мати пряму, по тангенсу кута нахилу  $\varphi$  якої можливо розрахувати енергію активації  $E_a$  (рис. 2.4).

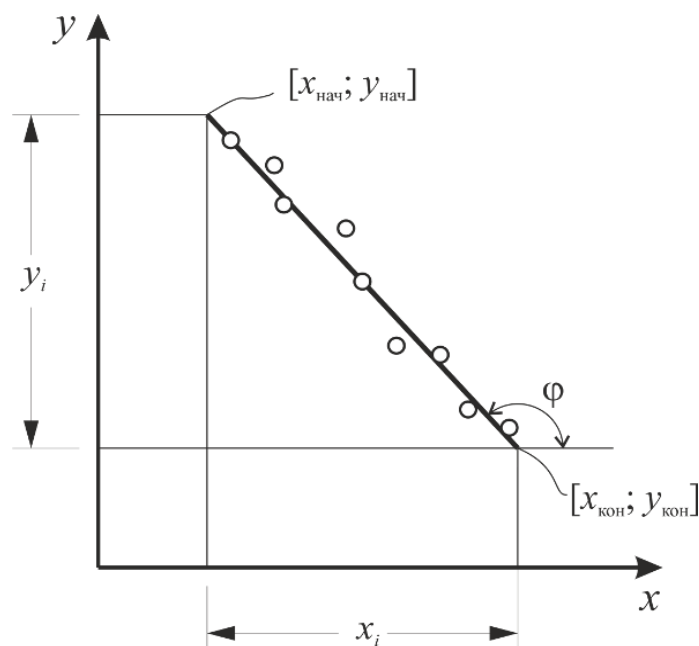


Рис. 2.4. Графічне визначення енергії активації.

Тоді,

$$- \operatorname{tg}(\varphi) = y_i/x_i, \quad (2.2)$$

$$E = R \cdot y_i/x_i, \quad (2.3)$$

## 2.5 Визначення оптимального вмісту інгредієнтів при розробленні полімерних захисних покриттів

При розробленні полімерних захисних покриттів (визначення складу покриття) використовували ортогональне центральне композиційне планування експерименту (ОЦКП) з використанням пакету програмного забезпечення для статистичної обробки даних STATGRAPHICS® Centurion XVI із визначенням критеріїв Кохрена, Ст'юдента і Фішера [25-27]. При цьому використовували матрицю планування експерименту (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Матриця експериментальних досліджень з визначення раціонального вмісту інгредієнтів у захисному покритті

№ Дослід (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

### РОЗДІЛ 3

## ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ СУМІШШЮ ДИСКРЕТНИХ ВОЛОКОН

Розширення функціональності полімерних матеріалів можливо за рахунок використання спектру добавок (модифікаторів, пластифікаторів, наповнювачів), що дозволяє отримувати композитні матеріали функціонального призначення і покриття на їх основі із спектром прогнозованих властивостей.

### 3.1. Дослідження впливу дискретних волокон на адгезійні властивості епоксидних композитів

Попередньо досліджували вплив вмісту СДВБП на адгезійну міцність при відриві і значення залишкових напружень у полімерних матеріалах. Показано, що введення у полімерну матрицю волокнистої добавки у кількості  $q = 0,25$  мас.ч. дозволяє підвищити значення адгезійної міцності 24,4 МПа (полімер без наповнювача) до 42,5 МПа (рис. 3.1, крива 1). Руйнування такого адгезійного з'єднання приймає когезійний характер (рис. 3.2, а). Вважали, що підвищення у 1,7 рази адгезійної міцності і подібний характер відриву вказує на фізико-хімічну взаємодію складових полімеру, зокрема амідних і карбонільних груп добавки із епоксидним зв'язувачем. Це у свою чергу забезпечує міцний адгезійний зв'язок із металеву основою. Дані припущення узгоджуються із науковими положеннями висвітленими у праці [99]. Додатково встановлено, що значення залишкових напружень таких матеріалів (1,4 МПа) є більшими за епоксидну матрицю (1,5 МПа), але відносно невисокими. Це дозволяє використовувати розроблені покриття для захисту металоконструкцій. Збільшення наповнювача до  $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч. забезпечує незначне

зменшення адгезійної міцності (37,0...38,0 МПа) та зміни характеру адгезійного руйнування – змішаний (адгезійно-когезійний), що пов'язано із зміною реологічних параметрів композиції та впливає на залишкові напруження (збільшуються в 1,4-1,7 рази). Збільшення вмісту дискретного наповнювача до  $q = 1,0...2,0$  мас.ч. призводить до монотонного зменшення показників адгезійної міцності.

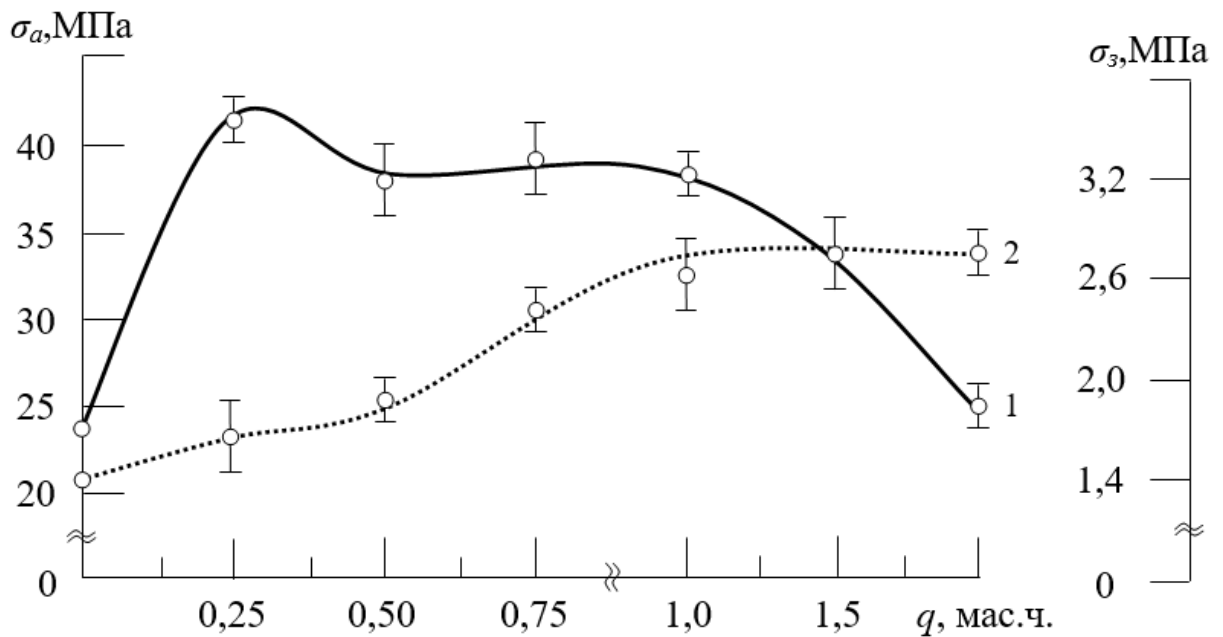


Рис. 3.1. Залежність параметрів адгезійної міцності від вмісту наповнювача: 1 – адгезійна міцність; 2 – залишкові напруження

Вважали, що зменшення значення адгезійної міцності пов'язано із недостатнім змочуванням волокнистого наповнювача. Це призводить до зміни реологічних параметрів (підвищення в'язкості, зміни ступеня тиксотропії/реопексії) та як наслідок утворення мікро дефектів у адгезійній плівці, через значні залишкові напруження – 2,5...2,7 МПа. При цьому характер відриву таких полімерних плівок є адгезійним (рис. 3.2, в).

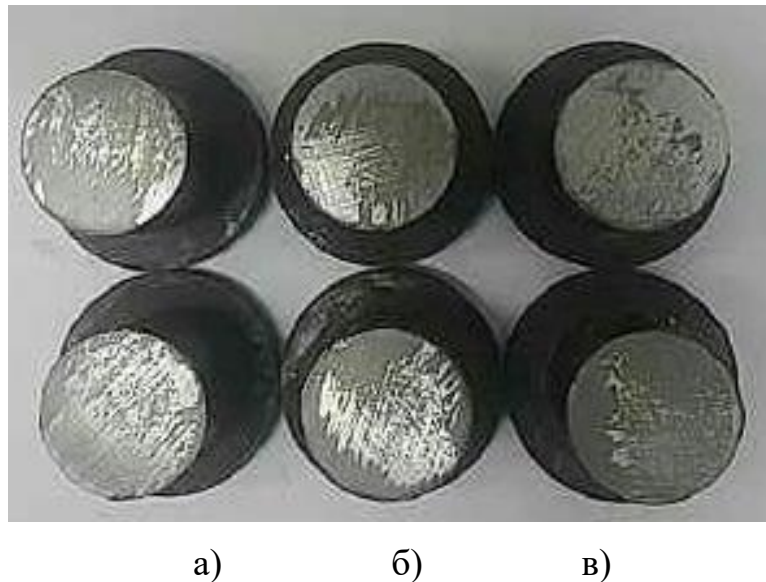


Рис. 3.2. Загальний вигляд руйнування полімерного адгезиву, наповненого волокнистим наповнювачем (СДВБП),  $q$ , мас.ч.: а) 0,25; б) 0,75; в) 2,0

### 3.2. Дослідження впливу дискретних волокон на фізико-механічні властивості епоксидних композитів

Під час використання захисного покриття на деталях транспортних засобів важливо враховувати вплив різноманітних навантажень, таких як статичні, динамічні та ударні. З цією метою, проведено додаткові дослідження, щоб оцінити вплив вмісту суміші дискретних волокон на фізико-механічні характеристики, такі як ударна в'язкість, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні.

Встановлено, що ударна в'язкість полімерної матриці –  $7,0 \text{ кДж/м}^2$  (див. рис. 3.3, крива 1). Наповнення полімеру СДВБП у кількості  $q = 0,25$  мас. ч. приводить до підвищення механічної міцності в 1,6 рази. Припускали, що при невеликому вмісті дискретних волокон забезпечується упорядкування їх у матриці, що впливає на активацію процесу зшивання та приводить до поліпшення міцнісних характеристик композиту. Відповідно, поверхня руйнування таких матеріалів однорідного характеру, але з присутніми крихкими ділянками (рис. 3.4, а). Характерне руйнування

спостерігали у ненаповненій полімерній матриці, де переважно крихкі області займають значну площу при руйнуванні. З цього можна зробити висновок про недостатню кількість армуючого компонента в об'ємі полімеру для підвищення ударної в'язкості.

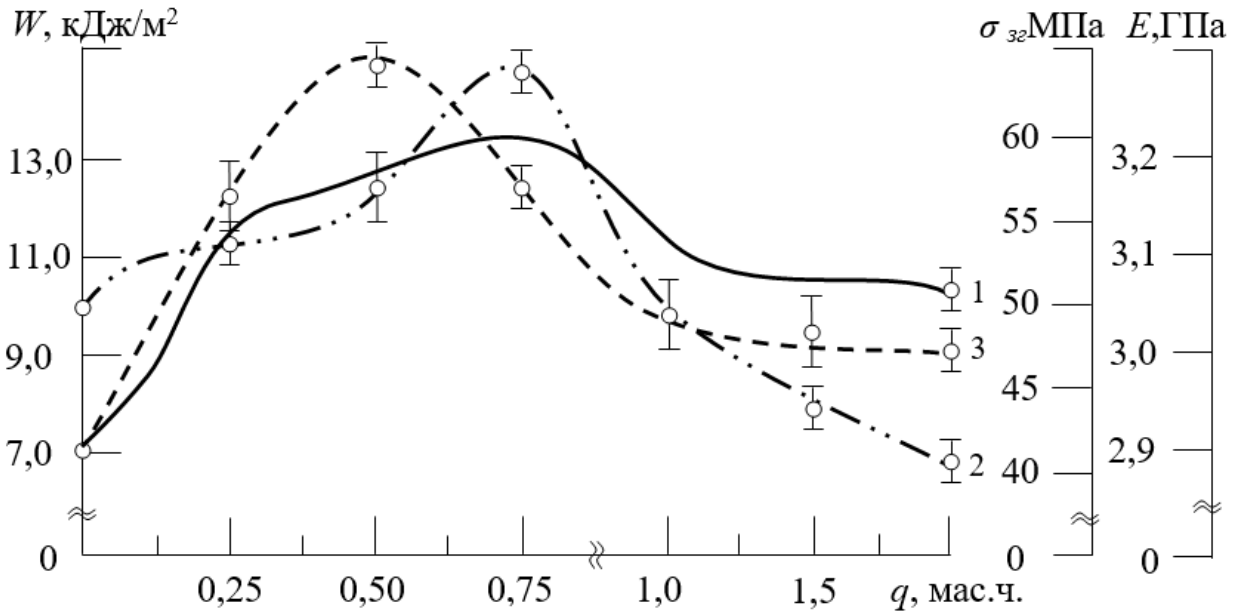


Рис. 3.3. Механічні характеристики епоксидних композитів, наповнених СДВБП: 1 – ударна в'язкість ( $W$ ); 2 – руйнівні напруження при згинанні ( $\sigma_{32}$ ); 3 – модуль пружності при згинанні ( $E$ )

Збільшення волокнистої добавки до  $q = 0,50$  мас.ч. дозволяє підвищити значення ударної в'язкості у 1,8 рази ( $W = 12,7$  кДж/м<sup>2</sup>), що пов'язано з однорідним характером поверхні руйнування (з присутньою крихкістю) епоксидного композиту (рис. 3.4, б). Максимальне значення ударної в'язкості полімеру (13,2 кДж/м<sup>2</sup>) спостерігали при введенні наповнювача у кількості  $q = 0,75$  мас.ч. Збільшення механічної характеристики у 1,9 рази пов'язано із зміною характеру поверхні руйнування, тобто перехід із змішаного (в'язко-крихкого) (рис. 3.4, а-б) до в'язкого (рис. 3.4, в). При цьому спостерігали відсутність точкових дефектів у структурі полімеру, що свідчить про їх підвищений ступінь зшивання. Вважали, що наповнювач ефективно поглинає напруження, які виникають в полімері під впливом ударного навантаження.

За рахунок впорядкування структури полімеру створено умови для рівномірного розподілу ударних навантажень по об'єму матеріалу та досягти максимальних значень ударної в'язкості.

Введення СДВБП за вмісту  $q = 1,0 \dots 2,0$  мас.ч. призводить до зниження ударної в'язкості до  $W = 10,8 \dots 11,0$  кДж/м<sup>2</sup>. Відповідно спостерігали зміну характеру поверхні руйнування полімеру, який має вигляд крихких ділянок (рис. 3.4, г), утворення повітряних включень (рис. 3.4, д). Це пов'язано з недостатнім змочуванням дискретних волокон, що призводить до утворення точкових і лінійних дефектів у вигляді мікро пор (рис. 3.4, е), що свідчить про наявність локальних залишкових напружень в матеріалі (2,5...2,7 МПа).

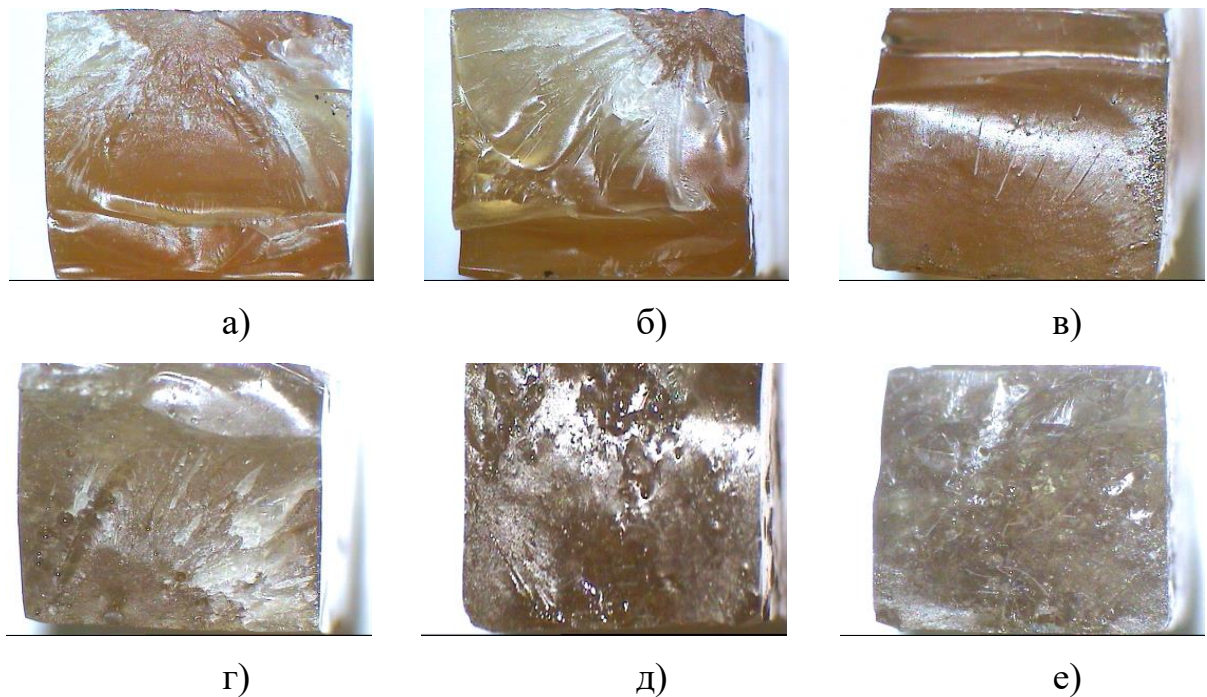
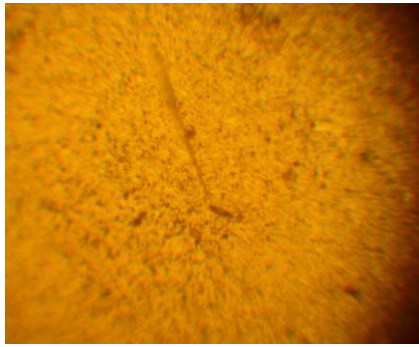


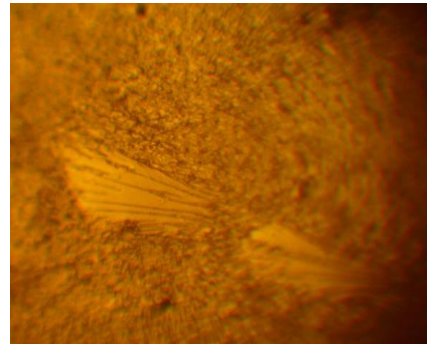
Рис. 3.4. Характер поверхонь руйнування полімеркомпозитних матеріалів, наповнених СДВБП: а) 0,25 мас.ч.; б) 0,50 мас.ч.; в) 0,75 мас.ч.; г) 1,00 мас.ч.; д) 1,50 мас.ч.; е) 2,00 мас.ч.

Виявлено кореляційний зв'язок між показниками фізико-механічних характеристик (ударна вязкість і руйнівні напруження при згинанні) при введенні СДВБП, який підтверджено на рис. 3.3, представленими кривими 1 і 2. Зокрема, додавання в полімерну матрицю волокнистої добавки у кількості

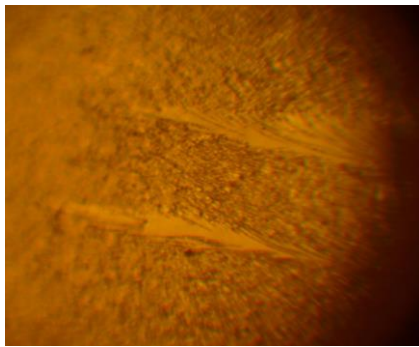
$q = 0,25$  мас.ч. призводить до підвищення значень руйнівних напружень при згинанні композитного матеріалу з 48,0 МПа (для епоксидної матриці) до 51,0 МПа (рис. 3.3, крива 2). Паралельно спостерігали підвищення значення модуля пружності полімеру з 2,9 ГПа до 3,15 ГПа. Структура зламу таких композитів є однорідною, без присутніх дефектів (рис. 3.5, а).



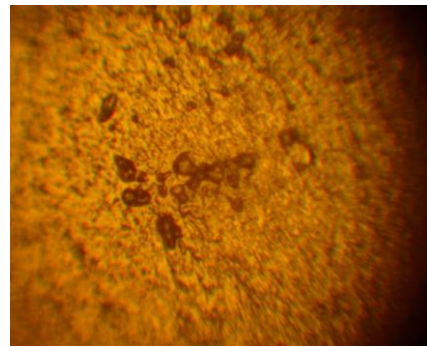
а)



б)



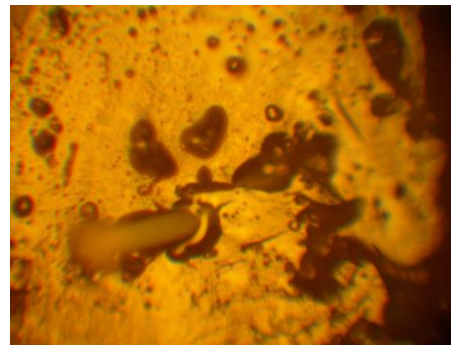
в)



г)



д)



е)

Рис. 3.5. Результати дослідження оптичної мікроскопії полімеркомпозитних матеріалів, наповнених СДВБП: а) 0,25 мас.ч.; б) 0,50 мас.ч.; в) 0,75 мас.ч.; г) 1,00 мас.ч.; д) 1,50 мас.ч.; е) 2,00 мас.ч.



Подібну структуру зламу (рис. 3.5, б, в), де здебільшого переважає в'язкий характер руйнування спостерігали при введенні СДВБП за вмісту  $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч. Значення руйнівних напружень при згинанні таких КМ становлять – 56,0...62,0 МПа. При цьому спостерігали підвищення модуля пружності полімеру до  $E = 3,15 \dots 3,3$  ГПа.

Введення СДВБП за вмісту  $q = 1,0 \dots 2,0$  мас.ч. призводить до монотонного зниження показників механічної міцності –  $\sigma_{32} = 40,0 \dots 48,0$  МПа,  $E = 3,0$  ГПа. Відповідно структура зламу таких композитів квазінеоднорідного характеру (рис. 3.5, г-е). Подальше збільшення вмісту добавки від  $q = 1,0$  мас.ч. до  $q = 2,0$  мас.ч. створює умови для збільшення кількості та розмірів дефектів у структурі полімеру. Це явище пов'язане зі зростанням в'язкості полімерної системи «зв'язувач-волокнистий наповнювач» та зниженням ступеня змочування, що і призводить до погіршення механічної міцності матеріалу.

### **3.3. Дослідження впливу дискретних волокон на теплофізичні властивості епоксидних композитів**

Досліджено вплив вмісту СДВБП на теплофізичні характеристики епоксидних композитів, такі як теплостійкість (за методом Мартенса), термічний коефіцієнт лінійного розширення.

Показано (див. табл. 3.1), що введення волокнистого наповнювача має суттєвий вплив на значення теплостійкості полімерних матеріалів. Максимальне значення теплостійкості, а саме – 347 К, зафіксовано при введенні СДВБП у кількості  $q = 0,75$  мас.ч. Припускали, що поліпшення теплостійкості свідчить про структурну впорядкованість полімеру, що, у свою чергу, сприяє поглинанню теплової енергії бавовняною складовою та перерозподілує її в об'ємі матеріалу. Важливим аспектом є відсутність структурних дефектів, що дозволяє композиту чинити опір деформаціям при підвищенні температури.

Проведено додаткове дослідження термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів, які містять дискретні волокна (див. табл. 3.2).

Таблиця 3.1.

Теплостійкість за Мартенсом КМ, наповнених дискретними волокнами

Вміст дискретних волокон, $q$ , мас.ч.	Теплостійкість (за Мартенсом), $T$ , К
	Композитний матеріал, наповнений СДВБП
Епоксидна матриця	341,0
0,25	342,0
0,50	343,5
0,75	347,0
1,00	340,0
1,50	340,2
2,00	339,5

Визначили залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення досліджуваних матеріалів від вмісту волокнистого наповнювача у робочих температурних діапазонах (табл. 3.2). Найбільше значення ТКЛР у досліджуваних температурних діапазонах ( $\Delta T = 303 \dots 473$  К) встановлено для епоксидної матриці. Експериментально встановлено, що введення волокнистого наповнювача СДВБП за вмісту  $q = 0,25 \dots 0,75$  мас.ч. приводить до монотонного зменшення значення ТКЛР у всіх досліджуваних діапазонах (табл. 3.2). Припускали, що це явище пов'язане з активною взаємодією дискретних волокон, яка забезпечує підвищення внутрішньої енергії. Отже, це сприяє збільшенню теплового руху та ефективному перерозподілу енергії в об'ємі композитного матеріалу.

Встановлено, що мінімальне значення ТКЛР характерне для композитів з вмістом дискретних волокон  $q = 0,75$  мас.ч. Визначено, що в температурній області  $303 \dots 323$  К ТКЛР композиту становить  $- 1,6 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ , в

температурній області – 303...373 К ТКЛР композиту становить –  $1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , в температурній області – 303...423 К ТКЛР композиту становить –  $3,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , і в температурній області – 303...473 К ТКЛР композиту становить –  $8,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Таблиця 3.2

Характеристика термічного коефіцієнту лінійного розширення епоксидних композитів

Вміст наповнювача, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$				Температура склування, $T_c, \text{ K}$	Усадка, $\Delta l, \%$
	Температурні діапазони випробування, $\Delta T, \text{ K}$					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9	327,0	0,31
0,25	1,8	2,3	4,0	9,1	331,0	0,33
0,50	1,7	2,2	3,9	8,9	331,5	0,31
0,75	1,6	1,9	3,6	8,8	332,5	0,29
1,00	1,9	2,3	3,9	9,1	328,0	0,34
1,50	2,0	2,4	4,1	9,2	331,2	0,34
2,00	2,2	2,5	4,2	9,3	327,0	0,35

Припускали, що оптимальне введення дискретних волокон сповільнює сегментарну рухливість міжвузлових молекулярних ланцюгів шляхом збільшення густини полімерної сітки. Це підтверджено отриманим максимальним значеннями температури склування – 332,5 К (див. табл. 3.2), яке вказує про зменшення рухливості кінетичних елементів полімеру, а, отже, і швидкості релаксаційних процесів. Додатково виявлена незначна різниця значень температури склування ( $\Delta T_c = \pm 1 \text{ K}$ ) для композитів наповнених дискретними волокнами у кількості  $q = 0,25 \dots 0,75$  мас.ч., свідчить про рівномірність процесу релаксації. Подальше збільшення вмісту

волокнистого наповнювача у епоксидному зв'язувачі негативно впливає на значення ТКЛР за рахунок структурної неоднорідності полімерів.

### **3.4 Термостійкість композитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних волокон**

Експлуатація транспортних засобів у різних кліматичних умовах потребує розроблення не лише композитів і покриттів з високими показниками механічної міцності, але й матеріалів, які можливо використовувати в умовах впливу підвищених температур.

#### **3.4.1 Термогравіметричний (ТГА) аналіз композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон**

Здатність полімерного матеріалу чи захисного покриття на основі термореактивної матриці працювати у різних температурних діапазонах, дозволяє суттєво розширити області їх застосування на транспорті. Тому, досліджували поведінку композитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних волокон у діапазоні температур  $T = 293 \dots 873$  К методом термогравіметричного (ТГА) аналізу (рис. 3.6, а-е, крива 1). У процесі експериментальних досліджень швидкість підвищення температури становила – 5 К/хв. Вміст суміші дискретних волокон змінювали у межах  $q = 0,25 \dots 2,00$  мас.ч.

Показано [44], що для не наповненої епоксидної матриці характерні наступні теплофізичні параметри, визначені на основі аналізу ТГА-кривих:  $T_0 = 587,9$  К,  $T_5 = 616,0$  К,  $T_{10} = 625,0$  К,  $T_{20} = 641,0$  К,  $T_k = 723,0$  К,  $\varepsilon_m = 80,7$  %. На основі аналізу ТГА-кривих (рис. 3.6, крива 1, табл. 3.3) встановлено початкову температуру, при якій відбувається деструкція наповнених композитних матеріалів.

Найменшою температурою, при якій відбувається початок деструкції ( $T_0$ ), характеризуються КМ, наповнені СДВБП за вмісту  $q = 0,25$  мас.ч., що на

$\Delta T_0 = 17,8 \text{ K}$  є більшим порівняно з не наповненою епоксидною матрицею [44]. Отримані значення  $T_0$ , свідчать про активну дію добавки, тобто, стійкість фізико-хімічних зав'язків до впливу температури, а, отже, здатність гальмувати процес термічної деструкції волокнистою складовою.

Таблиця 3.3.

Термостійкість композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон

Вміст СДВБП, $q$ , мас.ч.	$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_{\kappa}$ , К	$\varepsilon_m$ , %
0,25	605,7	617,0	627,3	646,6	732,2	76,7
0,50	616,5	617,1	629,2	641,7	749,1	63,7
0,75	624,0	628,5	634,6	650,1	754,5	63,7
1,00	621,1	620,3	630,9	642,8	752,7	66,3
1,50	621,6	620,4	631,1	642,9	752,7	69,7
2,00	613,0	621,7	634,1	640,6	743,3	67,7

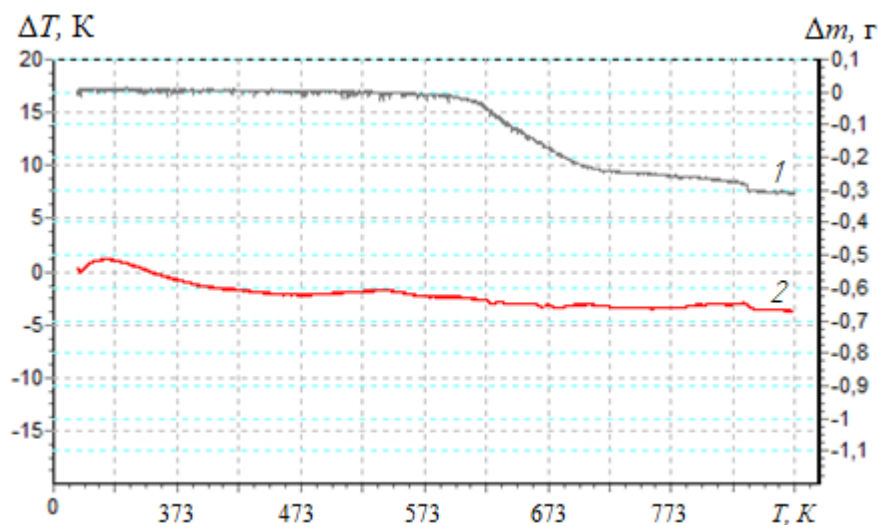
Примітка:  $T_0$  – температура початку деструкції;  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  – втрата маси полімеру (5 %, 10 %, 20 %);  $T_{\kappa}$  – температура при якій відбувається завершення деструкції полімеру;  $\varepsilon_m$  – відносна втрата маси.

Водночас найбільшою температурою (серед досліджуваних КМ), при якій відбувається початок деструкції полімерів, характеризуються КМ, наповнені СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. (табл. 3.3). Значення температури початку втрати маси для таких матеріалів становить  $T_0 = 624,0 \text{ K}$ , що на  $\Delta T_0 = 36,1 \text{ K}$  є більшим порівняно з не наповненою епоксидною матрицею. Вважали, що суттєве зміщення температури початку втрати маси в область високих температур, пов'язано обмеженням рухливості і деформуванням кінетичних елементів КМ (сегментів полімерної сітки та основного ланцюга) в умовах впливу температури. Це у свою чергу створює умови для перерозподілу внутрішньої енергії, внаслідок часткового обмеження рухливості, а, отже, і гнучкості макромолекул.

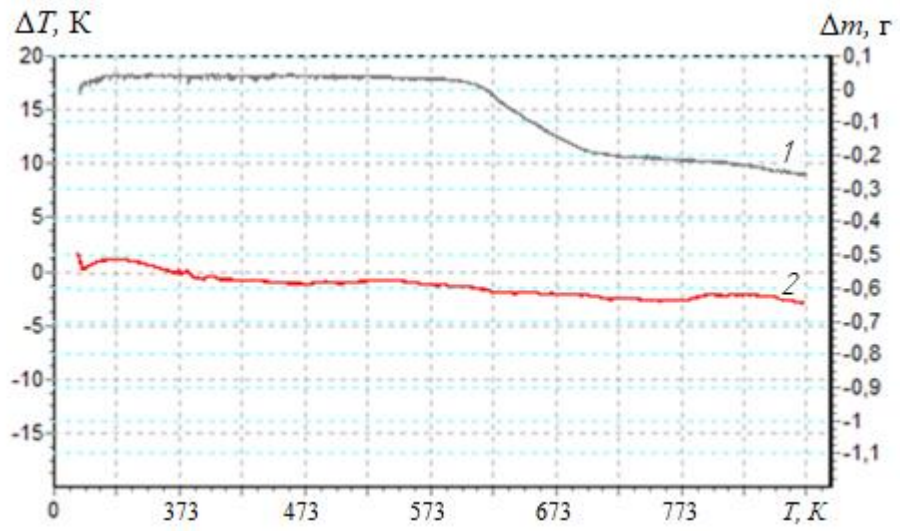
При цьому, чим менша гнучкість і рухливість основного ланцюга і його складових, тим більша величина потенційного бар'єру його обертання і, як наслідок, вища температура при якій відбуваються структурні зміни. Додатково слід зазначити, що інтенсивну деструкцію ( $T_{5...20\%K}$ ), при якій відбувається руйнування максимальної кількості зв'язків у КМ спостерігали у температурній області  $\Delta T = 617...650$  К.

Чим менша деформованість основного ланцюга та його сегментів, тим вищий потенційний бар'єр для обертальних рухів і, відповідно, вища температура, при якій відбуваються структурні перетворення у полімері. Важливо відмітити, що інтенсивний процес деструкції (від 5% до 20%), який призводить до руйнування максимальної кількості зв'язків у композитному матеріалі, спостерігали у температурній області  $\Delta T = 617...650$  К.

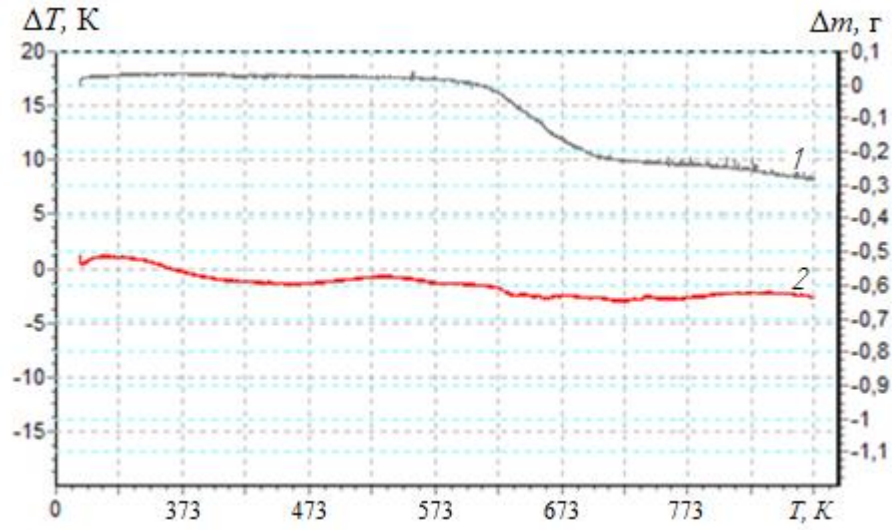
При цьому найбільш стабільний крок зростання температури в області температур, при яких спостерігали втрату маси (5 %, 10 %, 20 %), встановлено для КМ, наповненого СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. (табл. 3.3). Це свідчить про термодинамічну врівноваженість полімеру за рахунок структурної однорідності матеріалу, а, отже, високого ступеня зшивання.



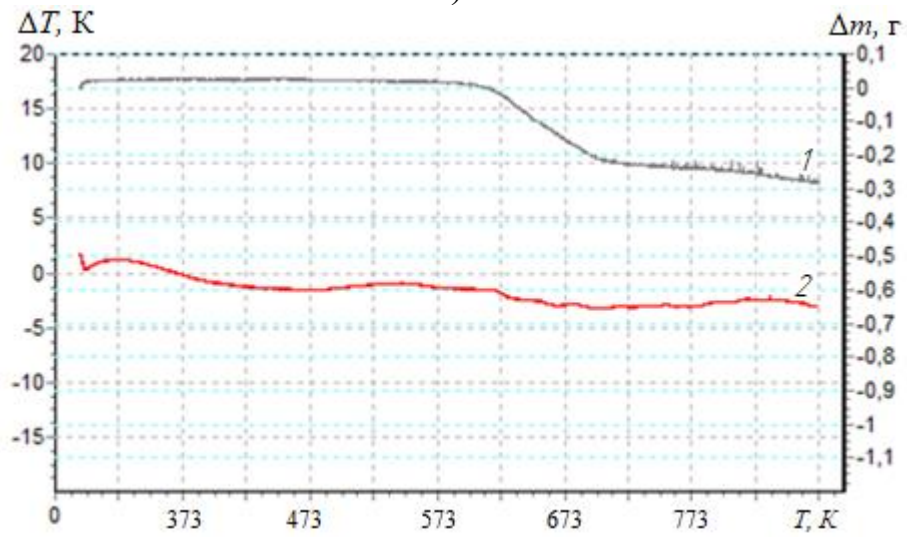
a)



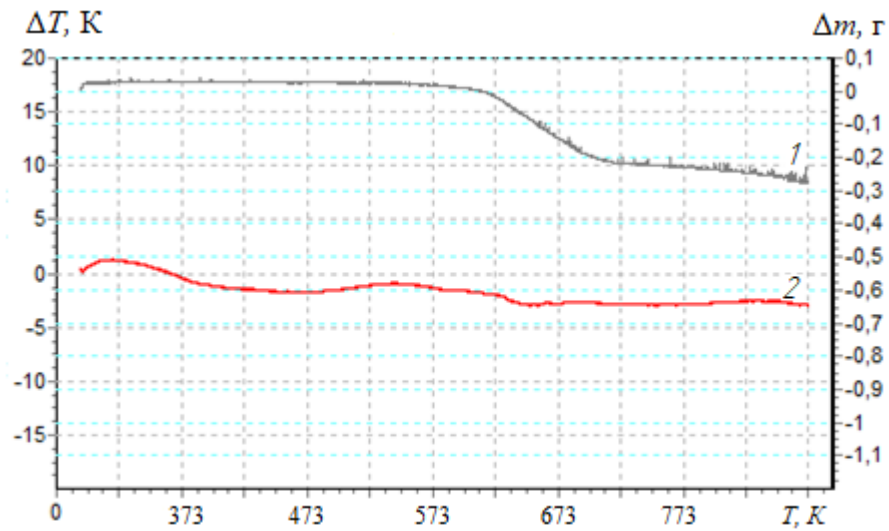
б)



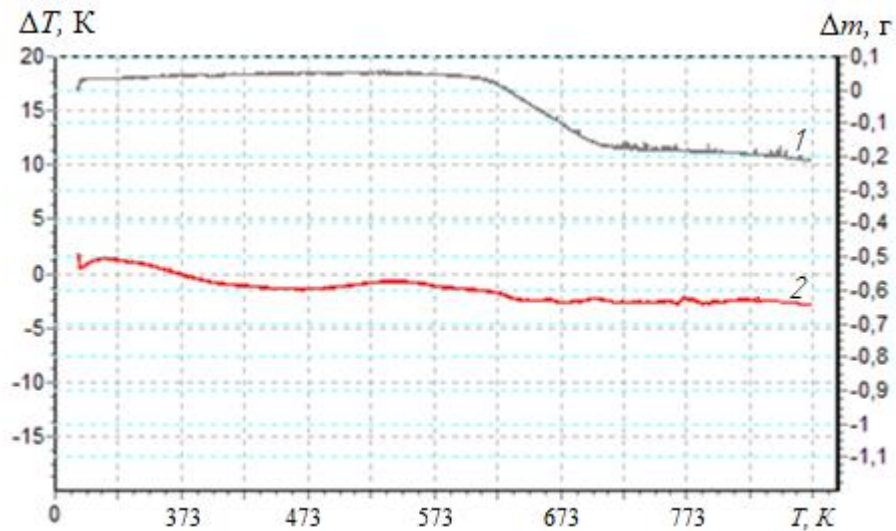
в)



г)



д)



е)

Рис. 3.6. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон: а) 0,25 мас.ч.; б) 0,50 мас.ч.; в) 0,75 мас.ч.; г) 1,00 мас.ч.; д) 1,50 мас.ч; е) 2,00 мас.ч.

Окрім того волокна на основі природньої складової (бавовни) мають високу поверхневу енергію, а також можуть утворювати ефірні і водневі зв'язки під час зшивання полімеру. Очевидно цим можна пояснити підвищену стійкість до впливу температури композитів з оптимальним вмістом суміші дискретних волокон. Дані припущення підтверджуються



результатами втрати маси полімерів при нагріванні. Мінімальним значенням відносної втрати маси, яке складає – 63,7%, характеризуються КМ зі вмістом СДВБП –  $q = 0,75$  мас.ч. (табл. 3.3). Слід зазначити, що хоча кінцева температура втрати маси не впливає на експлуатаційні показники розроблених матеріалів, максимальною температурою –  $T_k = 754$  К, при якій спостерігали закінчення процесу деструкції характеризуються композити наповнені частками СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч.

Отже, на основі термогравіметричного аналізу (ТГА) визначено початкову температуру втрати маси розроблених полімер композитних матеріалів. Показано, що найбільшою температурою при якій спостерігали початок деструкції характеризуються КМ, наповнені сумішшю дискретних волокон за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. Високий ступінь зшивання таких композитів забезпечує інгібування термічну деструкцію, що додатково підтверджується отриманими значеннями температури, при якій відбувається втрати маси 5 %, 10 %, 20 %, а саме:  $T_5 = 628,5$  К,  $T_{10} = 634,6$  К,  $T_{20} = 650,1$  К.

#### **3.4.2. Розрахунок енергії активації термічної деструкції композитних матеріалів, наповнених дискретними волокнами**

Додатково, для підтвердження результатів дослідження ТГА-аналізу, а саме – впливу дискретних волокон на термостійкість КМ, розраховували енергію активацію термічної деструкції. Отримані результати математичних розрахунків дозволять оцінити ступінь зшивання композитних матеріалів, наповнених сумішшю дискретних волокон, позаяк енергія активації характеризує надлишок теплової енергії, необхідної для руйнування хімічних зв'язків в умовах теплового впливу за присутності кисню. Отже, енергію активації термічної деструкції визначали з використанням ТГА- кривих (рис. 3.6, крива 1) за методом Бройдо [66, 67, 100]. Слід зазначити, що найбільш інтенсивний перебіг реакції термічної деструкції для наповнених КМ, проходить в інтервалі температур  $\Delta T = 605 \dots 754$  К (рис. 3.6, крива 1, табл. 3.3), що відповідає втраті маси  $T_{5 \dots 90\%}$ , К. Враховуючи вище наведене

вибрано температурний діапазон –  $\Delta T = 573 \dots 713$  К дослідження ТГА-кривих, необхідних для визначення енергії активації досліджуваних композитів. Попередньо, у зазначеному температурному діапазоні визначали втрату маси матеріалів з інтервалом  $\Delta T = 10$  К (рис. 3.7) для КМ, наповненого СДВБП за вмісту  $q = 0,25$  мас.ч. Аналогічно проводили дослідження для КМ, наповнених СДВБП за вмісту  $q = 0,50 \dots 2,00$  мас.ч. (табл. 3.4-3.6).

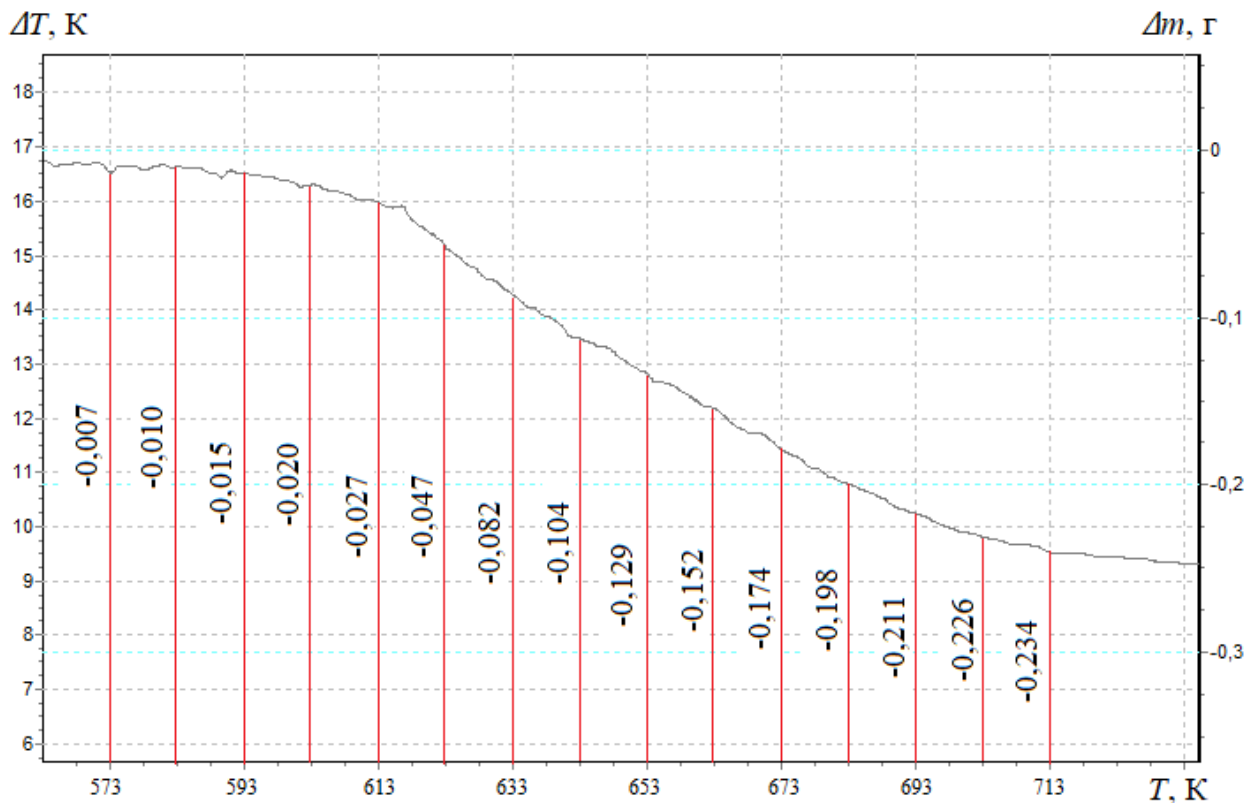


Рис. 3.7. Втрата маси композитного матеріалу, наповненого СДВБП (за вмісту  $q = 0,25$  мас.ч.) в межах інтервалу температур  $\Delta T = 573 \dots 713$  К.

Значення маси досліджуваного композитного матеріалу перераховували у проценти із використанням формули 3.1.

$$(100 - \Delta m)\% = \left( 100 - \left( \frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (3.1)$$

де  $m_n$  – маса полімерного матеріалу на початку дослідження,  $T_1 = 573$  К ( $m_n = \text{const}$ ), г;

$\Delta m$  – зміна маси матеріалу, г.

Масу композитного матеріалу при початковій температурі, приймали за 100 %. У табл. 3.4 і табл. 3.5 представлено параметри, які використовували для розрахунку енергії активації термічної демструкції композитів, наповнених СДВБП.

Таблиця 3.4.

Результати досліджень композитів наповнених,  
сумішшю дискретних волокон.

T, К	Зміна маси зразків, г					
	Вміст волокнистого наповнювача					
	СДВБП, q, (мас.ч.)					
	0,25	0,50	0,75	0,10	1,50	2,00
573	0,29	0,33	0,32	0,32	0,32	0,35
583	0,29	0,33	0,32	0,32	0,31	0,34
593	0,29	0,32	0,31	0,31	0,31	0,34
603	0,28	0,32	0,30	0,31	0,31	0,34
613	0,27	0,30	0,29	0,30	0,30	0,33
623	0,25	0,28	0,27	0,28	0,28	0,32
633	0,22	0,25	0,25	0,25	0,26	0,29
643	0,20	0,23	0,22	0,22	0,23	0,27
653	0,17	0,20	0,20	0,20	0,21	0,25
663	0,15	0,19	0,15	0,17	0,18	0,22
673	0,13	0,16	0,12	0,15	0,16	0,20
683	0,10	0,14	0,11	0,12	0,14	0,18
693	0,09	0,12	0,10	0,10	0,11	0,15
703	0,07	0,11	0,09	0,09	0,10	0,14
713	0,07	0,10	0,09	0,08	0,09	0,13

Таблиця 3.5.

## Результати обробки ТГА-кривої.

T, К	Зміна маси зразків (100 - $\Delta m$ ),%					
	Вміст волокнистого наповнювача СДВБП, q, (мас.ч.)					
	0,25	0,50	0,75	0,10	1,50	2,00
573	2,33	-10,34	-6,21	-6,21	-5,94	-14,06
583	3,33	-10,34	-6,21	-5,17	-4,38	-13,44
593	5,00	-7,93	-1,72	-3,45	-3,13	-13,13
603	6,67	-6,21	0,34	-3,10	-1,88	-11,56
613	9,00	-1,03	2,41	0,34	0,31	-9,38
623	15,67	7,59	9,31	6,90	5,63	-5,00
633	27,33	17,93	18,62	16,55	13,13	2,19
643	34,67	25,52	26,90	26,55	21,25	9,69
653	43,00	34,14	35,86	35,86	28,44	17,19
663	50,67	39,31	50,69	44,48	36,88	24,38
673	58,00	47,93	62,07	52,76	44,69	31,25
683	66,00	54,83	65,86	61,38	51,56	38,75
693	70,33	60,69	68,62	69,31	58,75	45,63
703	75,33	65,17	72,76	73,79	62,50	51,56
713	78,00	67,59	72,76	76,90	65,63	53,13

Енегрію активації визначали шляхом математичного оброблення кривої згідно термогравіметричного аналізу [66, 100]. Відповідно, у таблиці 3.6 представлені результати розрахунків значень подвійного логарифму зміни маси для зразків.

Знаючи втрату маси композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон при визначеній температурі, створено умови для графічного відображення прямої і тангенсу кута нахилу логарифмічної залежності від

температури. Це дає можливість визначити енергію активації термічної деструкції (кДж/моль) з урахуванням формули 2.1 (розділ 2).

Таблиця 3.6.

Розрахункові значення логарифму зміни маси композитів,  
наповнених СДВБП

T, К	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$					
	Кількість волокнистого наповнювача СДВБП, q, (мас.ч.)					
	0,25	0,50	0,75	0,10	1,50	2,00
573	-3,746	–	–	–	–	–
583	-3,384	–	–	–	–	–
593	-2,970	–	–	–	–	–
603	-2,674	–	–	–	–	–
613	-2,361	–	-3,712	-5,668	-5,767	–
623	-1,770	-2,540	-2,326	-2,639	-2,849	–
633	-1,142	-1,621	-1,580	-1,710	-1,961	-3,811
643	-0,854	-1,222	-1,161	-1,176	-1,432	-2,284
653	-0,576	-0,873	-0,812	-0,812	-1,095	-1,668
663	-0,347	-0,694	-0,347	-0,530	-0,776	-1,275
673	-0,142	-0,427	-0,031	-0,288	-0,524	-0,982
683	0,076	-0,230	0,072	-0,050	-0,322	-0,713
693	0,195	-0,069	0,148	0,167	-0,122	-0,496
703	0,336	0,053	0,263	0,292	-0,019	-0,322
713	0,415	0,119	0,263	0,382	0,066	-0,277

На рис. 3.8 наведені графічні залежності енергії активації, а у табл. 3.7 наведено аналітичні результати графічного визначення енергії активації розроблених КМ.

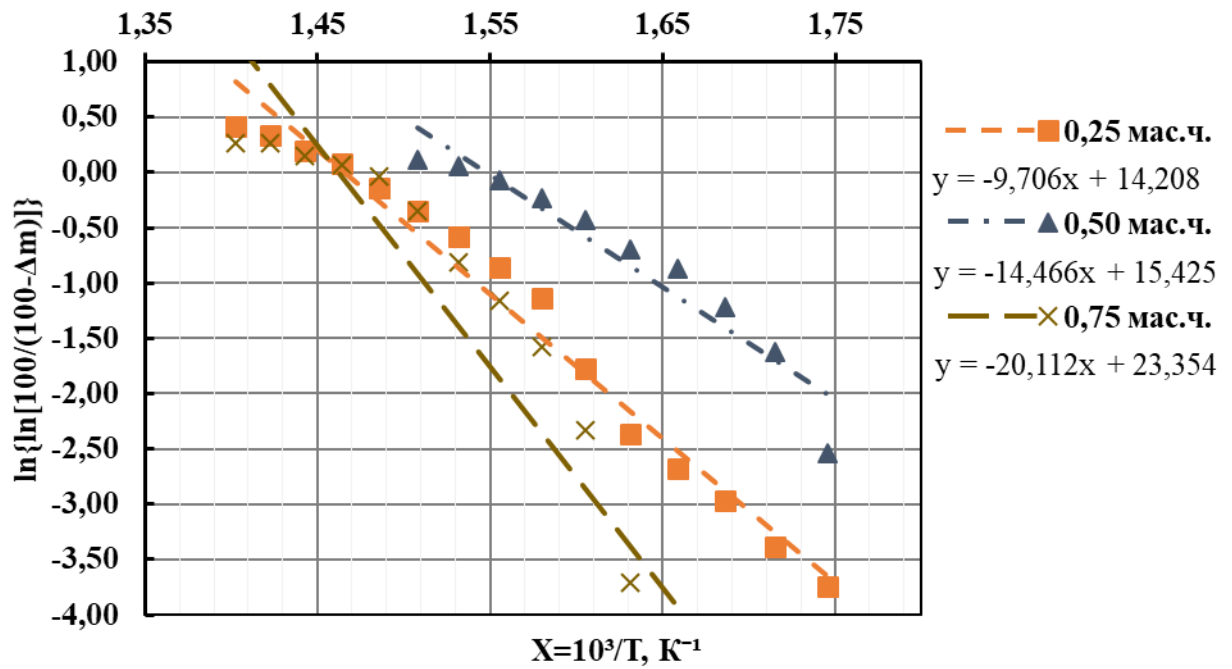
Таблиця 3.7

Розраховане значення енергії активації термічної деструкції композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження.

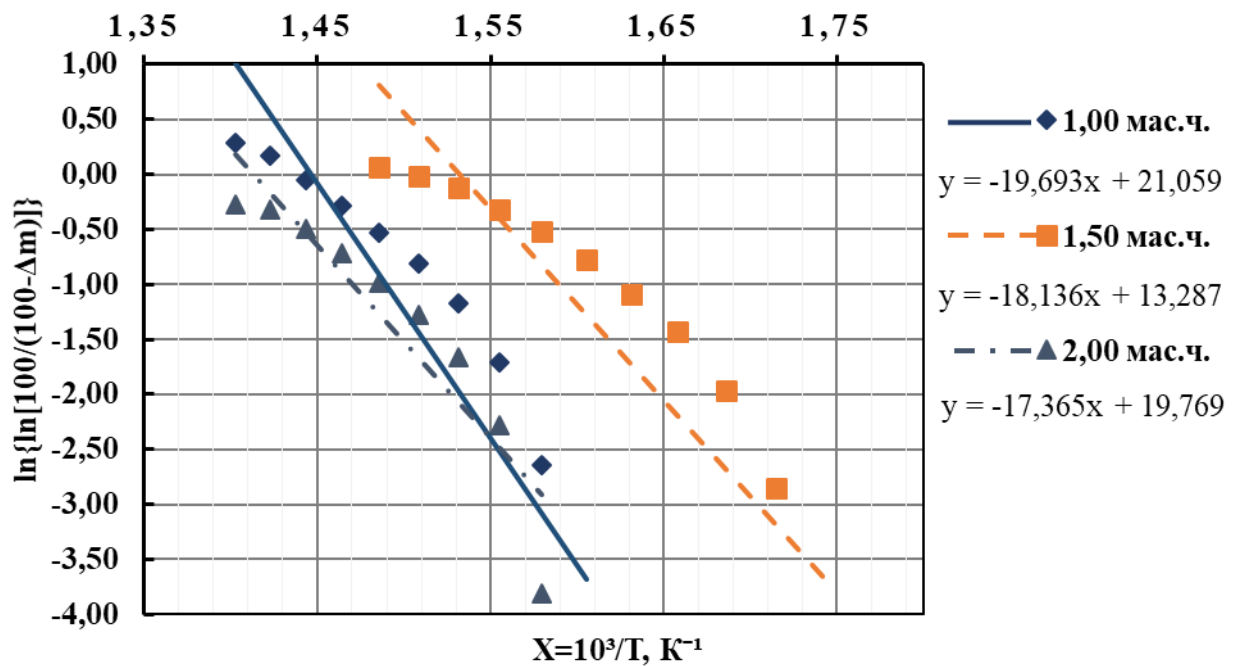
Вміст волокнистого наповнювача СДВБП, $q$ , % (мас.ч.)	$X_{поч}$	$X_{кін}$	$X_i$	$Y_{поч}$	$Y_{кін}$	$Y_i$	$tq(\varphi)$	Енергія активації $E_a$ , кДж/моль
0,25	1,745	1,403	0,342	0,591	-2,729	3,319	9,706	80,694
0,50	1,605	1,403	0,202	0,591	-7,790	2,922	14,464	120,254
0,75	1,658	1,403	0,255	-4,863	-9,992	5,129	20,112	167,211
1,00	1,631	1,403	0,228	-6,5703	-11,060	4,490	19,693	163,728
1,50	1,631	1,403	0,228	-12,158	-16,293	4,135	18,136	150,785
2,00	1,580	1,403	0,177	-4,5941	-7,6677	3,074	17,365	144,373

Отже, за методикою Бройдо виконано розрахунок значень енергії активації термічної деструкції композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження. Вважали, що збільшення енергії активації свідчить про зменшення швидкості процесу термічної деструкції КМ.

Експериментально доведено, що для термічного розкладання розробленого композиту, наповненого СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч., необхідна найбільша енергія активації ( $E_a = 167,2$  кДж/моль) серед досліджуваних матеріалів (табл. 3.7). Це вказує на термічну стійкість зв'язків, обумовлену обмеженням сегментарної рухливості структурних елементів полімеру при впливі підвищеної температури.



а)



б)

Рис. 3.8. Графічна залежність швидкості деструкції полімерних матеріалів, наповнених СДВБП від оберненої температури.

Водночас, слід зазначити про кореляційний зв'язок проведених математичних розрахунків з отриманими результатами дослідження (методом ТГА-аналізу) впливу суміші дискретних волокон на процес

термічної деструкції. Це свідчить про достовірність отриманих результатів і підтвердження наведених положень.

### **3.4.3 Диференціально-термічний (ДТА) аналіз композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон**

На основі попередніх результатів дослідження [44] встановлено, що значущим при експлуатації полімерних матеріалів (в умовах впливу підвищених температур) є структурні процеси, які відбуваються до моменту  $T_0$ , тобто, до температури початку втрати маси. Тому, аналізували ДТА-криву (рис. 3.6, крива 2) у діапазоні температур  $\Delta T = 303,0 \dots 605,0$  К. Встановлено, що температурний інтервал початкової температури екзоефектів для КМ, наповнених СДВБП становить  $T_n = 472,2 \dots 475,5$  К, що на  $\Delta T_n = 12 \dots 15$  К більше за ненаповнену епоксидну матрицю [44]. Тобто показано, що початок структурних процесів – рухливість і деформація макромолекул і сегментів полімеру починається в однаковому діапазоні температур (табл.3.8). При цьому значення початкової температури екзоефектів КМ (визначеної за допомогою ДТА-кривої) не співпадають із значеннями початкової температури втрати маси  $T_0$  (ТГА-крива). Це дає можливість стверджувати про можливість експлуатації розроблених композитів, наповнених СДВБП (не залежно від вмісту) без зміни їх властивостей у діапазоні температур  $303,0 \dots 475,5$  К, позаяк спостерігали відсутність втрати маси. Додатково показано, що температурний діапазон, у якому виявлені максимальні значення екзотермічних ефектів для композитів, переважно характеризує часткову рухливість і деформацію сегментів полімеру (доведено методом ІЧ-спектрального аналізу). Тобто, суттєвих структурних процесів (руйнування зв'язків) не відбувається. При цьому максимальним значенням температури піку екзоефекту ( $545,5$  К) характеризується КМ, наповнений СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. Це свідчить про підвищений ступінь зшивання таких матеріалів, а, отже, підвищену стійкість фізико-хімічних зав'язків чинити опір впливу температури.



Таблиця 3.8.

Температурні інтервали екзоєфектів композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон згідно ДТА аналізу.

Вміст СДВБП, $q$ , мас.ч.	Температурні інтервали екзоєфектів				Максимальне значення піка екзоєфекту, $T_{max}$ , К
	$T_n$ , К	$T_k'$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	
0,25	472,7	652,7	180,0	1,23	542,6
0,50	472,2	641,5	169,3	1,22	528,7
0,75	475,5	669,4	193,9	2,10	545,5
1,00	472,6	666,2	193,6	2,09	542,2
1,50	472,9	656,8	183,9	2,05	543,2
2,00	462,8	665,7	202,9	2,02	543,0

Примітка:  $T_n$  – початок екзоєфекту;  $T_k'$  – кінець екзоєфекту;  $\Delta T_1$  – інтервал екзоєфекту;  $\Delta T_2$  – різниця температур еталону і досліджуваного матеріалу

Таким чином температурний діапазон експлуатації композитів, наповнених СДВБП за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. може бути збільшений. Тобто, такі матеріали можливо експлуатувати до  $\Delta T = 545,5$  К. Стосовно кінцевої температури екзоєфекту ( $T_k'$ , К). Хоча за таких температур використання полімерних матеріалів є обмежене, позаяк переважно спостерігається [44] руйнування -NH-, -CH- груп, первинних аміногруп -NH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, але максимальною кінцевою температурою екзоєфекту –  $T_k' = 669,4$  К характеризується КМ, наповнений СДВБП у кількості  $q = 0,75$  мас.ч.

Отже, методом диференціально-термічного (ДТА) аналізу встановлено значення початкової температури і максимального значення екзоєфекту, що дозволило обґрунтувати можливість використання розроблених композитних матеріалів до критичних температур експлуатації деталей транспорту, тобто до температури  $T = 545,5$  К.

### 3.5. Висновки

На основі наведених комплексних результатів дослідження можна констатувати, що використання суміші дискретних волокон органічного походження є досить ефективним, позаяк спостерігали поліпшення адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитних матеріалів за умови введення оптимального вмісту волокнистої добавки.

3.5.1. Експериментально доведено, що використання волокнистого наповнювача ( $q = 0,25$  мас.ч.), що містить у своєму складі 52 % бавовни і 48 % поліестеру дозволяє підвищити показники адгезійних характеристик полімерів. Зокрема, спостерігали зміну характеру відриву (когезійний) плівки полімеру та суттєве зменшення залишкових напружень – 1,5 МПа, що свідчить про міцний адгезійний зв'язок із металевою основою ( $\sigma_a = 42,5$  МПа).

3.5.2. Використання волокнистого наповнювача ( $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч.), що містить у своєму складі 52 % бавовни і 48 % поліестеру дозволяє підвищити показники фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних матеріалів. Зокрема, отримано наступні властивості розроблених епоксидних композитів: ударна в'язкість –  $W = 12,7 \dots 13,2$  кДж/м<sup>2</sup>; руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{32} = 56,0 \dots 62,0$  МПа, модуль пружності при згині –  $E = 3,15 \dots 3,30$  ГПа. Підвищення механічної міцності пов'язано із термодинамічною впорядкованістю структури розроблених матеріалів.

3.5.3. Використання волокнистого наповнювача ( $q = 0,75$  мас.ч.), що містить у своєму складі 52 % бавовни і 48 % поліестеру дозволяє підвищити теплофізичні властивості епоксикомпозитних матеріалів, зокрема: теплостійкість за Мартенсом – 347 К, температура склування – 332,5 К, ТКЛР –  $1,6 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> у температурному діапазоні 303...323 К.

3.5.4. Методом термогравіметричного аналізу визначено зміну маси розроблених полімер композитних матеріалів при нагріванні, що дозволило оцінити вплив суміші дискретних волокон на здатність інгібувати термічну

деструкцію. Доведено, що найбільшою початковою температурою втрати маси  $T_0 = 624,0$  К характеризуються полімери, що містять волокнистий наповнювач за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. Оптимальний вміст ( $q = 0,75$  мас.ч.) суміші дискретних волокон з однієї сторони – забезпечує структурну впорядкованість композитного матеріалу, з іншої – обмежує рухливість і деформування кінетичних елементів композиту. Це у свою чергу, забезпечує сприймання волокнистою складовою теплової енергії і перерозподілу її в об'ємі композиту, що забезпечує зміщення початкової температури втрати маси на  $\Delta T_0 = 36,1$  К (відносно епоксидної матриці) в область високих температур. Додатковим підтвердженням наведених положень є отримані значення відносної втрати маси. Встановлено, що при нагріванні у діапазоні температур  $\Delta T = 624,0 \dots 754,5$  К композити, наповнені сумішшю дискретних волокон за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч. характеризуються найменшим значенням відносної втрати маси –  $\varepsilon_m = 65,7$  %.

3.5.5. На основі графічного відображення прямої і тангенсу кута нахилу  $\varphi$  логарифмічної залежності від температури, визначено енергію активації розроблених полімерних матеріалів, що містять у своєму складі волокнистий наповнювач. Доведено, що максимальним значенням надлишку теплової енергії, необхідної для руйнування хімічних зв'язків в умовах впливу температури характеризуються композити, наповнені сумішшю дискретних волокон за вмісту  $q = 0,75$  мас.ч., позаяк енергія активації є найбільшою серед досліджуваних композитів і становить –  $E_a = 167,2$  кДж/моль. Отримані результати енергії активації узгоджуються із результатами дослідження ТГА-аналізу і додатково підтверджують припущення про міцність фізико-хімічних зв'язків, а, отже і термічну стійкість.

3.5.6. На основі комплексних досліджень з використанням методу диференціально-термічного, термогравіметричного аналізу та результатів математичних розрахунків за методом Бройдо, доведено, що температура експлуатації розроблених композитів не повинна перевищувати  $T = 545,5$  К.

## РОЗДІЛ 4

### ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАСОБІВ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ ЗА РАХУНОК ЗАСТОСУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК

За рахунок поліпшених властивостей реактопластичні полімери використовують як клейові матеріали та різнофункціональні вироби у багатьох галузях промисловості. За показниками корозійної стійкості реактопластичні полімери на декілька порядків переважають метали і сплави, тому, актуальним є їх використання як захисних покриттів. При цьому одним із надійних способів поліпшення характеристик та забезпечення тривалого часу експлуатації металоконструкцій транспортної техніки є використання епоксидних захисних покриттів, наповнених нанорозмірними добавками.

#### 4.1 Вплив нанодисперсного конденсованого вуглецю на властивості і структуру епоксидних композитів

Для забезпечення стійкості і міцності з'єднання між епоксидним покриттям і поверхнею субстрату (поверхні теплообмінних апаратів, трубопроводи та ін.) під час експлуатації, та забезпечення стійкості до руйнування чи відклеювання при зсувних навантаженнях досліджували адгезійну міцність при зсуві ( $\tau$ ) залежно від вмісту нанонаповнювача.

Встановлено (рис. 4.1), що адгезійна міцність при зсуві епоксидної матриці становить  $\tau = 9,0$  МПа, при цьому значення залишкових напружень –  $\sigma_3 = 1,4$  МПа. Аналіз поверхні ненаповненої матриці при зсуві, дозволяє констатувати про адгезійне відшарування (рис. 4.2, а). Це пов'язано із недостатньою взаємодією активних груп полімеру з металевим субстратом. Введення у епоксидний зв'язувач нанодисперсного конденсованого вуглецю у кількості 0,010 мас.ч. суттєво не впливає на адгезійну міцність, адже її значення становить 9,2 МПа (рис. 4.1).

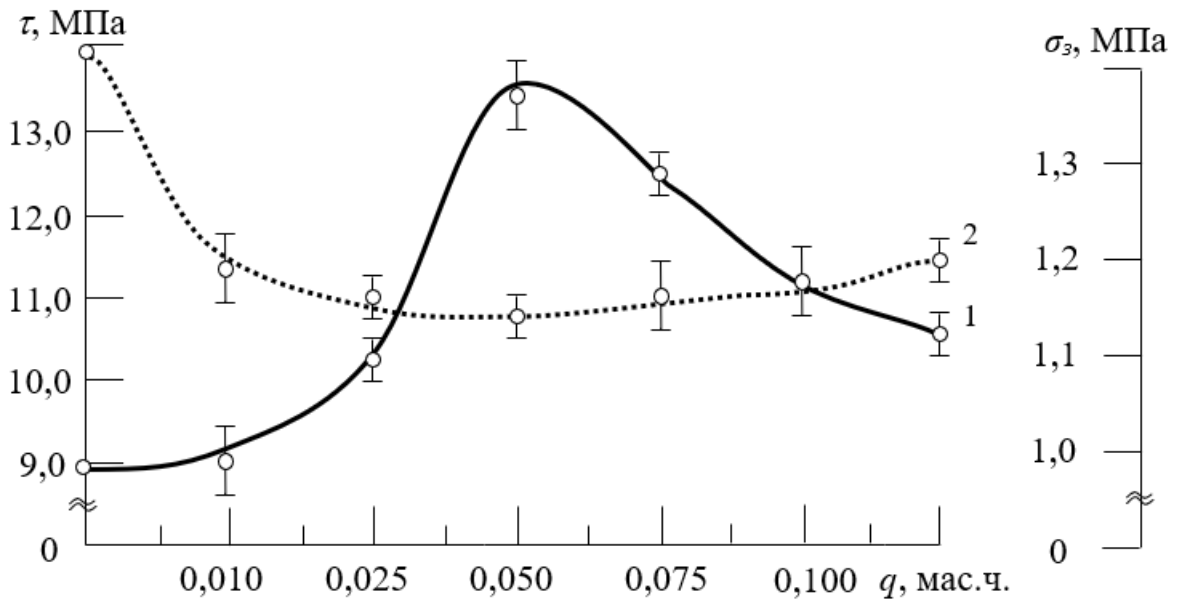


Рис. 4.1. Властивості композитів, наповнених нанодисперним конденсованим вуглецем: 1 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ ); 2 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ )

При цьому спостерігали подібний (до ненаповненої матриці) характер руйнування адгезійного з'єднання (рис. 4.2, б), однак з присутністю когезійного руйнування поблизу країв субстрату. Збільшення вмісту нанодобавки до 0,025 мас.ч. дозволяє підвищити значення адгезійної міцності при зсуві на  $\Delta\tau = 1,3$  МПа та одночасного зменшення значення залишкових напружень на 0,24 МПа. Візуальний аналіз поверхні руйнування таких адгезивів дозволяє стверджувати про перехідний характер. Тобто, на відміну від попередніх адгезивів (рис. 4.2, а, б), спостерігали змішаний характер руйнування (рис. 4.2, в), що пов'язано із зміною конформаційного набору макромолекул у зшитій полімерній системі.

Максимальне значення адгезійної міцності при зсуві, яке становить 13,7 МПа, спостерігали при введенні нанопоповнювача у кількості 0,050 мас.ч. (рис. 4.1). Відповідно, такі матеріали характеризуються мінімальним значенням залишкових напружень – 1,12 МПа. За рахунок утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між

наночастками та зв'язувачем і між зв'язувачем та субстратом, спостерігали когезійний характер руйнування адгезиву (рис. 4.2, г).

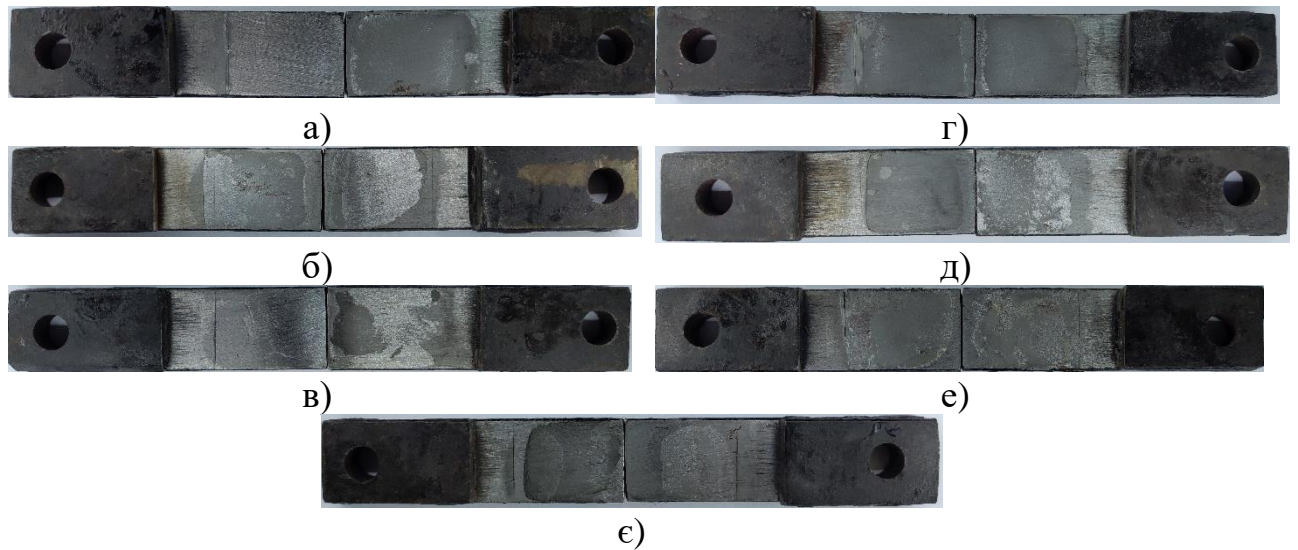


Рис. 4.2. Загальний вигляд поверхні зразків покритих епоксидним адгезивом із різним вмістом нанодисперного конденсованого вуглецю після дії зсувних напружень,  $q$ , мас.ч.: а) матриця; б) 0,010; в) 0,025; г) 0,050; д) 0,075; е) 0,100; є) 0,125

Подальше введення нанодобавки (0,075...0,125) призводить до зменшення адгезійної міцності (10,8...12,5 МПа) і монотонного збільшення значення залишкових напружень (1,16...1,22 МПа). При цьому характер руйнування таких полімерів є змішаним – адгезійно-когезійним (рис. 4.2, д-є), що пов'язано із агломеруванням наповнювача у епоксидному зв'язувачі. Відповідно, перебіг таких процесів при полімеризації адгезиву призводить до зниження показників адгезійної міцності при зсуві.

Додатково проводили дослідження впливу нанодисперного конденсованого вуглецю на ударну в'язкість композитів. Встановлено, що ударна в'язкість епоксидної матриці становить – 7,0 кДж/м<sup>2</sup> (рис. 4.3). Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу епоксидної матриці (рис. 4.4, а), що дозволило виявити осередки з крихкими ділянками та широкими лініями сколу, внаслідок значних залишкових напружень (рис. 4.1, крива 2).

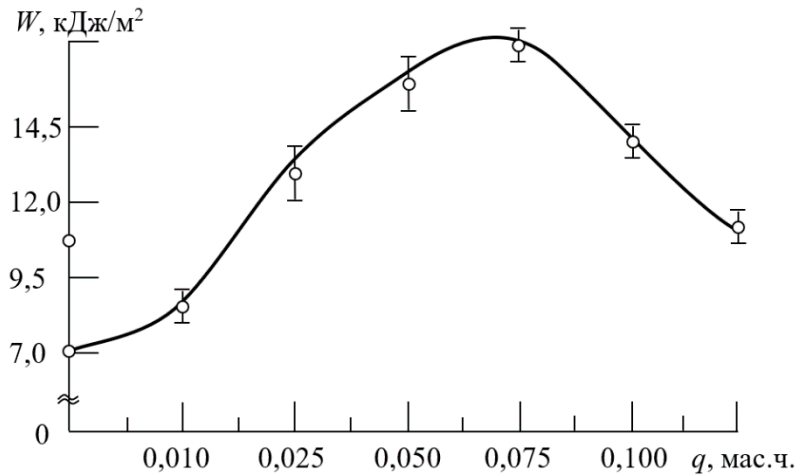


Рис. 4.3. Ударна в'язкість композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем

При аналізі характеру зламу композиту з вмістом наночастинок 0,010 мас.ч. суттєвих структурних змін не виявлено, окрім ущільнення блочних структуроутворень. Спостерігали крихкі осередки, які подібні до епоксидної матриці. Значення ударної в'язкості таких композитів є більшим на 1,2  $\text{kJ/m}^2$ , порівняно з епоксидною матрицею.

Введення нанонаповнювача у кількості 0,025...0,075 мас.ч. забезпечує значне підвищення ударної в'язкості до 12,8...17,0  $\text{kJ/m}^2$ , що пов'язано із зменшенням крихких ділянок в об'ємі композиту (рис. 4.4, в, г). У такому випадку спостерігали гомогенний характер поверхні руйнування, що у першу чергу пов'язано із рівномірним розподілом наночастинок у об'ємі полімеру. Це вказує на значну енергію, затрачену при ударі копра, а, отже, високий ступінь зшивання нанокомпозиту, що узгоджується із результатами ударної в'язкості (табл. 4.3).

Введення НКВ понад 0,100 мас.ч. призводить до зменшення значення ударної в'язкості (10,5  $\text{kJ/m}^2$ ). Поверхня руйнування таких КМ є гетерогенною, що обумовлено значною крихкістю при руйнуванні таких матеріалів (рис. 4.4, д). Це вказує на присутність агломератів у структурі полімеру, що є осередками концентраторів напружень, які при впливі

навантаження ударного характеру створюють умови до різнонаправленого поширення тріщин, що і зумовлює утворення крихкості при руйнуванні.

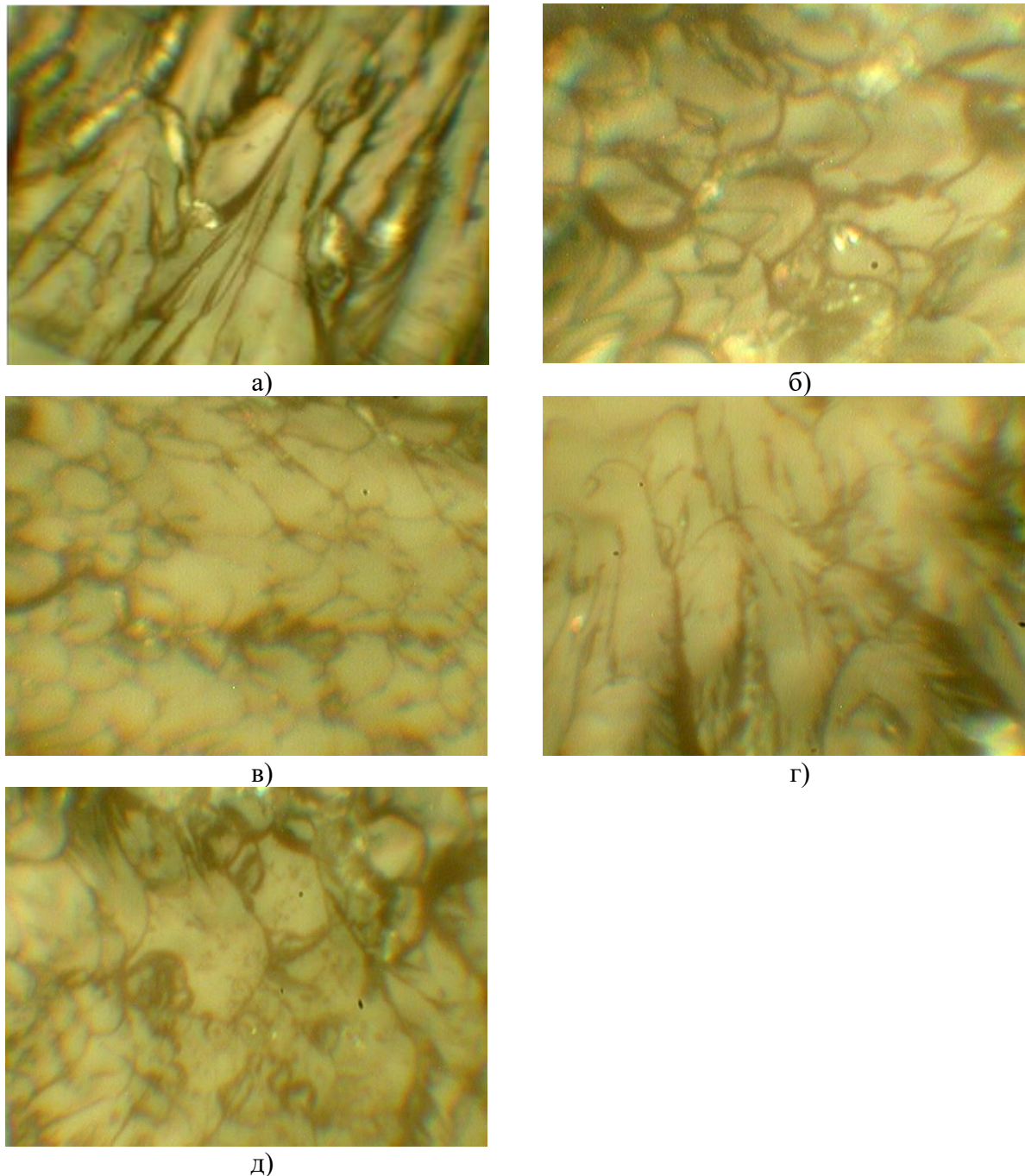


Рис. 4.4. Мікрофотографії зламу епоксидних композитів із різним вмістом нанодисперного конденсованого вуглецю,  $q$ , мас.ч.: а) епоксидна матриця; б) 0,010; в) 0,050; г) 0,075; д) 0,100

У процесі відновлення деталей транспортної техніки, що функціонують при різних температурах, важливим є аналіз термічного коефіцієнта



лінійного розширення (ТКЛР). Зі збільшенням температури спостерігається зростання амплітуди коливань атомів і молекул, їх середнього зміщення від положення рівноваги. Перебіг таких фізичних процесів призводить до зміни розмірів епоксидних композитних матеріалів. Слід зазначити, що підвищення ТКЛР часто призводять до виникнення залишкових напружень, що ініціюють розтріскування та відшаровування покриттів при змінному температурному факторі. Таким чином, актуальним є вивчення температурної залежності композитів для аналізу температурних переходів в розроблених епоксикомпозитних матеріалах. Тому, на основі дилатометричних кривих (рис. 4.5, а, б) розраховували термічний коефіцієнт лінійного розширення.

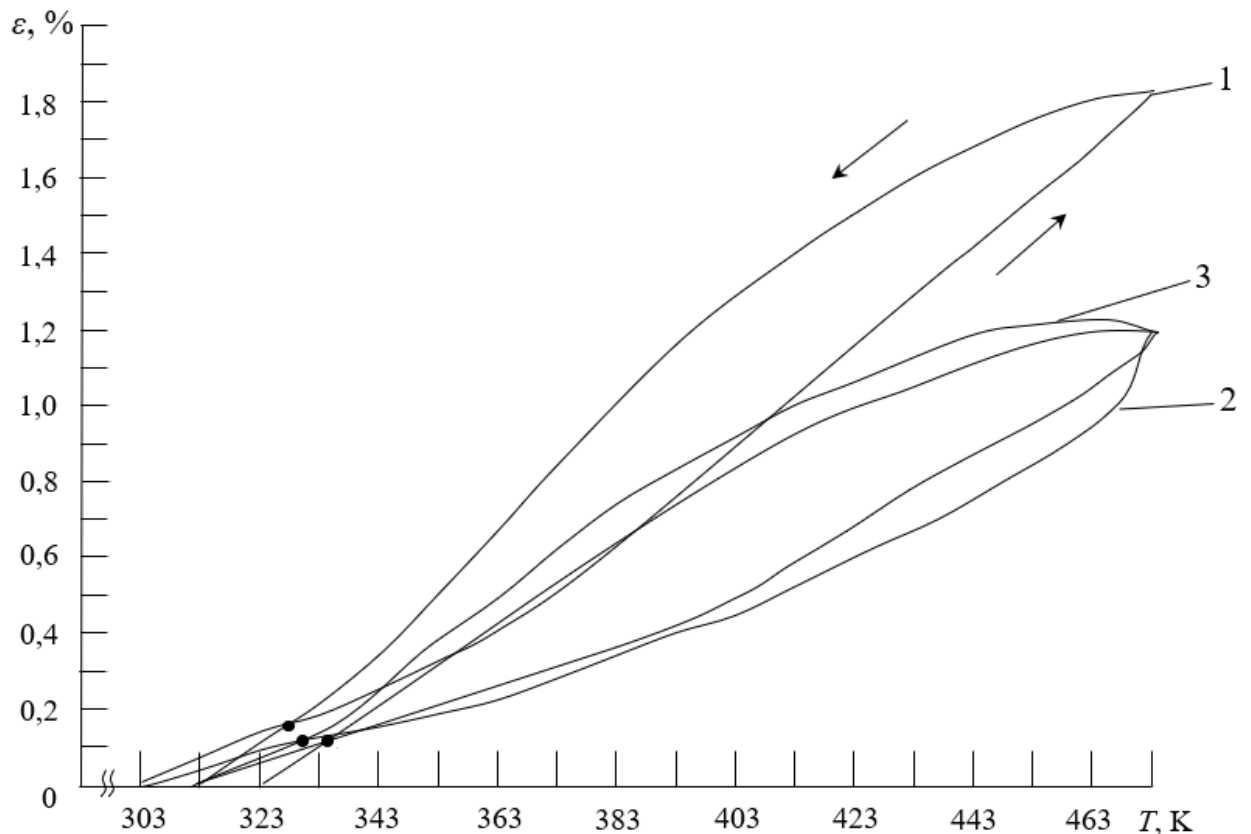


Рис. 4.5, а – Дилатометричні криві епоксидної матриці та КМ: 1 – матриця; 2 – 0,010; 3 – 0,025.

При цьому на основі перетину дилатометричних кривих попередньо визначали температуру склування розроблених матеріалів (табл. 4.1).

Загально відомо [1, 38, 58], що перебіг фізико-хімічних процесів при підвищенні температури пов'язаний із структурними змінами і залежить від міжмолекулярної взаємодії структурних елементів, що у свою чергу впливає на температуру склування. Встановлено, що найбільшою температурою склування  $T_c = 335,4...338,2$  К характеризуються КМ наповнені НКВ за вмісту  $0,025...0,075$  мас.ч. (табл. 4.1).

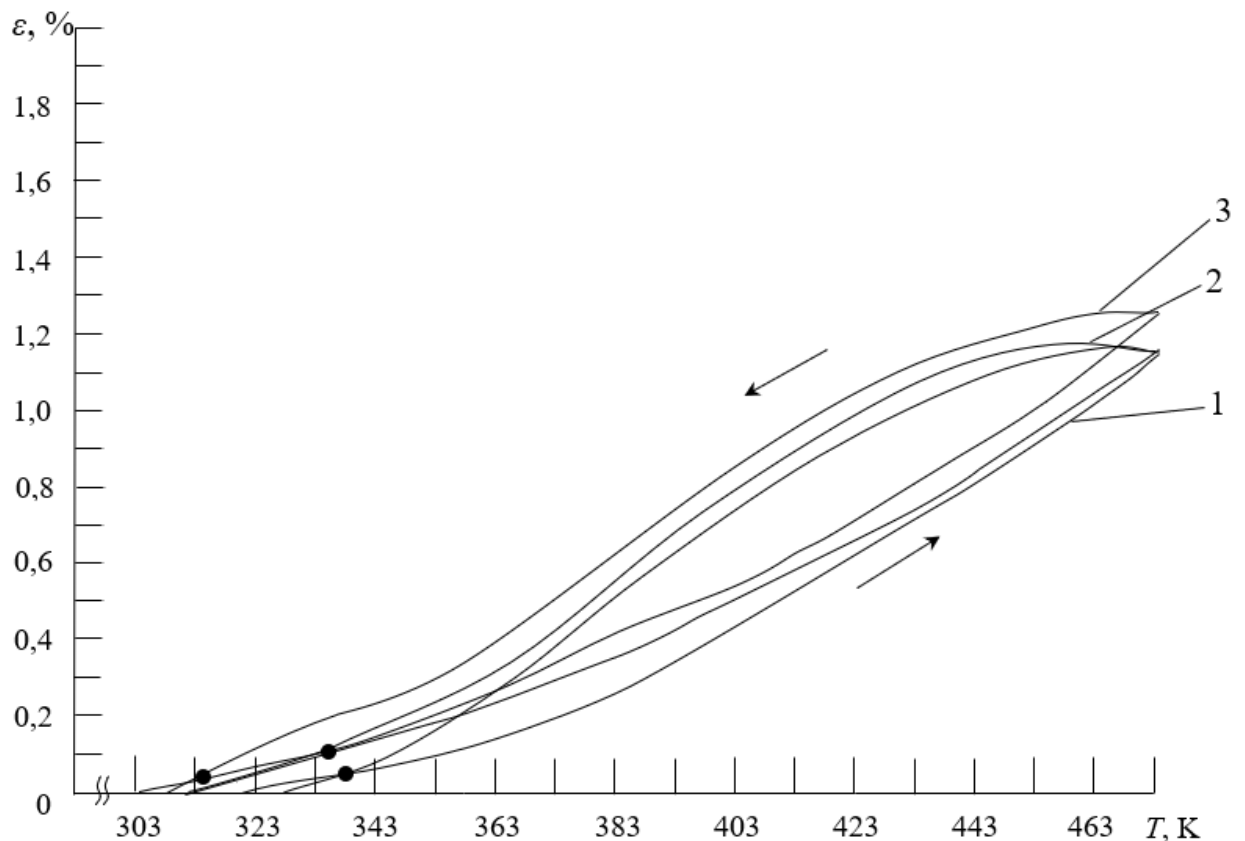


Рис. 4.5, б – Дилатометричні криві КМ: 1 – 0,050; 2 – 0,075; 3 – 0,100.

Припускали, що оптимальний вміст наночастинок сприяє зменшенню ступеня деформування структурних елементів через взаємодію компонентів полімеру на міжфазовому рівні. Це призводить до підвищення потенційного бар'єру для обертання структурних елементів і, в результаті, збільшення температури склування. Введення нанонаповнювача у кількості  $0,100$  мас.ч. призводить до зниження температури склування на  $17$  К. Вважали, що подібні процеси пов'язані з морфологічними особливостями структури композиту, що виникають внаслідок агломерації наночастинок (див. рис. 4.4, д).

Аналіз отриманих значень термічного коефіцієнту лінійного розширення у різних температурних діапазонах (табл. 4.1) дозволив виявити криволінійну залежність від вмісту нанонаповнювача. Це пов'язано із релаксаційними процесами, які відбуваються при температурних переходах, що відповідає: склоподібному стану ( $\Delta T = 303 \dots 323$  К); пружньо-еластичному ( $\Delta T = 303 \dots 373$  К), пружньо-в'язкому ( $\Delta T = 303 \dots 423$  К і  $\Delta T = 303 \dots 423$  К). Встановлено зменшення значення ТКЛР нанокompозиту у 1,1 рази, порівняно з епоксидною матрицею, при введенні НКВ за вмісту 0,010 мас.ч.

Таблиця 4.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення епоксикомпозитів за різних температурних діапазонах випробувань

№	Вміст НКВ, $q$ , мас.ч.	Температура склування, $T_c$ , К	Усадка, $\delta$ , %	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$ , К <sup>-1</sup>			
				Температурні діапазони дослідження, $\Delta T$ , К			
				303...323	303...373	303...423	303...473
1	Епоксидна матриця	327,0	0,31	6,30	6,80	9,90	$1,90 \times 10^{-4}$
2	0,010	331,3	0,30	5,65	6,25	8,53	$1,07 \times 10^{-4}$
3	0,025	335,4	0,27	5,60	6,18	8,47	$1,06 \times 10^{-4}$
4	0,050	338,2	0,15	5,52	6,01	8,22	$1,03 \times 10^{-4}$
5	0,075	336,1	0,16	5,66	6,31	8,62	$1,07 \times 10^{-4}$
6	0,100	314,2	0,29	5,78	6,45	8,77	$1,08 \times 10^{-4}$

Лінійне зменшення ТКЛР спостерігали при збільшенні добавки до 0,050 мас.ч., що пов'язано із обмеженням рухливості структурних елементів епоксидного композиту при нагріванні. При цьому найменше значення ТКЛР спостерігали для КМ наповненого НКВ за вмісту 0,050 мас.ч (табл. 4.1).

Подібну тенденцію зменшення значення ТКЛР спостерігали у всіх досліджуваних температурних діапазонах. Вважали, що у даному випадку відбувається релаксація пружних деформацій з частковим руйнування адгезійних зв'язків на межі поділу фаз «полімер-наночастка», зменшення внутрішніх напружень, а отже і зміни значень ТКЛР.

Додатково розраховано значення усадки розроблених нанокомпозитів, значення якої не перевищує  $\delta = 1\%$ .

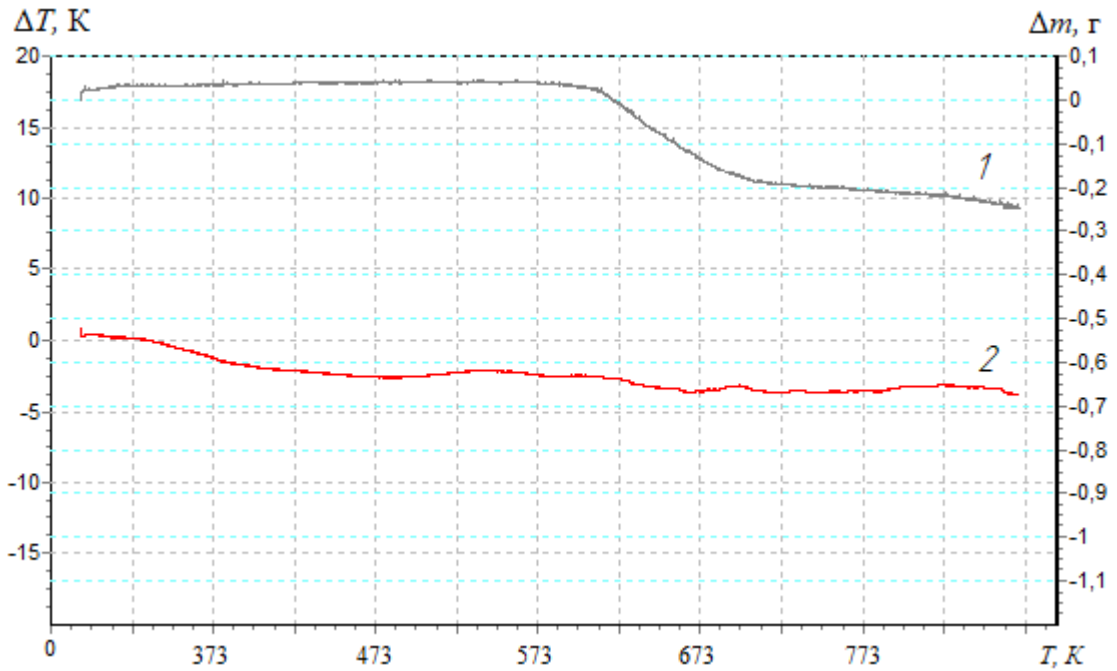
Таким чином, використання нанодисперсного конденсованого вуглецю при формуванні нанокомпозитів і адгезивів на їх основі дає можливість спрямовано регулювати їх властивостями.

#### **4.2 Дослідження перебігу фізико-хімічних процесів при нагріванні у нанокомпозитних матеріалах**

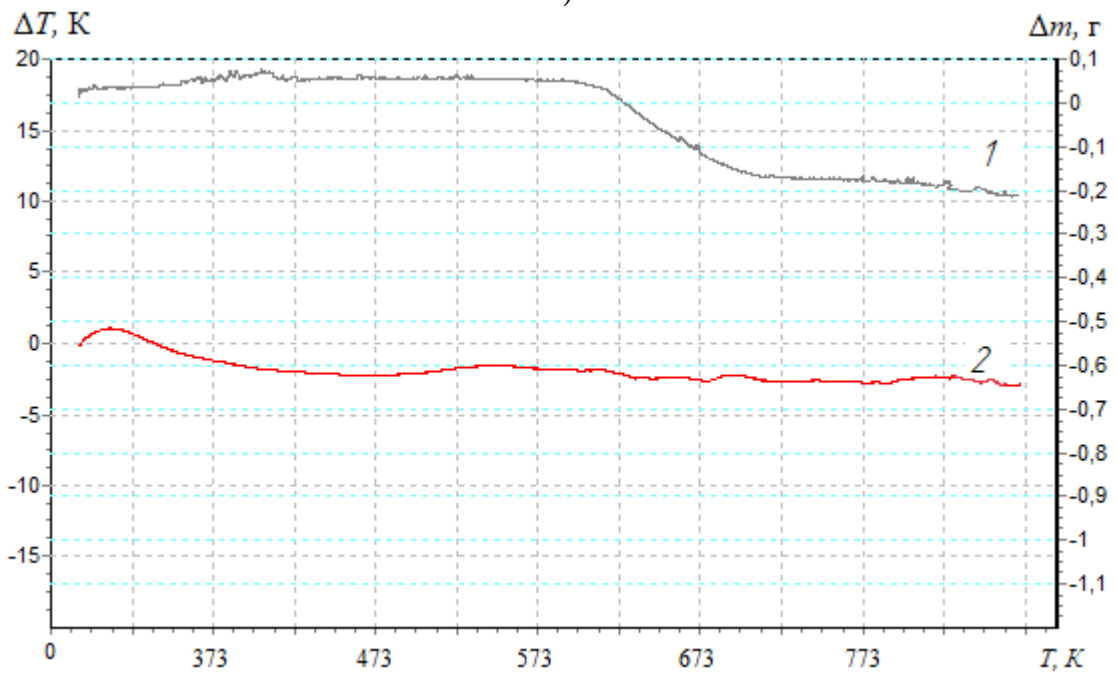
Термічна стійкість полімерних матеріалів є важливою характеристикою, яка дозволяє їх використовувати у різних температурних діапазонах. При цьому, термічний аналіз є одним із методів визначення теплофізичних властивостей полімерних матеріалів та дослідження їх температурних переходів. Високодеформований стан кристалічної решітки (гексогональна) нанодисперсного конденсованого вуглецю є термічно стабільним, що створює інтерес до розробки термостабільних епоксидних композитів.

Аналіз ТГА-кривих дозволив встановити відсутність втрати маси для розроблених нанокомпозитних матеріалів у температурному діапазоні  $\Delta T = 303 \dots 624,9 \text{ K}$  (рис. 4.6, крива 1, табл. 4.2). Тоді, як початок деструктивних процесів ненаповненої полімерної матриці відбуваються при  $T_n = 587 \text{ K}$  [107]. При цьому зміна вмісту нанодисперсного конденсованого вуглецю у епоксидному зв'язувачі (в межах  $q = 0,025 \dots 0,100 \text{ мас.ч.}$ ), дозволяє змістити початкову температуру втрати маси на  $37 \dots 47,9 \text{ K}$  в область високих температур.

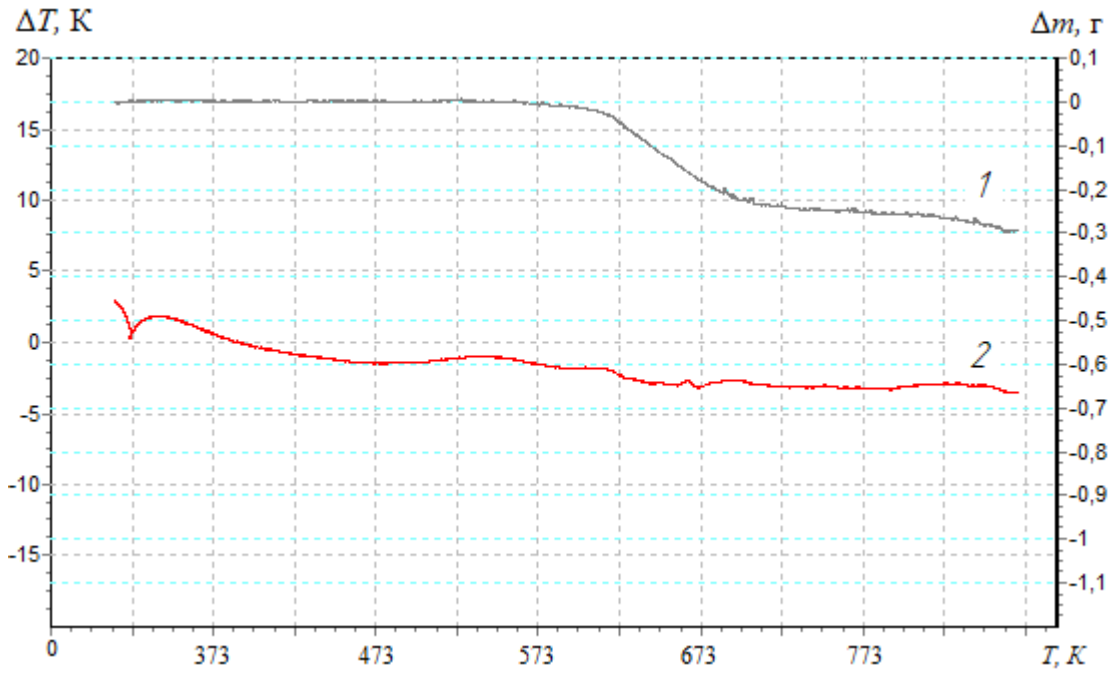
Найвищою температурою початку деструкції, серед наведених нанокompatитів, відзначаються полімери, які містять нанодисперсний конденсований вуглець у кількості  $q = 0,050$  мас.ч. (див. табл. 4.2). Це свідчить про можливе уповільнення реакцій термоокислювальної деструкції через обмеження рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга.



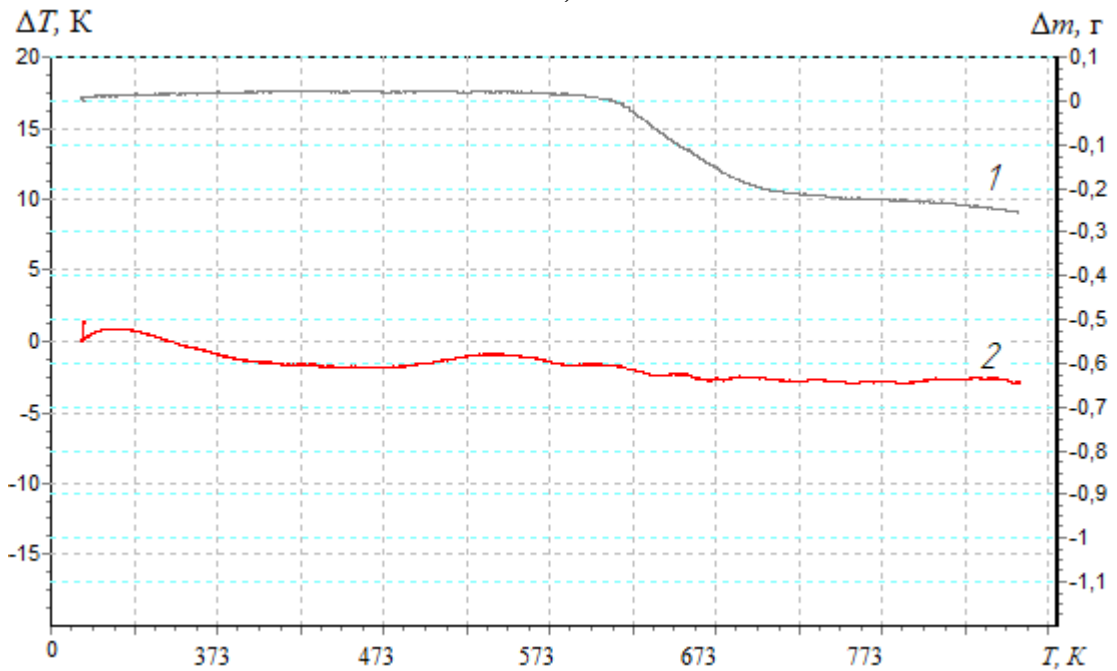
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.6. Результати термогравіметричного (1) і диференційно-термічного (2) аналізу композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем: а) 0,025 мас.ч.; б) 0,050 мас.ч.; в) 0,075 мас.ч.; г) 0,100 мас.ч.

Завершення деструктивних процесів у розроблених композитів фіксували в діапазоні температур 712,4...718,7 К. При цьому, різниця у

відносній втраті маси не наповненої матриці ( $\varepsilon_m = 80,7\%$ ) і наповнених композитів ( $\varepsilon_m = 63,3 \dots 70,0\%$ ), свідчить про присутність нанодобавки, яка зазнає термічних перетворень при впливі більшої температури.

Таблиця 4.2

Термостійкість композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем

Вміст нанодисперсного конденсованого вуглецю, $q$ , мас.ч.	$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_k$ , К	$\varepsilon_m$ , %
0,025	618,0	619,8	633,3	646,6	714,0	63,3
0,050	624,9	628,5	634,6	648,1	718,7	60,3
0,075	556,3	616,5	629,2	641,7	714,0	69,3
0,100	610,0	620,3	630,9	642,8	712,4	70,0

Примітка:  $T_0$  – температура початку деструкції;  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  – втрата маси полімеру (5 %, 10 %, 20 %);  $T_k$  – температура при якій відбувається завершення деструкції полімеру;  $\varepsilon_m$  – відносна втрата маси.

Для оцінки ступеня зшивання композитних матеріалів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем розраховували енергію активації термічної деструкції за методом Бройдо [100]. Для математичного розрахунку енергії активації використовували ТГА- криві (рис. 4.6, крива 1), які аналізували в інтервалі температур  $\Delta T = 573 \dots 713$  К (рис. 4.7), що відповідає втраті маси полімерів  $T_{5 \dots 90\%}$ , К. Попередньо, визначали втрату маси матеріалів з інтервалом  $\Delta T = 10$  К (рис. 4.7) для композиту, наповненого НКВ за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. Аналогічно проводили дослідження для композитів, з різним вмістом нанонаповнювача, при цьому отримані значення заносили до табл. 4.3-4.5.

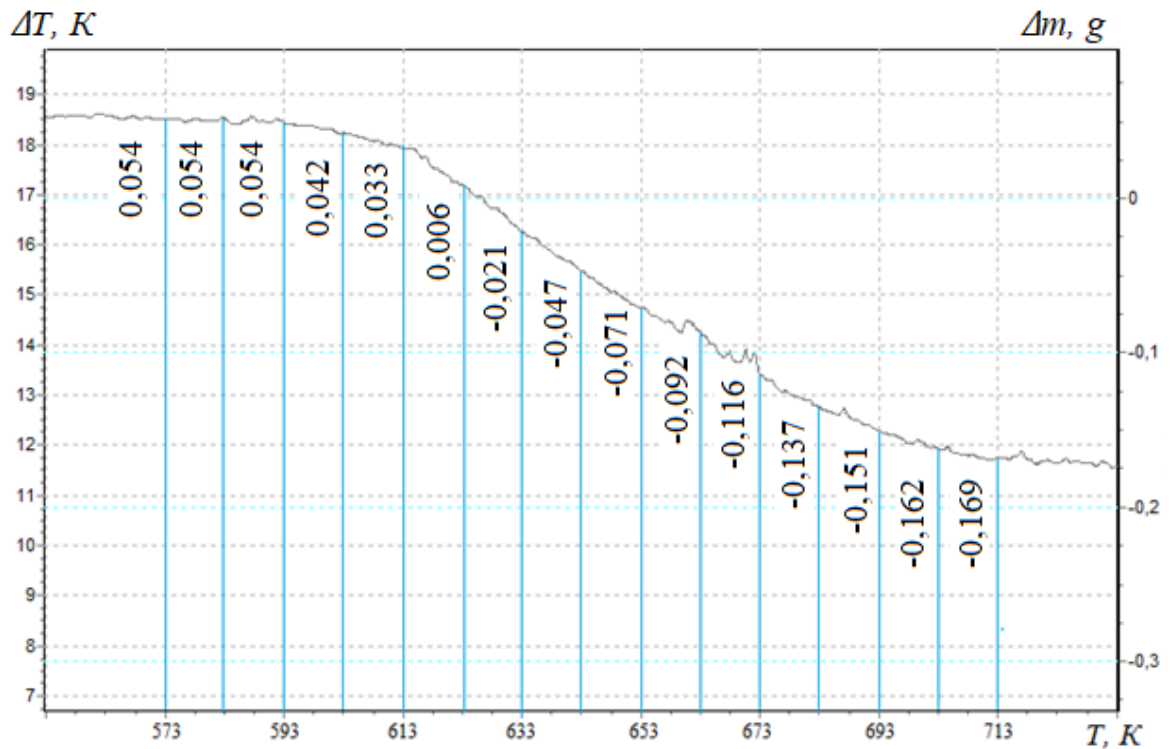


Рис. 4.7. Втрата маси композитного матеріалу, наповненого нанодисперсним конденсованим вуглецем (за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч.) в межах інтервалу температур 573...713 К.

Значення маси досліджуваного композитного матеріалу перераховували у відсотки із використанням формули 4.1.

$$(100 - \Delta m)\% = \left( 100 - \left( \frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (4.1)$$

Масу композитного матеріалу при початковій температурі, приймали за 100 %. У табл. 4.3 і 4.4 представлено параметри, які використовували для розрахунку енергії активації термічної деструкції композитів, наповнених НКВ.

Енергію активації термічної деструкції розроблених епоксикомпозитних матеріалів визначали математичним методом з використанням залежності (2.1) наведеної у другому розділі дисертаційної роботи. У таблиці 4.4.



представлено розрахунки значень подвійного логарифму зміни маси для досліджуваних зразків з різним вмістом нанодисперсного конденсованого вуглецю.

Таблиця 4.3

## Результати обробки ТГА-кривої.

T, K	Маса полімеру (100- $\Delta m$ ),%			
	Кількість нанодисперсного конденсованого вуглецю, $q$ , (мас.ч.)			
	0,025	0,050	0,075	0,100
573	-12,33	-18,62	2,07	-6,21
583	-12,33	-17,93	2,41	-4,83
593	-10,67	-17,24	3,10	-3,10
603	-9,00	-14,48	6,21	-1,72
613	-5,33	-11,38	10,00	1,38
623	2,67	-2,07	16,21	8,62
633	14,00	7,24	25,52	18,62
643	22,67	16,21	35,17	27,59
653	29,67	24,48	44,14	35,86
663	36,67	31,72	54,14	45,86
673	45,33	40,00	62,76	53,10
683	52,33	47,24	70,00	60,00
693	56,67	52,07	75,52	65,86
703	61,33	55,86	82,76	70,00
713	63,00	58,28	84,83	72,07

Попередньо визначивши втрату маси для композитів із нанодисперсним конденсованим вуглецем у визначеному діапазоні температур, було здійснено графічне відображення прямої, де  $E$  (енергія активації) визначали по тангенсу кута нахилу логарифмічної залежності  $\Delta m$

від оберненої температури  $T$ . Значення енергії активації деструкції знаходили за допомогою формули 2.1 (див. розділ 2).

Таблиця 4.4

Розрахункові значення логарифму зміни маси композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем за допомогою подвійного логарифму.

$T, K$	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$			
	Вміст нанодисперсного конденсованого вуглецю, $q$ , (мас.ч.)			
	0,025	0,050	0,075	0,100
573	–	–	-3,868	–
583	–	–	-3,712	–
593	–	–	-3,457	–
603	–	–	-2,748	–
613	–	–	-2,250	-4,277
623	-3,611	–	-1,733	-2,406
633	-1,892	-2,588	-1,222	-1,580
643	-1,359	-1,733	-0,836	-1,131
653	-1,044	-1,270	-0,541	-0,812
663	-0,784	-0,963	-0,249	-0,488
673	-0,504	-0,672	-0,012	-0,278
683	-0,300	-0,447	0,186	-0,087
693	-0,179	-0,307	0,342	0,072
703	-0,051	-0,201	0,564	0,186
713	-0,006	-0,135	0,634	0,243

На рис. 4.8 представлені графіки залежностей швидкості деструкції від оберненої температури, а в табл. 4.5 наведено аналітичні результати графічного визначення енергії активації розроблених матеріалів.

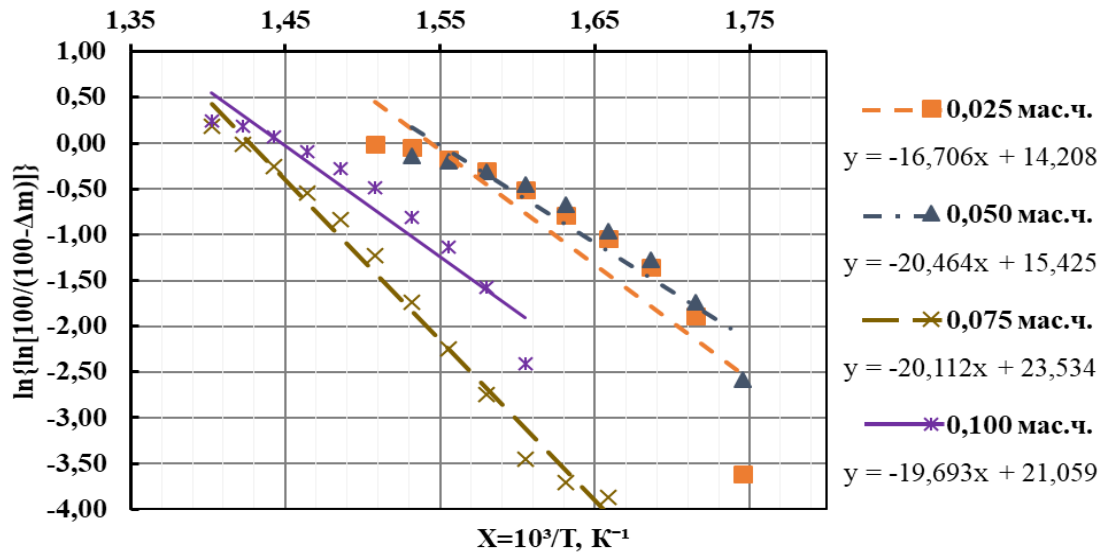


Рис. 4.8. Графічна залежність швидкості деструкції композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем від оберненої температури.

Таблиця 4.5

Розраховане значення енергії активації термічної деструкції композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем.

Вміст нанодисперсного конденсованого вуглецю, $q$ , % (мас.ч.)	$X_{поч}$	$X_{кін}$	$X_i$	$Y_{поч}$	$Y_{кін}$	$Y_i$	$tq(\varphi)$	Енергія активації $E_a$ , кДж/моль
0,025	1,605	1,403	0,202	-9,230	-12,605	3,375	16,706	138,8
0,050	1,580	1,403	0,177	-13,286	-16,908	3,622	20,464	170,1
0,075	1,745	1,403	0,342	-4,863	-11,741	6,878	20,112	167,2
0,100	1,631	1,403	0,228	-6,5703	-11,060	4,490	19,693	163,7

На підставі здійснених математичних обчислень встановлено, що полімерний матеріал, що містить у своєму складі нанопоповнювач за вмісту

$q = 0,050$  мас.ч. характеризується максимальним значенням теплової енергії (серед усіх досліджених матеріалів) –  $170,1$  кДж/моль, необхідної для руйнування хімічних зв'язків (табл. 4.5).

Для реєстрації теплових ефектів та визначення температури деструкції розроблених нанокомпозитів використовували диференціально-термічний (ДТА) аналіз (рис. 4.9). Встановлено, що максимальне значення початкової температури екзоефекту –  $T_n = 486,8$  К характерне для композитів наповнених частками НКВ за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. (табл. 4.6).

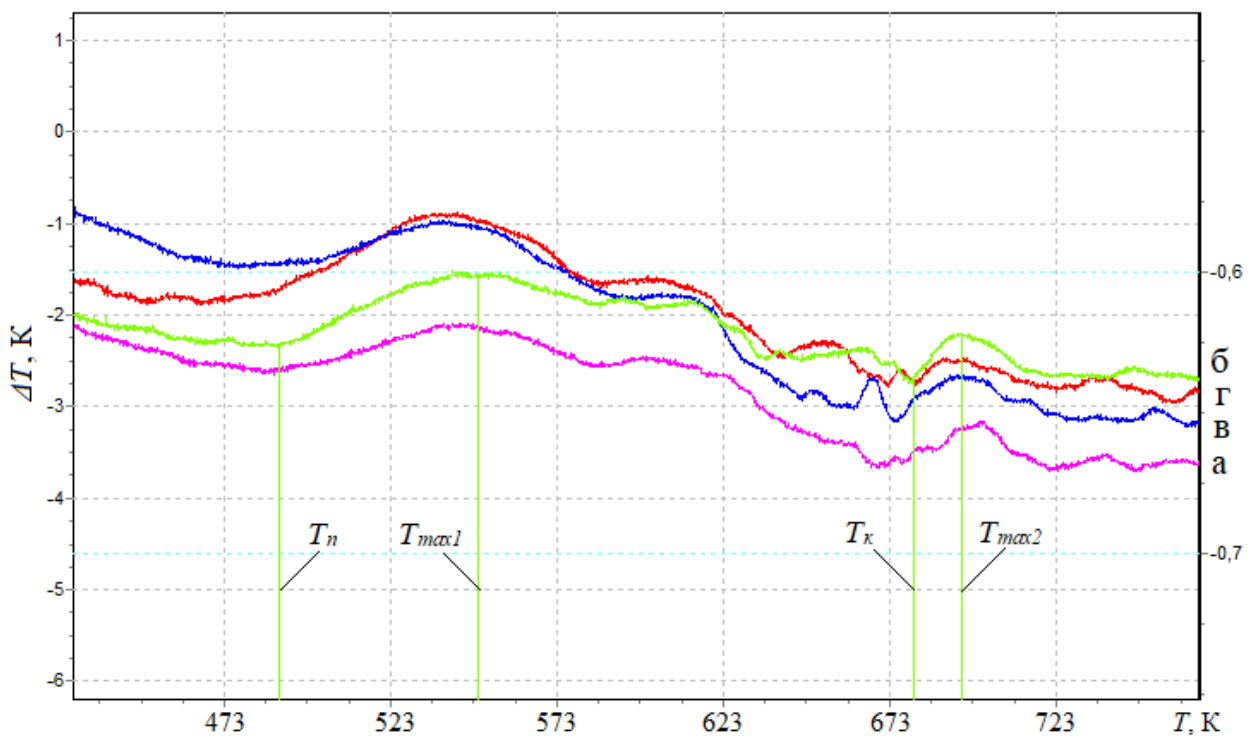


Рис. 4.9. Визначення теплових ефектів методом диференціально-термічного аналізу композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем: а)  $0,025$  мас.ч.; б)  $0,050$  мас.ч.; в)  $0,075$  мас.ч.; г)  $0,100$  мас.ч.

Припускали, що ініціація екзоефекту відбувається при початковій температурі, що відповідає початку термічного окислення композиту, оскільки втрат маси на ТГА-кривих не виявлено. При цьому існує ймовірність формування на поверхні полімеру карбонізованого шару

(внаслідок окислення при нагріванні полімеру), що виступає тепло-ізолюючим шаром, який обмежує доступ окислювача, тим самим пригнічує утворення вільних радикалів, які приймають участь у деструкції полімеру. При цьому аналізуючи ДТА- і ТГА- криві, спостерігали втрату маси полімеру, після максимального значення екзоефекту, що вказує про виділення газоподібних продуктів внаслідок підвищення температури та втрати тепло-ізолюючого карбонізованого шару.

На основі аналізу ДТА-кривих встановлено два піки з характерними максимумами для наповнених композитів (табл. 4.6). Вважали, що  $T_{max 1}$  – відповідає температурі, при якій відбувається руйнування зв'язків, при цьому процес окислення змінюється процесами дисоціації – хімічного та фізичного розкладання окисленого компонента.

Таблиця 4.6

Температурні інтервали екзоефектів композитів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем

Вміст нанодисперсного конденсованого вуглецю, $q$ , мас.ч.	Інтервали температур екзоефектів				Максимальне значення екзоефектів, $T_{max}$ , К	
	$T_n$ , К	$T_k'$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	Пик 1/	Пик 2/
					$T_{max1}$	$T_{max2}$
0,025	481,5	666,3	184,8	1,50	545,5	683
0,050	486,8	676,3	193,5	0,73	553,3	692
0,075	471,7	670,6	198,9	2,18	540,1	674
0,100	460,0	670,5	210,5	2,39	542,2	680

Примітка:  $T_n$  – початок екзоефекту;  $T_k'$  – кінець екзоефекту;  $\Delta T_1$  – інтервал екзоефекту;  $\Delta T_2$  – різниця температур еталону і досліджуваного матеріалу

Тоді як  $T_{max\ 2}$  – відповідає температурі, окислення нанодобавки, що за порядком величини співпадає із характеристиками наповнювача (температура окислення наноаповнювача становить – 583...723 К). Таким чином теплові ефекти  $T_{max\ 1}$  будуть більшими ніж  $T_{max\ 2}$  за абсолютною величиною і часовими параметрами перебігу термічної реакції. При цьому для кількісного аналізу і практичного застосування розроблених полімерних матеріалів найбільш інформативним є  $T_{max\ 1}$ , а, також, кінцева температура екзоэффекту ( $T_k'$ ), так як у даному діапазоні температур математичним методом визначали енергію активацію, що дає можливість оцінити ступінь зшивання полімеру.

Таким, чином спостерігали підвищення енергії активації з  $E_a = 138,8$  кДж/моль ( $q = 0,025$  мас.ч.) до  $E_a = 170,1$  кДж/моль ( $q = 0,050$  мас.ч.), що свідчить про підвищений ступінь зшивання полімеру, а, отже, і стійкість хімічних зв'язків до впливу температури. Тоді, як введення у полімер наноаповнювача за вмісту  $q = 0,075...0,100$  мас.ч. забезпечує зменшення значення енергії активації, причиною чого може бути агломерування добавки у об'ємі полімеру.

Для підтвердження наведених положень і уточнення допустимого діапазону температур, при якому можливо використовувати розроблені нанокompозити додатково проведено ІЧ-спектральний аналіз (рис. 4.10). Реєстрацію і аналіз ІЧ-спектрів проводили поетапно, у порядку зростання температури (рис. 4.9). Спершу отримано ІЧ-спектр композиту із оптимальним вмістом нанодисперсного конденсованого вуглецю ( $q = 0,050$  мас.ч.), який не піддавали впливу температури (рис. 4.10, спектр 1). Тобто, це ІЧ-спектр контрольного зразку (нанокompозиту) з яким порівнювали інші, що піддавали впливу температури. Надалі знімали ІЧ-спектр композиту наповненого НКВ за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. (рис. 4.10, спектр 2) при початковій температурі екзоэффекту  $T_n = 486,8$  К (рис. 4.9).

На основі аналізу ІЧ-спектру (рис. 4.10, спектр 2) встановлено зменшення відносної величини площі піку з  $S = 18,9\%$  до  $S = 16,1\%$  при хвильовому числі  $\nu = 559,36\text{ см}^{-1}$ . Це вказує на деформаційні коливання аліфатичного ланцюга  $-C-H-$  при зростанні температури. Додатково спостерігали зменшення відносної величини площі піків у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 829,39\dots 1246,02\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про рухливість і деформацію сегментів макромолекул епоксидного олігомеру ЕД-20 і  $C-C-$  зв'язків ароматичного кільця. Зменшення відносної величини площі піку з  $S = 14,4\%$  до  $S = 12,3\%$  при  $\nu = 1508,33\text{ см}^{-1}$  вказує на підвищену рухливість та деформацію амінних груп полімеру.

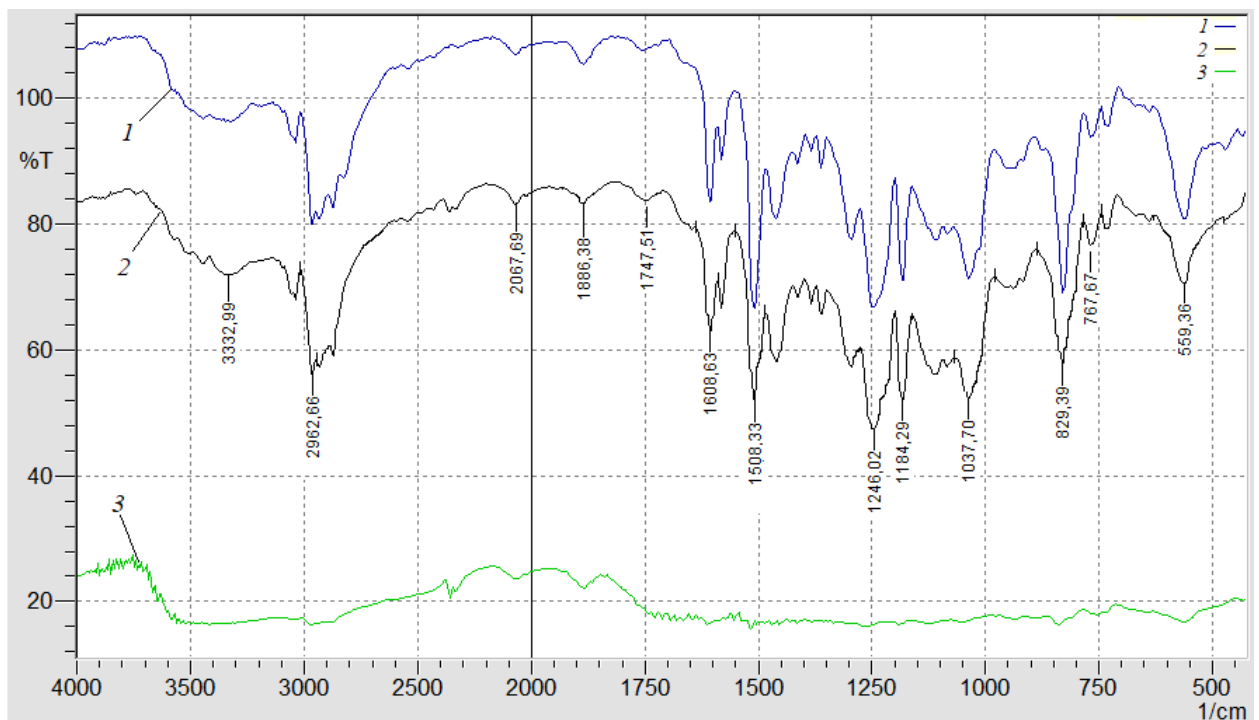


Рис. 4.10. ІЧ спектральний аналіз нанокompозиту за вмісту нанодисперсного конденсованого вуглецю  $q = 0,050$  мас.ч.: 1 – полімерний матеріал (спектр), який не піддавали впливу температури; 2 – полімерний матеріал (спектр) на початку екзо ефекту; 3 – полімерний матеріал (спектр) за максимального значення екзо ефекту.

Аналіз ІЧ-спектру у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 1608,63\dots 3332,99\text{ см}^{-1}$  дозволяє констатувати про відсутність суттєвих структурних змін у полімері.

Це свідчить про можливість використання розробленого нанокompозиту при вище зазначеній температурі. Надалі знімали ІЧ-спектр полімерного матеріалу, що містить нанонаповнювач у кількості – 0,050 мас.ч. (рис. 4.10, спектр 3) при максимальному значенні екзоэффекту, тобто при  $T_{max1} = 553,3 \text{ K}$  (рис. 4.9). Встановлено подальше зменшення відносної величини площі піку з  $S = 16,1 \%$  (рис. 4.10, спектр 3) до  $S = 2,1 \%$  (рис. 4.5, спектр 3) при хвильовому числі  $\nu = 559,36 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про руйнування аліфатичного ланцюга -C-H-. У діапазоні хвильових чисел  $\nu = 767,67...1747,51 \text{ cm}^{-1}$  спостерігали відсутність піків, що вказує на руйнування значної кількості епоксидних, амінних, C-C-, -C-H- груп. У діапазоні хвильових чисел  $\nu = 1886,38...3332,99 \text{ cm}^{-1}$  руйнування фізичних і хімічних зв'язків не виявлено, спостерігали лише зменшення відносної величини площі піків. Це вказує, про стійкість C=O, C-H, O-H груп полімеру до впливу вище зазначеної температури. Отже, зменшення відносної величини площі піків і відсутність їх у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 767,67...1747,51 \text{ cm}^{-1}$  (при  $T_{max1}$ ), підтверджує висунуте раніше припущення про рухливість та деформацію зв'язків, внаслідок перебігу процесу деструкції та подальшої дисоціації нанокompозиту.

ІЧ-спектральний аналіз при кінцевій температурі екзоэффекту ( $T_k'$ ) і температурі окислення нанодобавки ( $T_{max2}$ ) не наводили в роботі, позаяк використання розроблених матеріалів у даних діапазонах температур не є актуальним через руйнування значної кількості хімічних зв'язків.

### **4.3 Вплив нанодисперсного наповнювача рослинного походження на властивості полімерних матеріалів**

Попередньо, для визначення розміру часток наповнювача рослинного походження (НРП) використовували поляризаційний мікроскоп «ПОЛАМ Р-211». На основі отриманих результатів дослідження визначено розмір часток наповнювача (рис. 4.11), який становить – 400...600 нм.



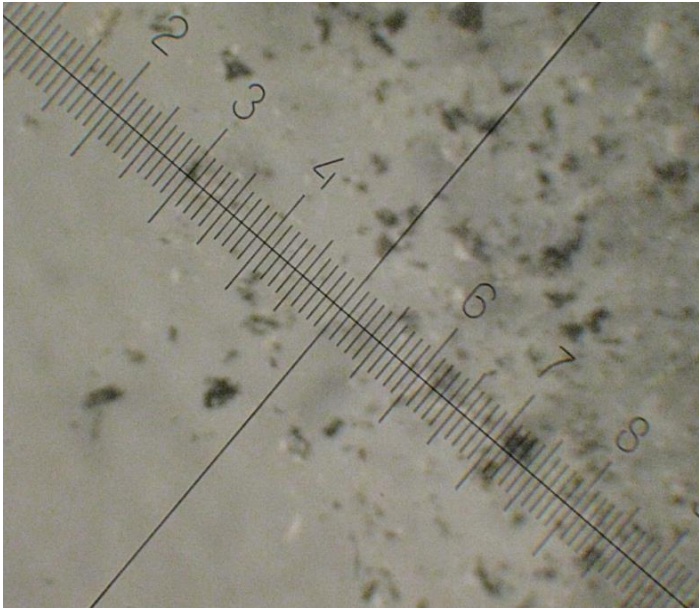


Рис. 4.11. Загальний вигляд часток НРП на поляризаційному мікроскопі «ПОЛАМ Р-211. Ціна поділки 0,5 мкм»

На основі аналізу розглянутих аспектів з'єднання та проведення ремонтних заходів (відновлення) трубопроводів, зокрема і полімерних, актуальним є розробка клеєних муфт, а також бандажних виробів із застосуванням епоксидних композицій. Для цього необхідне розроблення полімерних композицій з підвищеними показниками адгезійної міцності. Тому, надалі проводили дослідження впливу наповнювача рослинного походження (НРП) дисперсністю 400...600 нм на показники адгезійної міцності (адгезійна міцність при відриві, адгезійна міцність при зсуві, залишкові напруження). Показано, що введення часток НРП за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. суттєво не впливає на показники адгезійної міцності при відриві і зсуві (табл. 4.7), позаяк їх значення знаходиться на рівні не наповненої епоксидної матриці. Отримані значення залишкових напружень  $\sigma_3 = 1,19$  МПа (табл. 4.7) і змішаний характер відриву (рис. 4.12, а) дозволяють констатувати про незначну хімічну взаємодію адгезиву із субстратом. Тоді, як введення часток НРП за вмісту  $q = 0,075$  мас.ч. дозволяє підвищити адгезійну міцність при відриві до максимального значення – 33,6 МПа, а також підвищення адгезійної міцності при зсуві до –

$\tau = 10,9$  МПа. Однак, максимальне значення адгезійної міцності при зсуві спостерігали при введенні часток НРП за вмісту  $q = 0,100$  мас.ч.

Таблиця 4.7

## Адгезійні властивості композитів, наповнених НРП

Вміст НРП, $q$ , мас.ч.	Адгезійна міцність при відриві $\sigma_a$ , МПа	Адгезійна міцність при зсуві $\tau$ , МПа	Залишкові напруження $\sigma_3$ , МПа	Характер відриву адгезивів
0,050	24,6	8,8	1,19	адгезійно-когезійний
0,075	33,6	10,9	0,88	когезійний
0,100	27,6	11,2	0,80	когезійний
0,300	22,3	9,4	0,85	адгезійно-когезійний
0,500	23,5	8,0	0,96	адгезійний

Очевидно, що у даному випадку присутній різний механізм відриву, що пов'язано із різною величиною впливу на процес руйнування адгезійного з'єднання нормальних і дотичних напружень [108].

При цьому введення НРП за вмісту  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч. забезпечує монотонне зниження залишкових напружень (табл. 4.7), що дає можливість експлуатувати такі адгезиви без відшарування і розтріскування. Характер відриву таких адгезивів є когезійним (рис. 4.12, б, в), що свідчить про значну хімічну взаємодію полімеру до металевої основи. Подальше введення наповнювача ( $q = 0,300 \dots 0,500$  мас.ч.) забезпечує погіршення адгезійної міцності реактопластичного полімеру –  $\sigma_a = 22,3 \dots 23,5$  МПа,  $\tau = 8,0 \dots 9,4$  МПа. Зниження показників адгезійної міцності і підвищення значення залишкових напружень (табл. 4.7) може свідчити про збільшення в'язкості полімеру, а, отже, і можливість формування неоднорідних структур

в плівці адгезиву. Тому, спостерігали перехідний характер відриву, а саме перехід від адгезійно-когезійного (рис. 4.12, г) до адгезійного (рис. 4.12, д).



а)



г)



б)



д)



в)

Рис. 4.12. Характер відриву епоксидних композитів із різним вмістом НРП,  $q$ , мас.ч.: а) 0,050; б) 0,075; в) 0,100; г) 0,300; д) 0,500

При використанні полімерних композицій як поверхневого шару захисного покриття необхідно забезпечити підвищення показників фізико-механічних властивостей. Тому, надалі проводили дослідження впливу наповнювача рослинного походження на показники когезійної міцності (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні).

Показано (табл. 4.8), що максимальними показниками руйнівних напружень при згинанні характеризується матеріал за вмісту НРП –  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч. За такого вмісту формується композитний матеріал руйнівні напруження якого становить – 102,9...118,7 МПа (табл. 4.8). Підвищення досліджуваної властивості у 2,4 рази, порівняно із епоксидною матрицею, вказує на збільшення густини просторової сітки наповненого полімеру, а, отже, зміну напружено-деформованого стану матеріалу. У цьому випадку оптимальна кількість добавки рослинного походження забезпечує помірну гнучкість полімерного ланцюга. За рахунок цього матеріал характеризується підвищеною здатністю чинити опір деформуванню при впливі навантаження.

Таблиця 4.8

## Фізико-механічні властивості композитів, наповнених НРП

Вміст НРП, $q$ , мас.ч.	Руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{зз}$ , МПа	Модуль пружності при згинанні $E$ , ГПа
0,050	87,4	2,5
0,075	118,7	3,0
0,100	102,9	3,2
0,300	76,5	2,9
0,500	82,8	2,8

Подальше збільшення вмісту наповнювача у межах –  $q = 0,300 \dots 0,500$  мас.ч. призводить до погіршення параметрів міцності композитного матеріалу (76,5...82,8 МПа).

На основі отриманих результатів дослідження впливу добавки на значення модуля пружності спостерігали подібну залежність (табл. 4.8). Мінімальна кількість добавки ( $q = 0,050$  мас.ч.) суттєво не впливає на пружність полімеру ( $E = 2,5$  ГПа), що вказує про не достатню кількість

контактів функціональних груп полімеру з активними центрами добавки. Тоді, як введення НРП за вмісту  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч. забезпечує підвищення пружності композиту. Модуль пружності підвищується до  $E = 3,0 \dots 3,2$  ГПа. Однак, значення модуля пружності є відносно не високими. Тому, одним із методів підвищення пружності полімеру є комбінування наповнювачів різної фізико-хімічної природи і дисперсності. Так у розділі 3.2 показано, що підвищеними показниками міцності, характеризуються композити наповнені сумішшю волокнистого наповнювача у кількості  $q = 0,50 \dots 0,75$  мас.ч. Відповідно, отримано полімери з такими властивостями: ударна в'язкість –  $W = 12,7 \dots 13,2$  кДж/м<sup>2</sup>; руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{3z} = 56,0 \dots 62,0$  МПа, модуль пружності при згині –  $E = 3,15 \dots 3,30$  ГПа. Отже, поєднання добавок різної фізико-хімічної природи та дисперсності забезпечить підвищення ступеня зшивання композитного матеріалу, що, в свою чергу, дозволить покращити експлуатаційні характеристики розроблених захисних покриттів, зокрема, модуль пружності.

#### **4.4 Оптимізація вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками**

Для підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів проводили математичне планування експерименту із урахуванням наповнювачів різної дисперсності у епоксидному зв'язувачі. З метою оцінки характеристик та встановлення оптимальної кількості різнодисперсних добавок у композитних матеріалах, проводили аналіз статистичних даних експерименту, використовуючи програмний пакет STATGRAPHICS® Centurion XVI. Попередньо, на основі комплексних досліджень фізико-механічних властивостей КМ, обирали раціональний вміст основного наповнювача – суміші дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) та додаткового – наповнювача рослинного походження (НРП).

Виходячи з результатів дослідження когезійної міцності КМ, у табл. 4.9 наведено основні рівні зміни вмісту компонентів СДВБП і НРП.

Таблиця 4.9

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, $q$ , мас.ч.	Крок варіювання, $\Delta q$ , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП)	$x_1$	0,50	0,25	0,25	0,50	0,75
Наповнювач рослинного походження (НРП)	$x_2$	0,075	0,025	0,050	0,075	0,100

Розширена матриця планування повного факторного експерименту у табл. 2.1 (розділ 2), а його результати наведено у табл. 4.10.

Коефіцієнти рівняння регресії визначали згідно праць [25-27], що дозволяє отримати рівняння, яке має наступний вигляд:

$$y = 112,11 - 3,45x_1 + 5,18x_2 - 17,12x_1^2 - 11,12x_2^2 - 6,9x_1x_2$$

Таблиця 4.10

## Механічні характеристики епоксикомпозитних матеріалів

№ досліджу	Вміст компонентів, $q$ , мас.ч.		Руйнівні напруження, $\sigma_{32}$ , МПа	Модуль пружності $E$ , ГПа
	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$
1	0,25	0,050	82,2	3,2
2	0,75	0,050	86,4	3,4
3	0,25	0,100	100,2	4,4
4	0,75	0,100	76,8	3,3
5	0,50	0,075	122,2	3,8
6	0,75	0,075	89,2	3,6
7	0,25	0,075	90,7	3,6
8	0,50	0,100	107,3	4,6
9	0,50	0,050	84,6	3,4

Перевірку відтворюваності експериментальних досліджень виконували з використанням критерію Кохрена ( $G$ ) [25-27].

При цьому для визначення розрахункового значення критерію Кохрена необхідно попередньо визначали значення дисперсій адекватності ( $S_{ui}^2$ ) і дисперсій відтворення ( $\sigma^2 \{y\}_i$ ) згідно [25-27] (табл. 4.11).

Після виконання математичних розрахунків і співставлення розрахункових і табличних значень критерію Кохрена, встановлено, що виконується умова  $G_{розр} = 0,394 \leq G_{табл} = 0,478$  (для руйнівних напружень при згинанні). Тобто, встановлено, що розрахункове значення критерію Кохрена є меншим від табличного. Це у свою чергу дозволяє констатувати про відтворюваність проведених дослідів, а отже і достатню кількість проведених експериментальних досліджень.

Таблиця 4.11

## Дисперсії адекватності і відтворення

№ п/п	Дисперсії адекватності ( $S_{ui}^2$ )		Дисперсії відтворення ( $\sigma^2\{y\}_i$ )	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{u1}^2$	0,16	$\sigma^2\{y\}_1$	0,32
2	$S_{u2}^2$	0,36	$\sigma^2\{y\}_2$	0,72
3	$S_{u3}^2$	0	$\sigma^2\{y\}_3$	0
4	$S_{u4}^2$	0,04	$\sigma^2\{y\}_4$	0,08
5	$S_{u5}^2$	0,04	$\sigma^2\{y\}_5$	0,08
6	$S_{u6}^2$	0,28	$\sigma^2\{y\}_6$	0,56
7	$S_{u7}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_7$	0,02
8	$S_{u8}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_8$	0,02
9	$S_{u9}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_9$	0,02

Значущість коефіцієнтів рівняння регресії визначали за критерієм Стьюдента з урахуванням результатів за планом експерименту (табл. 4.12).

Також визначали дисперсії коефіцієнтів регресії і розрахункові значення критерію Стьюдента (табл. 4.13). На основі аналізу значущих і не значущих коефіцієнтів рівняння регресії (всі коефіцієнти є значущими, позаяк є більшими за  $t_T = 2,1$ ), отримано наступний вигляд рівняння:

$$y = 112,11 - 3,45x_1 + 5,18x_2 - 17,12x_1^2 - 11,12x_2^2 - 6,9x_1x_2$$

Згідно з критерієм Фішера встановлено, що наведене рівняння відповідає адекватному опису складу композиції.



Таблиця 4.12

Експериментальні результати дослідження руйнівних напружень

№ дослідку	Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа			Середнє значення, $\sigma_{зг}$ , МПа
	1	2	3	
1	82,60	82,20	81,80	82,2
2	86,40	86,00	86,80	86,4
3	100,20	100,20	100,20	100,2
4	77,00	76,80	76,60	76,8
5	122,20	122,00	122,40	122,2
6	89,00	88,80	89,80	89,2
7	90,70	90,60	90,80	90,7
8	107,20	107,40	107,30	107,3
9	84,50	84,60	84,70	84,6

Таблиця 4.13

Значення критерію Стьюдента

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії ( $S_b^2$ )		Розрахункові значення критерію Стьюдента ( $t_p$ )	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,011	$t_{0p}$	974,01
2	$S_{b_1}^2$	0,017	$t_{1p}$	26,58
3	$S_{b_2}^2$	0,017	$t_{2p}$	39,93
4	$S_{b_{11}}^2$	0,051	$t_{11p}$	76,13
5	$S_{b_{22}}^2$	0,051	$t_{22p}$	49,44
6	$S_{b_{12}}^2$	0,025	$t_{12p}$	43,4

Процес інтерпретації математичної моделі виходить за рамки простого визначення впливу факторів. Порівняння лінійних коефіцієнтів за абсолютною величиною не надає повної інформації про відносну ступінь впливу факторів, оскільки необхідно враховувати квадратичні члени та парні взаємодії. Під час детального аналізу моделі важливо враховувати, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини може змінюватися.

Перетворення кодованих значень рівняння регресії у натуральні виконували згідно праці авторів [25-27], на основі яких отримали наступне рівняння регресії:

$$\sigma_{зг} = -106,456 + 342,867q_1 + 3427,33q_2 - 273,867q_1^2 - 1104,0q_2^2 - 17786,7q_1q_2$$

Інтерпретацію отриманих результатів дослідження виконано у вигляді поверхонь відгуку (рис. 4.13 і рис. 4.14).

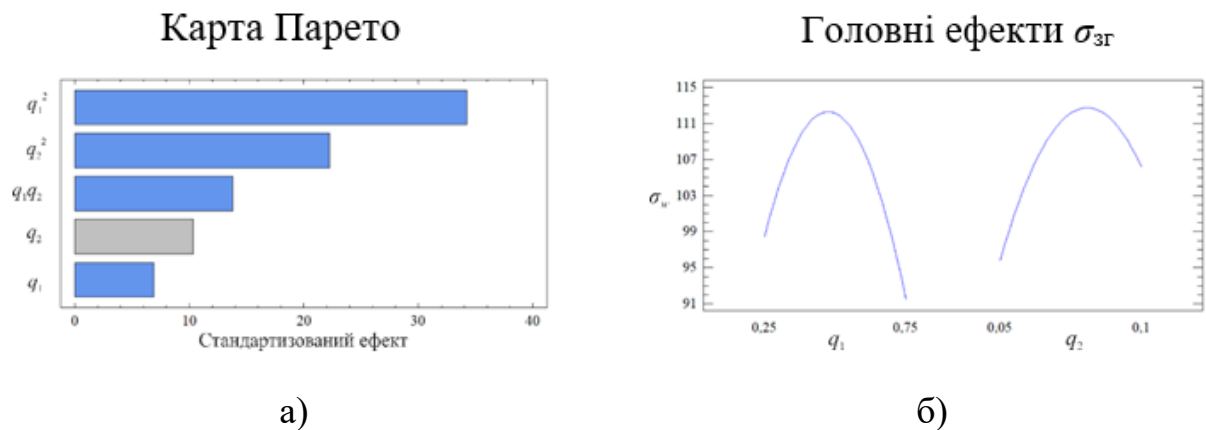


Рис. 4.13. Карта Парето (а) і головні ефекти (б)

Враховуючи отримані експериментальні результати дослідження встановлено, що обидва фактори проявляють значущий вплив. Тим не менше, слід зазначити, що вплив вмісту додаткового наповнювача на параметри руйнівних напружень при згинанні перевищує вплив основного фактора (відповідно до аналізу карти Парето).

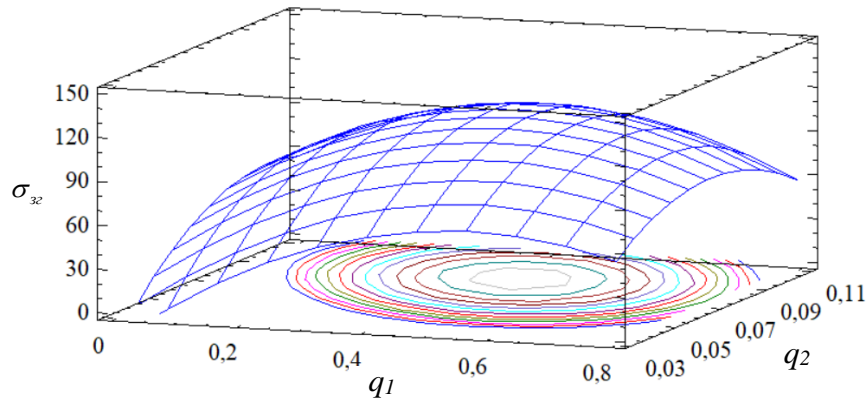


Рис. 4.14. Графічне відображення механічних характеристик у вигляді поверхні відгуку

Іншими словами, при розгляді обчисленої поверхні відгуку встановлено, що оптимальні значення руйнівних напружень при згинанні (122,2 МПа) становлять композити при такому вмісті наповнювачів: волокнистий наповнювач (СДВБП) – 0,50 мас.ч., наповнювач рослинного походження (НРП) – 0,075 мас.ч.

Зважаючи на вищезазначений метод розрахунків, використовували подібний підхід для оптимізації складу композитного матеріалу і відповідно визначення модуля пружності при згинанні. Кодування значень та план експерименту обрано відповідно до даних у табл. 4.9 і табл. 4.10.

Коефіцієнти рівняння регресії визначали згідно праць [25-27], що дозволяє отримати рівняння, яке має наступний вигляд:

$$y = 3,90 - 0,15x_1 + 0,38x_2 - 0,35x_1^2 + 0,05x_2^2 - 0,33x_1x_2.$$

Перевірку відтворюваності експериментальних досліджень виконували з використанням критерію Кохрена ( $G$ ) [25-27]. В результаті перевірки відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена, з урахуванням дисперсій адекватності і дисперсій відтворення (табл. 4.14) встановлено, що виконується умова  $G_{розр} = 0,267 \leq G_{табл} = 0,478$  (для модуля пружності).

Таблиця 4.14

## Дисперсії адекватності і відтворення

№ п/п	Дисперсії адекватності ( $S_{ui}^2$ )		Дисперсії відтворення ( $\sigma^2\{y\}_i$ )	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{u1}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_1$	0,02
2	$S_{u2}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_2$	0,02
3	$S_{u3}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	$S_{u4}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_4$	0,02
5	$S_{u5}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_5$	0,02
6	$S_{u6}^2$	0,04	$\sigma^2\{y\}_6$	0,08
7	$S_{u7}^2$	0,04	$\sigma^2\{y\}_7$	0,08
8	$S_{u8}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_8$	0,02
9	$S_{u9}^2$	0,01	$\sigma^2\{y\}_9$	0,02

Значущість коефіцієнтів рівняння регресії визначали за критерієм Стюдента з урахуванням результатів за планом експерименту (табл. 4.15).

Також визначали дисперсії коефіцієнтів регресії і розрахункові значення критерію Стюдента. На основі аналізу значущих і не значущих коефіцієнтів рівняння регресії, встановлено що, розрахункові значення (табл. 4.16), окрім  $t_{22p}$ , є більшими від  $t_T(2,1)$ , тому вважали, що не значущим є лише коефіцієнт рівняння регресії  $b_{22}$ . В результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 3,90 - 0,15x_1 + 0,38x_2 - 0,35x_1^2 - 0,33x_1x_2$$

Згідно критерію Фішера встановлено, що наведене рівняння відповідає адекватному опису складу композиції [25].

Таблиця 4.15

Експериментальні результати дослідження модуля пружності

№ досліджу	Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа			Середнє значення, $E$ , ГПа
	1	2	3	
1	3,20	3,10	3,30	3,2
2	3,40	3,30	3,50	3,4
3	4,50	4,30	4,40	4,4
4	3,20	3,30	3,40	3,3
5	3,80	3,70	3,90	3,8
6	3,60	3,80	3,40	3,6
7	3,60	3,80	3,40	3,6
8	4,50	4,60	4,70	4,6
9	3,40	3,50	3,30	3,4

Таблиця 4.16

Значення критерію Стюдента

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів полінома ( $S_b^2$ )		Розрахункові значення критерію Стюдента ( $t_p$ )	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,002	$t_{0p}$	87,71
2	$S_{b_1}^2$	0,003	$t_{1p}$	2,85
3	$S_{b_2}^2$	0,003	$t_{2p}$	7,27
4	$S_{b_{11}}^2$	0,008	$t_{11p}$	3,83
5	$S_{b_{22}}^2$	0,008	$t_{22p}$	0,55
6	$S_{b_{12}}^2$	0,004	$t_{12p}$	5,0

Виконавши перетворення кодованих значень рівняння регресії у натуральні, згідно праці авторів [25-27], отримали наступне рівняння:

$$E = 0,15 + 8,90q_1 + 29,33q_2 - 5,60q_1^2 + 80,00q_2^2 + 52,00q_1q_2$$

Інтерпретацію отриманих результатів дослідження виконано у вигляді поверхонь відгуку (рис. 4.15 і рис. 4.16).

На основі аналізу отриманих результатів дослідження і поверхні відгуку встановлено, що оптимальне значення модуля пружності при згинанні (4,6 ГПа) становлять композити при такому вмісті наповнювачів: волокнистий наповнювач (СДВБП) – 0,50 мас.ч., наповнювач рослинного походження (НРП) – 0,100 мас.ч.

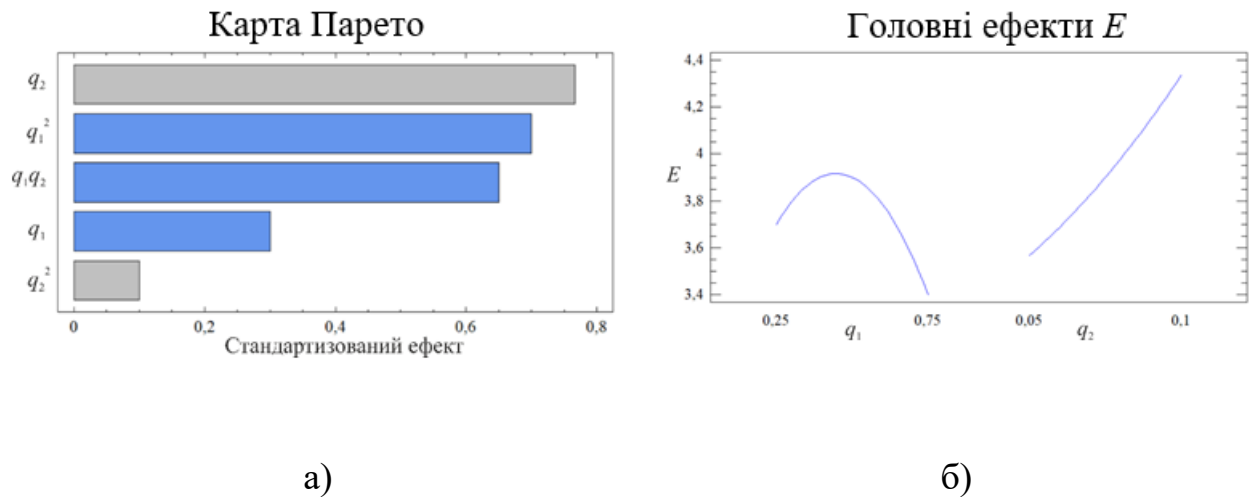


Рис. 4.15. Значущість фактора за Парето (а) і графічний ефект досліджуваної властивості  $E$  (б)

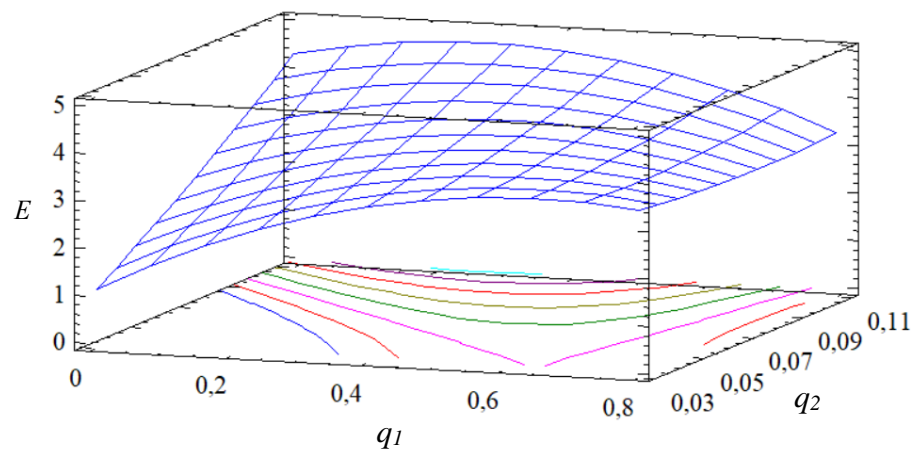


Рис. 4.16. Графічне відображення механічних характеристик у вигляді поверхні відгуку

Для розширення області використання розроблених матеріалів заплановано проведення комплексних досліджень структури таких композитів і стійкості до впливу різних агресивних середовищ.

#### 4.5 Дослідження структури епоксикомпозитних покриттів методом ІЧ-спектрального аналізу

На основі результатів математичного планування експерименту (пункт 4.4) вибрано композити, структуру яких досліджували методом ІЧ-спектрального аналізу, з метою визначення ступеня зшивання розроблених покриттів. Проводили ІЧ-спектральний аналіз епоксидної матриці і наповнених композитів сумішшю різнодисперсних добавок рослинного походження, а саме (рис. 4.17):

- матриця (олігомер ЕД-20 : затверджувач амінного типу – 100 мас. ч. : 10 мас. ч.);

- КМ 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) ( $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм): нанонаповнювач рослинного походження (НРП) ( $d = 400...600$  нм): твердник – 100 : 0,25 : 0,075 : 10);

- КМ 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) ( $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм): нанонаповнювач рослинного походження (НРП) ( $d = 400...600$  нм): твердник – 100 : 0,25 : 0,100 : 10);

- КМ 3 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) ( $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм): нанонаповнювач рослинного походження (НРП) ( $d = 400...600$  нм): твердник – 100 : 0,50 : 0,075 : 10);

- КМ 4 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв’язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) ( $l = 15 \dots 30$  мм,  $d = 20 \dots 25$  мкм): нанопоповнювач рослинного походження (НРП) ( $d = 400 \dots 600$  нм): твердник – 100 : 0,50 : 0,100 : 10).

Методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 4.17) встановлено зміну кількості зв’язків -C-C- у епоксидних композитах ( $\nu = 570 \text{ см}^{-1}$ ). Показано, що КМ 3, характеризується максимальною площею піку  $S = 69,8 \%$  (табл. 4.17), що свідчить про збільшення кількості поперечних зшивок, а, отже, і підвищення міцності каркасу сітки полімеру. Тоді, як для КМ 1, КМ 2, КМ 4 спостерігали зменшення кількості зв’язків -C-C-. Очевидно, що інше співвідношення компонентів (СДВБП : НРП) у епоксидному зв’язувачі, впливає на показники міцності полімеру.

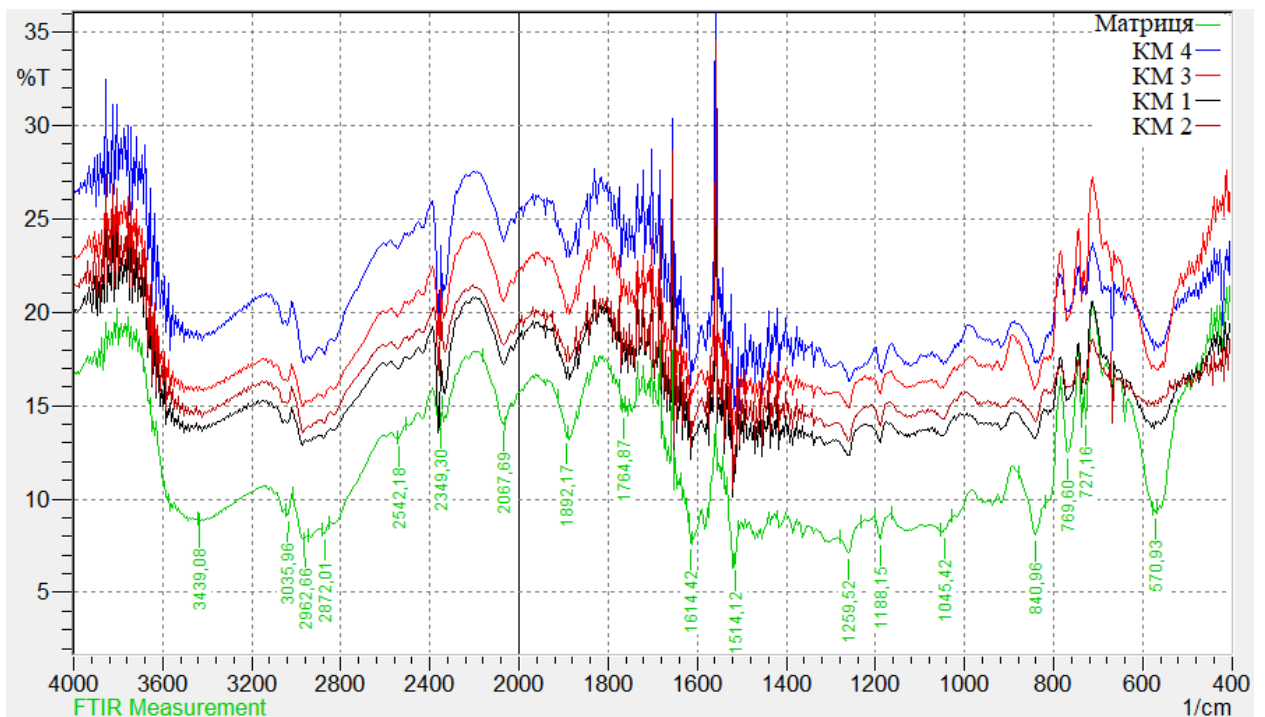


Рис. 4.17. ІЧ-спектри композитів у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ : 1 – епоксидна матриця; 2 – КМ 1 (СДВБП : НРП – 0,25 : 0,075 ); 3 – КМ 2 (СДВБП : НРП – 0,25 : 0,100 ); 4 – КМ 4 (СДВБП : НРП – 0,50 : 0,075); 5 – КМ 3 (СДВБП : НРП – 0,50 : 0,100)



Таблиця 4.17

ІЧ-спектральний аналіз матриці і наповнених полімерних композитів

Характеристики смуги		ІЧ-спектри вихідної епоксидної матриці і композитів									
		Вихідна матриця		КМ 1		КМ 2		КМ 3		КМ 4	
Група	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	T, %	S, %	T, %	S, %	T, %	S, %	T, %	S, %	T, %	S, %
-C-C- валентні коливання	570	9,3	63,4	14,0	40,3	15,1	38,2	17,3	69,8	18,3	44,6
Коливання валентних зв'язків С-Н у метилових групах -CH <sub>3</sub>	769	12,4	25,2	15,1	19,1	15,7	18,2	20,1	25,9	19,7	21,3
-C-C- валентні коливання, аміногрупи: CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , CH-NH <sub>2</sub> ,	840	8,1	39,2	13,8	32,3	14,2	32,1	17,0	38,3	16,1	33,4
Коливання епоксидних груп С-О-С	1045	8,2	15,3	13,6	16,1	14,0	16,8	17,2	17,3	16,0	18,2
Карбонільна група С=О	1892	13,3	64,3	16,9	64,1	17,2	64,2	23,0	64,3	21,0	64,3
-C?N- валентні коливання	2067	13,9	65,4	17,5	65,2	18,2	65,2	24,0	65,4	20,8	65,4
Асиметричні та симетричні коливання С-Н зв'язків у метилових та метиленових групах	2962	7,8	50,1	13,2	51,2	14,6	51,6	17,8	52,8	15,1	51,6

Додатково встановлено, що зміна інтенсивності і площі піків при  $\nu = 769 \text{ см}^{-1}$  характеризує зміщення атомів водню в метилових групах відносно атомів вуглецю в напрямку зв'язку С-Н, що опосередковано може

вказувати на пружні характеристики композиту. Збільшення інтенсивності та відносної площі піків при  $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$  для КМ 3 і КМ 4, свідчить про збільшення зв'язків -C-C- та амінних груп у структурі полімеру. Водночас спостерігали збільшення інтенсивності та відносної площі піків при  $\nu = 1045 \text{ cm}^{-1}$  для КМ 3 і КМ 4, що свідчить про збільшення епоксидних груп C-O-C у структурі полімеру. Вважали, що це пов'язано із реакційною взаємодією епоксидного олігомеру з активними амінами і карбоксильними групами, які присутні у добавках рослинного походження.

При  $\nu = 1892 \text{ cm}^{-1}$  отримано сигнал, який відповідає карбонільним групам, що знаходяться в безпосередній близькості до епоксидних груп C-O-C, при цьому суттєвих змін інтенсивності та відносної площі піків не спостерігали. Аналогічно встановлено стабільні значення інтенсивності та відносної площі піків при  $\nu = 2067 \text{ cm}^{-1}$  і  $\nu = 3439 \text{ cm}^{-1}$  для досліджуваних композитів.

Аналіз ІЧ-спектрів при  $\nu = 2962 \text{ cm}^{-1}$  дозволяє констатувати про збільшення кількості асиметричних та симетричних коливань C-H зв'язків у метилових та метиленових групах зшитого полімеру (КМ 2, КМ 3, КМ 4), що свідчить про наявність більшої кількості груп СН та СН<sub>3</sub> в структурі полімеру. Це у свою чергу може бути індикатором збільшення гідрофобності та стійкості до окислення та інших хімічних реакцій, оскільки C-H зв'язки у метилових та метиленових групах відносяться до вуглецевих зв'язків, що мають відносно високу міцність. Отже, збільшення кількості таких зв'язків забезпечує поліпшення механічних та хімічних властивостей полімерів.

На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено існування широкого спектру піків, які характеризують коливання бокових груп та сегментів макромолекул полімеру. Слід зауважити, що наведені ІЧ-спектри мають подібний характер (рис. 4. 17).

Однак, після введення добавок, які містять у своєму складі компоненти природного походження, спостерігали зміну параметрів піків (табл. 4.17), а саме змінюється інтенсивність пропускання ( $T, \%$ ) та відносна площа піків

( $S$ , %). Це вказує на варіативність кількості хімічних зв'язків у полімері, що, в свою чергу, призводить до зміни ступеня зшивання створених композитів [44]. На основі аналізу ІЧ-спектрів встановлено підвищений ступінь зшивання композитів: КМ 3, що містить у своєму складі – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни : нанонаповнювач рослинного походження : твердник – у співвідношенні ( $q$ , мас. ч.): 100 : 0,50 : 0,075 : 10; КМ 4, що містить у своєму складі – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни : нанонаповнювач рослинного походження : твердник – у співвідношенні ( $q$ , мас. ч.): 100 : 0,50 : 0,100 : 10.

#### **4.6 Корозійна тривкість епоксикомпозитних покриттів у середовищі річкової води**

Випробовували розроблені епоксикомпозитні матеріали КМ 3 і КМ 4 в умовах впливу агресивного середовища річкової води при змінній температурі (корозійна тривкість). При цьому додатково випробовували епоксидну матрицю і два покриття (КМ 1, КМ 2), що містять лише один наповнювач, оптимальний вміст якого встановлено у пунктах 3.2 і 4.4, а саме:

- матриця (олігомер ЕД-20 : затверджувач амінного типу – 100 мас. ч. : 10 мас. ч.);

- КМ 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: нанонаповнювач рослинного походження (НРП) ( $d = 400...600$  нм): твердник – 100 : 0,100 : 10);

- КМ 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) ( $l = 15...30$  мм,  $d = 20...25$  мкм): твердник – 100 : 0,50 : 10).

Перед нанесенням захисних покриттів проводили механічне очищення металеві основи (рис. 4.18, а-д), з метою видалення іржі і сторонніх забруднень, а також знежирення поверхні металу використовуючи ацетон

( $C_3H_6O$ ). Покриття наносили на металеві пластини виконані з конструкційної сталі – Ст 2 розміром  $90 \times 90 \times 2,0$  мм із однієї сторони.

Для візуального дослідження утворених на поверхні дефектів на сформованих покриттях виконували «Г» подібні надрізи (рис. 4.18). Перед зануренням на глибину 2,0-2,5 метри, у середовище річкової води, нанесені на металеву основу покриття зважували з використанням електронних ваг DRS-8000 «Shimadzu», а також проводили вимірювання товщини за допомогою електронного товщиноміра CM8811FN з похибкою вимірювання  $\pm 2$  мкм (табл. 4.18).

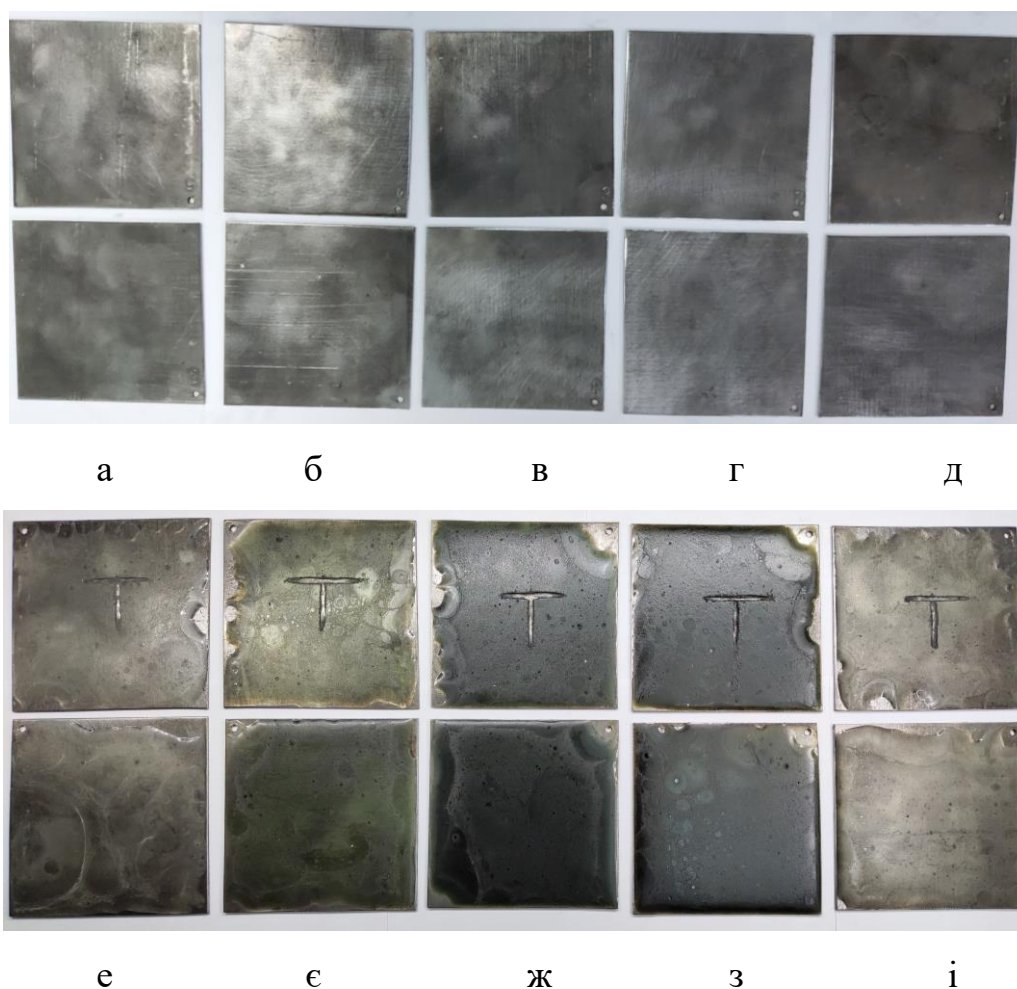


Рис. 4.18. Загальний вигляд нанесених покриттів: а-д – основа; е – КМ 1; є – КМ 2; ж – КМ 3; з – КМ 4; і – епоксидна матриця

На основі отриманих значень ваги дослідних матеріалів до і після експерименту, визначали показник проникності агресивного середовища, що дало можливість визначити корозійну тривкість розроблених захисних покриттів.

Попередньо аналізували зміну показника проникності та характер дефектів поверхні епоксикомпозитних покриттів без «Г» подібного надрізу.

Показано (табл. 4.18), що найбільшим значенням показника проникності  $\chi = 1,90 \%$  у середовищі річкової води характеризується епоксидна матриця. Вважали, що вплив змінних температур  $T = 258 \dots 303 \pm 2 \text{ K}$  впродовж  $t = 6552$  год випробовувань призводить до утворення дефекту у вигляді набухання покриття. Таке якище пов'язано із сорбцією водного середовища, що призводить до розтріскування захисного покриття (рис. 4.19, а). При цьому виявлено осередки на поверхні зразків де спостерігали відшарування покриття. Це є торцеві поверхні зразків, де товщина покриття є меншою, а, отже, ймовірність проникнення до основи агресивного середовища є більшою. Таким чином знижується адгезійна міцність захисного покриття із субстратом внаслідок перебігу електрохімічних реакцій окислення, що призводить до утворення крайової корозії.

Для покриття (КМ 1), характерні дефекти у вигляді розтріскування (рис. 4.19, б). При цьому значення показника проникності є меншим (відносно матриці) і становить –  $\chi = 1,59 \%$  (табл. 4.18). Очевидно, це пов'язано із товщиною захисного покриття ( $\delta = 780 \text{ мкм}$ ), яка є більшою від товщини матриці, а також зміною структури покриття за присутності наповнювача рослинного походження. Тоді, як для покриття (КМ 2) значення показника проникності є більшим (порівняно з КМ 1) і становить –  $\chi = 1,66 \%$ .

При цьому характерне глобальне відшарування поверхні покриття (рис. 4.19, в), що опосередковано вказує про недостатньо високі показники адгезійної міцності, а також можливі структурні дефекти у вигляді мікро пор,

що створює умови для капілярного проникнення агресивного середовища до основи та утворення розклинюючого ефекту (другий ефект Ребіндера).

Покриття (КМ 3 і КМ 4) характеризуються відсутністю дефектів на їх поверхні (рис. 4.19, г, д).

Таблиця 4.18

Корозійна тривкість епоксикомпозитних покриттів після витримки у агресивному середовищі річкової води впродовж  $t = 6552$  год за температури

$$T = 258...303 \pm 2 \text{ К}$$

Агресивне середовище	Зміна маси зразків, г				
	Епоксидна матриця	КМ 1	КМ 2	КМ 3	КМ 4
До випробовування, г					
Річкова вода (без «Т» подібного надрізу)	94,3	93,8	96,0	93,2	95,2
	Після випробовування, г				
	96,1	95,3	97,6	94,1	96,2
	$\chi$ – корозійна тривкість, %				
	1,90	1,59	1,66	0,96	1,05
	Товщина покриття, мкм				
	770	780	773	718	727
До випробовування, г					
Річкова вода (з «Т» подібним надрізом)	91,3	91,7	92,1	92,7	92,2
	Після випробовування, г				
	93,1	93,2	93,7	93,7	93,2
	$\chi$ – корозійна тривкість, %				
	1,97	1,63	1,73	1,07	1,08
	Товщина покриття, мкм				
	815	800	805	738	797

Відповідно, такі покриття характеризуються найменшими значеннями показника проникності  $\chi = 0,96...1,05$  %, не зважаючи на меншу товщину покриттів –  $\delta = 718...727$  мкм (табл. 4.18), що свідчить про створення активного бар'єру до проникнення агресивних іонів і молекул води до основи.

Вважали, суцільність поверхні покриття (без дефектів) пов'язане з комбінуванням нанодисперсного і волокнистого наповнювачів, що забезпечує ущільнення просторової сітки полімеру за рахунок збільшення кількості С-Н зв'язків (підтверджено методом ІЧ-спектрального аналізу,  $\nu = 2962$   $\text{cm}^{-1}$ ). Отже, раціональний вміст добавок рослинного походження з одного боку – забезпечує високий ступінь зшивання полімерних покриттів, підвищує гідрофобність, що у свою чергу запобігає проникненню агресивного середовища, подальшого розклинювання і поширення сітки тріщин у структурі та на поверхні покриття. А з іншого – збільшення вмісту в макромолекулах полярних функціональних -ОН- груп ( $\nu = 3439$   $\text{cm}^{-1}$ ), забезпечує утворення міцних адгезійних зв'язків з основою, що попереджує утворення підплівкової корозії, та як наслідок утворення мікротріщин у об'ємі покриття. Однак не виключали можливість утворення і іонних зв'язків на межі поділу фаз «епоксидне покриття – окисна плівка металу».



а



Г



б



д



в



е

Рис. 4.19. Вигляд нанесених покриттів після витримки у середовищі річкової води впродовж  $t = 6552$  год за температури  $T = 258...303 \pm 2$  К: а – епоксидна матриця; б – КМ 1; в – КМ 2; г – КМ 3; д – КМ 4; е – металева основа без покриття (зворотна сторона)

Якщо розглядати систему «адгезив – субстрат», то адгезив – є неметалом, а субстрат – металом. Тобто, присутня певна електронегативність при іоній адгезійній взаємодії. Тому, у цьому випадку можливо розглядати утворення міцних адгезійних зв'язків між адгезивом і субстратом – як явище притягання іонів різнойменно заряджених тіл. Таким чином збільшення кількості ковалентних та іонних зв'язків у структурі полімерного покриття, а також між полімером і субстратом, забезпечує синергетичний ефект



поліпшення бар'єрного захисту від агресивного середовища металевих поверхонь.

Додатково показано зворотну сторону металевої основи (рис. 4.19, е). Візуальний аналіз зразків дозволив виявити окрім осередків корозії, що займають більшу частину поверхні, часткове обростання зеленими водоростями у формі довгих вузьких ниткоподібних клітин переплетених між собою. Вважали, що різновид таких водоростей можна віднести до зелених водоростей роду *Spirogyra*. Наявність подібних водоростей виявлено на поверхні епоксидної матриці, на ділянках де відсутнє покриття і покриття з мінімальною товщиною (рис. 4.19, а).

Для зміни умов експлуатації покриттів виконували на їх поверхні «Т» подібні надрізи, що дозволяє пришвидшити перебіг фізико-хімічних процесів корозійного руйнування. Встановлено, що найбільшим (серед досліджуваних матеріалів) значенням показника проникності –  $\chi = 1,97\%$  характеризується епоксидна матриця. У даному випадку значення показника проникності є більшим на  $\Delta\chi = 0,07\%$  від значення проникності покриття (матриці) без «Т» подібного надрізу (табл. 4.18). Однак, окрім розтріскування спостерігали відшарування покриття у точці «Т» подібного надрізу (рис. 4.20, а), що свідчить про накопичення вологи на гідрофільних центрах твердої фази, яке призводить до гідролітичної деградації та як наслідок відшарування покриття. Додатково виявлено наявність на поверхні покриттів, що містять дефекти у вигляді тріщин, присутність незначної кількості зелених водоростей *Spirogyra*.

Подібні дефекти виявлено для покриття КМ 1 (рис. 4.20, б). Однак значення показника проникності є меншим на  $\Delta\chi = 0,34\%$  за епоксидну матрицю (табл. 4.18). У даному випадку адгезійна міцність покриття, що містить наночастки рослинного походження, до металевої основи є більшою. Тому, спостерігали зменшення показника проникності. Очевидно, що отримані дефекти на поверхні покриття пов'язані із його структурою. Тобто, покриття не забезпечує бар'єрного захисту сталевій основи, через недостатнє

ущільнення сітки полімеру. Це у свою чергу призводить до проникання агресивного середовища через найменшу товщину покриття (місце «Г» подібного надрізу) і забезпечує розклинювання покриття у вигляді відгалуження магістральних тріщин.

Для покриття (КМ 2) значення показника проникності складає –  $\chi = 1,73 \%$ . Візуальний аналіз поверхні (рис. 4.20, в) дозволив встановити відшарування покриття. Отримане зображення дефекту покриття, дозволяє стверджувати про ймовірне утворення підплівкової корозії, яка з часом призвела до часткового відшарування захисного покриття.



а



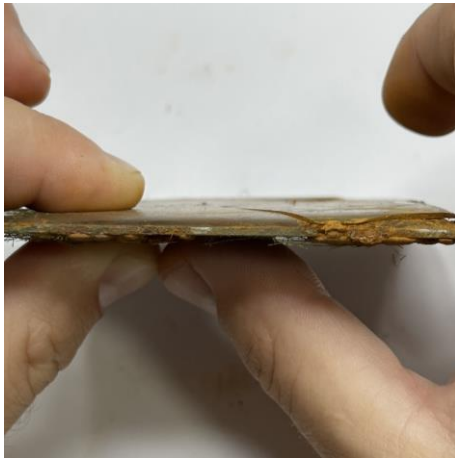
Г



б



Д



в

Рис. 4.20. Вигляд нанесених покриттів з «Т» подібними надрізами після витримки у середовищі річкової води впродовж  $t = 6552$  год за температури  $T = 258...303 \pm 2$  К: а – епоксидна матриця; б – КМ 1; в – КМ 2; г – КМ 3; д – КМ 4

Візуальний аналіз поверхні покриттів (КМ 3 і КМ 4) дозволяє констатувати про достатньо високі показники корозійної тривкості (рис. 4.15, г, д). Порівняльний аналіз показників проникності агресивного середовища зразків з «Т»-подібним надрізом і без змінюються не суттєво (табл. 4.17).

#### **4.7 Склад, технологія формування та впровадження епоксикомпозитних захисних покриттів**

На основі проведених комплексних досліджень розроблено епоксикомпозитні покриття та їх режими формування:

- покриття для антикорозійного захисту поверхонь водного транспорту, що працюють в умовах змінних температур ( $T = 258...303 \pm 2$  К);
- теплостійкий клейовий матеріал, що працює в діапазоні температур ( $T = 273...486 \pm 10$  К).

**Покриття № 1 (КМ 3).** Покриття для антикорозійного захисту поверхонь водного транспорту, що працюють в умовах змінних температур ( $T = 258...303 \pm 2$  К). Основне призначення – антикорозійний захист і відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням стінок та кінцевих

перебірок, надбудов та рубок, зовнішніх палуб, палубних механізмів, комінгсів люків.

Полімер композитний матеріал можливо використовувати як адгезив для склеювання сталей, алюмінієво-магнієвих сплавів, скло-пластиків.

Розроблений матеріал містить: адгезійний шар, що забезпечує міцне зчеплення з субстратом (основою); функціональний шар, що наносять на частково полімеризований адгезійний шар (не пізніше ніж 10 год після нанесення адгезійного) для підвищення антикорозійних характеристик.

Технологія формування захисного покриття складається із таких операцій:

- підготовка поверхні, що полягає у видаленні різних забруднень, окалини, іржі методом пікоструминної обробки (наявність корозії не більше 5 % площі від зачищеної поверхні);

- знежирення поверхні субстрату для підвищення стійкості адгезійного шару;

- нанесення розробленого захисного покриття на суднові конструкції, методом пневматичного розпилення: адгезійний – товщиною 150...200 мкм (час полімеризації – 8...10 год), функціональний – товщиною 700...800 мкм (час полімеризації – 55...65 год);

За умови використання полімер композитного матеріалу для відновлення перебірок, надбудов та рубок, зовнішніх палуб, необхідно враховувати, що при нанесенні на сталеву поверхню пошкоджену точковою корозією необхідно нанести додатковий шар покриття механічними засобами (пензель) для кращого проникнення полімеру у нерівності;

Склад захисного покриття:

**Адгезійний шар:**

- |                               |             |
|-------------------------------|-------------|
| - епоксидна смола марки ЕД-20 | 100 мас.ч.  |
| - амінний твердник (ПЕПА)     | 10 мас.ч.   |
| - сумішш дискретних волокон   | 0,25 мас.ч. |

**Функціональний шар:**

- |  |                      |
|--|----------------------|
| - епоксидна смола марки ЕД-20          | 100 мас.ч.           |
| - амінний твердник (ПЕПА)              | 10 мас.ч.            |
| - сумішш дискретних волокон            | 0,50...0,75 мас.ч.   |
| - нанонаповнювач рослинного походження | 0,075...0,100 мас.ч. |

**Покриття № 2.** Теплостійкий клейовий матеріал, що працює в діапазоні температур ( $T = 273...486 \pm 15$  К). Основне призначення – відновлення кожухів димових труб, газоходів допоміжних котлів, відновлення герметичності теплообмінних апаратів, трубопроводів (зокрема полімерних), бандажних виробів.

Технологія формування покриття 2 складається з операцій, передбачених для формування покриття 1. При цьому покриття одношарове, шар покриття становить – 200...1000 мкм (залежно від дефекту субстрату), а час полімеризації – 72 год.

**Склад термостійкого клейового матеріалу:**

- |  |                      |
|--|----------------------|
| - епоксидна смола марки ЕД-20          | 100 мас.ч.           |
| - амінний твердник (ПЕПА)              | 10 мас.ч.            |
| - нанодисперсний конденсований вуглець | 0,025...0,050 мас.ч. |

На основі порівняльної характеристики фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної тривкості створених полімерних матеріалів в порівнянні з відомими, демонструють високі експлуатаційні характеристики та доцільність застосування нових композитів у різних галузях промисловості, зокрема і для суднобудівної (табл. 4.19).

Дослідно-промислово перевірку композитних матеріалів і покриттів на їх основі, технологію формування та нанесення проведено на балкерному судні m/v “Unity Force” (Додаток А). Впровадження розробленого захисного покриття дозволяє: підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази; підвищити термічну стійкість полімер композитних матеріалів призначених для відновлення судового устаткування у 1,2...1,5 рази;

Таблиця 4.19

Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих  
епоксикомпозитних покриттів

Показник	Покриття 1	Покриття 2	П 1	П 2
Міцність адгезійного з'єднання, $\sigma_a$ , МПа	42,5...50,0	36,5	25,5...30,0	30,0...35,0
Залишкові напруження, $\sigma_z$ , МПа	1,4...1,6	0,92	2,0...2,5	1,5...2,0
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{z2}$ , МПа	122,2	107,3	65,0...70,0	60,5...65,5
Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа	4,6	4,6	2,5...3,0	2,5...3,5
Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>	13,2...15,5	15,0	10,5...12,5	–
Термостійкість (початкова температура екзоэффекту / максимальне значення температури піку екзоэффекту становить), К	475/545	486/553	–	473/533
Корозійна тривкість $\chi$ , %	0,96...1,07	1,05...1,08	1,18...1,25	–
Час повної полімеризації, $\tau$ , год	70...75	70...72	72...80	150...168

Примітка. Покриття 1-2 – розроблені епоксикомпозитні покриття;

П 1 – Intergard 744 (Нідерланди), двухкомпонентне високоефективне епоксидне покриття, стійке до багатьох корозійних хімікатів і розчинників. Призначене для антикорозійного захисту ділянок палуб.

П 2 – HEMPADUR 85671 (Данія), двухкомпонентне епоксидно-фенольне покриття з високою адгезійною міцністю і стійкістю до підвищених температур. Призначене для внутрішнього покриття цистерн (танків) для зберігання гарячої води, солевих розчинів, нафти і нафтопродуктів, а також для теплоізоляції трубопроводів. Стійке до підвищених температур.

Додатково матеріали впроваджено в навчальному процесі (Додаток Б) Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності

132 Матеріалознавство II року навчання, при викладанні дисципліни «Методи підвищення корозійної стійкості матеріалів». Методологію вивчення корозійних процесів, які відбуваються в умовах впливу річкової води і змінних температур використано при підготовці лекційного курсу дисципліни.

#### 4.8 Висновки

4.8.1. Доведено, що для формування полімерних матеріалів із поліпшеними показниками адгезійної міцності (13,7 МПа) необхідно у епоксидний зв'язувач вводити нанодисперсний конденсований вуглець за вмісту 0,050 мас.ч., що забезпечує реакційну здатність до взаємодії системи «наночастка-полімер-основа», за рахунок високої поверхневої енергії нанонаповнювача. Підтвердженням наведених положень є зміна характеру руйнування поверхні адгезиву, тобто перехід з адгезійного до когезійного.

4.8.2. Методом термогравіметричного аналізу визначено зміну маси полімерних матеріалів у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 873$  К, що дозволило оцінити стійкість їх фізико-хімічних зв'язків в умовах впливу теплового поля. Доведено, що найменшою початковою температурою втрати маси  $T_0 = 624,9$  К характеризуються композити за вмісту нанонаповнювача  $q = 0,050$  мас.ч.

4.8.3. За методикою Бройдо визначено стійкість фізико-хімічних зв'язків до впливу температури розроблених нанокompозитів. Встановлено, що найбільшою термостійкістю характеризуються нанокompозити, що містять у своєму складі  $q = 0,050$  мас.ч. нанодисперсного конденсованого вуглецю, позаяк максимальне значення енергії активації (серед досліджуваних нанокompозитів) становить  $-E_a = 170,1$  кДж/моль.

4.8.4. Максимальною адгезійною міцністю характеризуються полімерні матеріали за вмісту  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч. наповнювача рослинного походження. При цьому формуються кінетично врівноважена плівка

адгезиву, виражена когезійним характером відриву та помірними залишковими напруженнями ( $\sigma_3 = 0,80 \dots 0,88$  МПа). Це дає можливість використовувати такі матеріали при ремонті трубопроводів, що експлуатуються у багатьох галузях промисловості, а також формування адгезійного шару покриттів функціонального призначення.

4.8.5. Оптимальний вміст наповнювача рослинного походження, що забезпечує суттєве підвищення показників механічної міцності композиту у 1,2...2,4 разів (порівняно з не наповненою матрицею), становить –  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч. Це дає можливість використовувати такі матеріали при формуванні поверхневого шару захисних покриттів функціонального призначення.

4.8.6. Використовуючи математичне планування експерименту, було проведено оптимізацію вмісту різнодисперсних добавок у об'ємі епоксидного зв'язувача для отримання покриттів з різними функціональними характеристиками. Встановлено оптимальний вміст основного (суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру) (0,50 мас.ч.) і додаткового (наповнювач рослинного походження) (0,100 мас.ч.) різнодисперсних інгредієнтів у полімерному зв'язувачі, що забезпечує поліпшення механічних характеристик захисних покриттів. Зокрема, спостерігали підвищення руйнівних напружень при згинанні – з 48,0 МПа до 107,3 МПа, модуля пружності при згинанні з 2,9 ГПа до 4,6 ГПа. Рациональне поєднання різних за фізико-хімічною природою і дисперсністю наповнювачів, дозволило підвищити пружність композитного матеріалу у 1,4 рази, при незначному зменшенні значення руйнівних напружень при згинанні, що вказує про суттєву міжфазову взаємодію компонентів полімеру, а, отже, високі показники експлуатаційних характеристик.

4.8.7. Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено ступінь зшивання розроблених композитних покриттів. На основі аналізу зміни параметрів інтенсивності та відносної площі піків у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000$   $\text{cm}^{-1}$  показано, що покриття КМ 3 і КМ 4 характеризуються



стійкістю до окислення та інших хімічних реакцій за рахунок підвищеного ступеня зшивання. Підтвердженням наведених положень є структурні зміни для епоксидних покриттів, які спостерігали при хвильових числах:  $\nu = 570 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu = 8400 \text{ см}^{-1}$  (збільшення -C-C- зв'язків),  $\nu = 1045 \text{ см}^{-1}$  (збільшення прореагованих епоксидних груп),  $\nu = 2962 \text{ см}^{-1}$  (збільшення C-H зв'язків).

4.8.8. З огляду на порівняльну характеристику корозійної тривкості розроблених композитних матеріалів у агресивному середовищі річкової води можна констатувати, що для захисту поверхонь деталей технологічного устаткування водного транспорту доцільно використовувати матеріали: КМ 3, який містить у своєму складі ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру ( $l = 15 \dots 30 \text{ мм}$ ,  $d = 20 \dots 25 \text{ мкм}$ ): нанонаповнювач рослинного походження ( $d = 400 \dots 600 \text{ нм}$ ): твердник – 100 : 0,50 : 0,075 : 10); КМ 4, який містить у своєму складі ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач: суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру ( $l = 15 \dots 30 \text{ мм}$ ,  $d = 20 \dots 25 \text{ мкм}$ ): нанонаповнювач рослинного походження ( $d = 400 \dots 600 \text{ нм}$ ): твердник – 100 : 0,50 : 0,100 : 10.

## НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОСНОВНІ ВИСНОВКИ РОБОТИ

У процесі експериментальних досліджень вирішено науково-технічну задачу, яка полягає у розробленні армованих органічними волокнистими та нанодисперсними добавками епоксикомпозитних матеріалів, призначених для відновлення та антикорозійного захисту технологічного устаткування транспорту. Вирішення науково-технічної задачі полягає в дослідженні процесів міжфазової взаємодії інгредієнтів полімеру для спрямованого регулювання структури, а, отже, поліпшення комплексу властивостей, за рахунок утворення нових хімічних зв'язків, що закономірно приводить до синергетичного ефекту підвищення експлуатаційних характеристик розроблених захисних покриттів.

У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. Встановлено динаміку фізико-механічних і теплофізичних властивостей полімерних матеріалів, що містять у своєму складі суміш волокнистого наповнювача (бавовна – 52 %, поліестер – 48 %) у кількості 0,50...0,75 мас.ч. За такого вмісту волокнистого наповнювача спостерігали підвищення фізико-механічних властивостей полімерів (ударна в'язкість –  $W = 12,7...13,2$  кДж/м<sup>2</sup>; руйнівні напруження –  $\sigma_{32} = 56,0...62,0$  МПа, модуль пружності при згині –  $E = 3,15...3,30$  ГПа) відносно полімерної матриці ( $W = 7,0$  кДж/м<sup>2</sup>;  $\sigma_{32} = 48,0$  МПа,  $E = 2,9$  ГПа). Додатково спостерігали поліпшення теплофізичних властивостей (теплостійкість за Мартенсом –  $T = 347$  К, температури склування –  $T_c = 332$  К, значення термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваних температурних діапазонах  $\Delta T = 303...323$  К –  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303...373$  К –  $\alpha = 2,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303...423$  К –  $\alpha = 3,8 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303...473$  К –  $\alpha = 9,2 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>) відносно полімерної матриці ( $T = 341$  К,  $T_c = 327$  К), що пов'язано із хімічною активністю природних складових наповнювача. За рахунок морфологічних особливостей наповнювача, тобто присутності натуральних полімерів у структурі волокнистої добавки (лігніну, пектину, целюлози та ін.) утворюються ефірні і водневі зв'язки під час

зшивання полімеру, що забезпечує зміну структури (перехід з в'язко-крихкої до в'язкої), а, отже, і комплекс властивостей розроблених епоксикомпозитних матеріалів.

2. Методом диференціально-термічного (ДТА) аналізу встановлено, що ключовим критерієм тривалої експлуатації композитних матеріалів, армованих волокнистою добавкою при підвищених температурах є: початкове і максимальне значення температури екзоефекту. Доведено відсутність структурних змін у розроблених композитних матеріалах при початковій температурі екзоефекту та рухливість і деформацію макромолекул й сегментів полімеру при максимальному його значенні. Співставлення отриманих результатів дослідження з використанням методу ДТА-, ТГА-аналізу і енергії активації за методом Бройдо дозволяє констатувати про поліпшення показників термічної стійкості ( $T_n = 455$  К для епоксидної матриці) характеризуються композити, наповнені сумішшю дискретних волокон за вмісту 0,75 мас.ч. ( $T_n = 475$  К) за рахунок стійкості хімічних зв'язків до впливу температури (збільшення з  $E = 133$  кДж/моль для епоксидної матриці до  $E = 167$  кДж/моль). Це дає можливість експлуатувати розроблені полімерні матеріали при робочій температурі  $T = 475$  К.

3. На основі проведених диференційно-термічного і ІЧ-спектрального аналізу розроблених нанокompозитів доведено, що у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 486$  К відсутність смуг поглинання не виявлено. Тобто, встановлено відсутність структурних перетворень (руйнування хімічних зв'язків), що дає можливість використовувати розроблені матеріали до максимальної температури  $T = 486$  К. Особливої уваги заслуговує поведінка розроблених матеріалів при температурі  $T_{max1} = 553$  К та  $T < 553$  К. Такі матеріали не можливо використовувати, позаяк спостерігали руйнування великої кількості зв'язків нанокompозиту (аліфатичного ланцюга -С-Н- ( $\nu = 559$  см<sup>-1</sup>), а також епоксидних, амінних, С-С-, -С-Н- груп ( $\nu = 767 \dots 1747$  см<sup>-1</sup>).

4. На основі комплексних досліджень (впродовж  $\tau = 6552$  год) витримки у середовищі річкової води за температури  $T = (258...303) \pm 2$  К встановлено, що найменші значення показника проникності спостерігали для зразків з покриттями: КМ 3 (товщина –  $\delta = 718...738$  мкм), що містить компоненти за наступного співвідношення ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач : суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру : нанонаповнювач рослинного походження : твердник – 100 : 0,50 : 0,075 : 10 і КМ 4 (товщина –  $\delta = 727...797$  мкм), що містить компоненти за наступного співвідношення ( $q$ , мас. ч.) – зв'язувач : суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру : нанонаповнювач рослинного походження : твердник – 100 : 0,50 : 0,100 : 10. Розроблені покриття характеризується високою стійкістю щодо впливу агресивного середовища (іони і молекули води) до субстрату (у 1,8...2,0 рази показники проникності є нижчими порівняно з ненаповненою матрицею) за рахунок високої адгезійної і когезійної міцності, що забезпечує їх тривалу експлуатацію без утворення дефектів на поверхні, слідів корозійного руйнування та продуктів біологічного обростання.

5. Дослідно-промислову перевірку нових композитних матеріалів і покриттів на їх основі, технологію формування та нанесення проведено на балкерному судні m/v "Unity Force". Впровадження розроблених полімеркомпозитних матеріалів і технологічного процесу їх формування, нанесення на поверхні судна і його устаткування, на які діють зовнішні агресивні фактори і змінні температури дозволяє: підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази, підвищити термічну стійкість полімеркомпозитних матеріалів, призначених для відновлення суднового устаткування, у 1,2...1,5 рази. Додатково матеріали впроваджено в навчальному процесі Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності 132 Матеріалознавство II року навчання при викладанні дисципліни «Методи підвищення корозійної стійкості матеріалів». Методологію вивчення корозійних процесів, які відбуваються в умовах впливу річкової води і змінних температур використано при підготовці

лекційного курсу дисципліни. Це дозволило аспірантам II-го року навчання, спеціальності 132 Матеріалознавство, отримати необхідні теоретичні і практичні знання, вміння і навички з основ формування захисних покриттів та дослідження перебігу фізико-хімічних процесів корозійного руйнування металоконструкцій.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Липатов, Ю.С.: Физико-химические основы наполнения полимеров. (1991).
2. Стухляк, П., Митник, М., Мороз, К., Сартинська, Л.: Теплофізичні властивості наноепоксикомпозитів із урахуванням вмісту наповнювачів. 73 (1), 85–93 (2014).
3. Chavarria, F., Paul, D. R.: Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure. *Polymer*. 47(22), 7760–7773 (2006).
4. Dittanet, P., & Pearson, R. A.: Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer*. 53(9), 1890–1905 (2012).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Grytsenko, O., Spišák, E., Dulebová, L., Moravskii, V. and Suberlyak, O.: Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity, *Materials Science Forum*. 818, 97–100 (2015).
9. 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).

10. Емелина, О.Ю.: Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники. *Вестник Казанского технологического университета*. 3, 128–130 (2014).
11. Kaghazchi, L., Naderi, R., Ramezanzadeh, B.: Improvement of the dual barrier/active corrosion inhibition function of the epoxy composite filled with zinc doped-phytic acid-modified graphene oxide nanosheets. *Progress in Organic Coatings*. 168, 106884 (2022).
12. Wu, Y., Yu, J., Zhao, W., Wang, C., Wu, B., & Lu, G.: Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel. *Progress in Organic Coatings*. 133, 8–18. (2019).
13. Izadi, M., Shahrabi, T., Ramezanzadeh, B.: Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers. *Appl. Surf. Sci.* 440, 491–505 (2018).
14. Xu, J., Cao, Y., Fang, L., Hu, J.: A one-step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainers for self-healing coatings. *Corros. Sci.* 140, 349–362 (2018).
15. Mirzakhazadeh, Z., Kosari, A., Moayed, M.H., Naderi, R., Taheri, P., Mol, J.M.C.: Enhanced corrosion protection of mild steel by the synergetic effect of zinc aluminum polyphosphate and 2-mercaptobenzimidazole inhibitors incorporated in epoxy-polyamide coatings. *Corros. Sci.* 138, 372–379 (2018).
16. Мостовой, А.С.: Рецептура модификация эпоксидных смол с применением новых высокоэффективных пластификаторов. *Modern high technologies*. 7, 66–70 (2015).
17. 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).
18. 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).
  19. 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).
  20. Безбах, О.М.: Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих 4,4'метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів. Наукові нотатки. 65, 23–29 (2019).
  21. 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 эпоксиаминных связующих для композитов на основе волокон из СВМПЭ. Пластические массы. 7-8, 57–61 (2019).
  22. Ефремов, А.А., Загидуллин, А.И., Колпакова, М.В.: Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций. Клеи. Герметики. Технол. 4, 12–17 (2008).
  23. Kothmann, M.H., Zeiler, R., Rios de Anda A. et al.: Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silicananoparticles. Polymer 60, 157–163 (2015).
  24. Иржак, В.И., Розенберг, В.А., Ениколопян, Н.С.: Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). (1979).
  25. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями (2008).
  26. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Чихіра, І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів (2011).



27. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Алексенко, В.Л.: Епоксидні композити трибологічного призначення (2017).
28. Суберляк, О.В., Баштанник, П.І.: Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Київ. (2006).
29. Буря, А.И., Набережная, О.А.: Влияние содержания органического волокна на трибологические свойства композитов на основе фенолона. In: «Комплексное обеспечение качества технологических процессов и систем (КОКТПС-2015)»: Материалы тезисов докладов V международной научнопрактической конференции (2015).
30. Хімія та технологія епоксидних смол. Під ред. Б. Елліс, Спрінгер, Нідерланди (1993).
31. Гудман, С.Х., Додіюк-Кеніг, Х.: Довідник з термореактивних пластмас (3-е вид.). США. (2013).
32. Yu-Jun, Zhai, Zhi-Cai, Wang, Wei Huang.: Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder. *Mater. Sci. Eng. A - Struct.* 528 (24), 7295–7300 (2011).
33. Agrawal, A., & Satapathy, A.: Thermal and dielectric behavior of epoxy composites filled with ceramic micro particulates. *Journal of Composite Materials*, 48(30), 3755–3769 (2013).
34. 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).
35. Hanemann, T., Szabo, D.V.: Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application. *Materials*. 3, 3468–3517 (2010).
36. Camargo, P.K.C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F.: Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.* 12(1), 1–39 (2009).

37. Guzel, G., Sivrikaya, O., & Deveci, H.: The use of colemanite and ulexite as novel fillers in epoxy composites: Influences on thermal and physico-mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 100, 1–9 (2016).
38. Леонова, Н. Г., Михальчук, В. М., Лига, Р. І., Жильцова, С. В.: Термічні та теплофізичні властивості епоксидно-полісилоксанових нанокompозитів катіонної полімеризації. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 22. 3 (63) (2017).
39. Suresha, B., Divya, G.S., Hemanth, G. et al.: Physico-Mechanical Properties of Nano Silica-Filled Epoxy-Based Mono and Hybrid Composites for Structural Applications. *Silicon* 13, 2319–2335 (2021).
40. Stuklyak, D., Saprionova, 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).
41. Ma, C., Liu, H.-Y., Du, X., Mach, L., Xu, F., & Mai, Y.-W.: Fracture resistance, thermal and electrical properties of epoxy composites containing aligned carbon nanotubes by low magnetic field. *Composites Science and Technology*. 114, 126–135 (2015).
42. Сапронов, О.О., Рожков, О.С., Лещенко, О.В., Голотенко, О.С. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикompозитів, наповнених нанотрубками. *Науковий вісник ХДМА*. №2(11), 197–202 (2014).
43. Saprionov, O.O., Buketov, A.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Saprionova, 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 (1), 114–120 (2019).
44. Buketov, A., Maruschak, P., Saprionov, 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).

45. Yakushchenko, S.V., Brailo, M.V.: Development of epoxy-polyester base modified with UV light for upgrading of technological equipment of vehicles. *Journal of hydrocarbon power engineering*. 8 (1), 33–39 (2021).
46. Уайт, Д.Л., Чой, Д.Д.: Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины.: Пер. с англ. под ред. Цобкалло Е.С. Профессия. (2007).
47. Tjong, S.C., Meng, Y.Z., Xu, Y.: Structure and properties of polyamide-6, vermiculite nanocomposites prepared by direct melt compounding. *J. Polym. Sci.* № 24, 2860-2870 (2002).
48. Burya, A.I., Yeriomina, Ye.A.: The Effect of Various Metallic Filling Materials on the Wear Resistance of Aromatic-Polyamide-Based Composite Materials. *Journal of Friction and Wear*. 37(2), 151–154 (2016).
49. Джурка, Г.Ф.: Полімерні композиційні матеріали. Полтава, 58 (2008)
50. Stănescu, M., Volcu, D.: A Study of Some Mechanical Properties of a Category of Composites with a Hybrid Matrix and Natural Reinforcements. *Polymers*. 11(3), 478 (2019).
51. Гуняев, Г. М., Чурсова, Л. В., Комарова, О. А. и др.: Конструкционные полимерные угленанокомпозиты – новое направление материаловедения. Все материалы. Энциклопедический справочник. 12. 2–9 (2011).
52. Баженов, С. Л., Берлин, А. А., Кульков, А. А., Ошмян, В. Г.: Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 352 (2010).
53. Tawfik, B. E., Leheta, H., Elhewy, A., Elsayed, T.: Weight reduction and strengthening of marine hatch covers by using composite materials. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*. 9. 185–198 (2017).
54. Правила классификации и постройки морских судов. СПб.: ФАУ «Российский морской регистр судоходства». (2018).
55. Hoge, J., & Leach, C.: Epoxy resin infused boat hulls. *Reinforced Plastics*. 60(4), 221–223 (2016).

56. Алсаид, М., Саламех, А.: Обоснование применения многослойный композитных материалов в судостроении. Вестник АГТУ. Морская техника и технология. 2, 37–45 (2019).
57. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A.D.: *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer International Publishing, Cham (2016).
58. Карпов, Я.С., Ивановская, О.В.: Композиционные материалы: компоненты, структура, переработка в изделия. Харьков: Национальный аэрокосмический ун-т., 153 (2001).
59. Мальцев, И.М., Рубан, А.Р. Технология формирования корпуса судна из листового композиционного материала. Морские интеллектуальные технологии. 1-1 (39), 71–76 (2018).
60. Sellin, R.H.J., Hoyt, J.W., Scrivener, O.: The effect of drag-reducing additives on fluid flows and their industrial applications. Part 1: Basic aspects. *Journal of Hydraulic Research*. 20(1), 29–68 (1982).
61. Xiong, Y., Peng, S., Yang, D., Duan, J., & Wang, L.: Influence of polymer additive on flow past a hydrofoil: A numerical study. *Physics of Fluids*. 30 (1), 013104 (2018).
62. Pomázi, Á.: Toldy, A.: Particle distribution of solid flame retardants in infusion moulded composites. *Polymers*. 9, 250 (2017).
63. Toldy, A., Szolnoki, B., Marosi, G.: Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 371–376 (2011).
64. Fink, J.K.: *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*. William Andrew Inc.: Norwich, NY, USA (2006).
65. Wang, Z.-N., Shen, S.-L., Zhou, A., & Lyu, H.-M.: Experimental investigation of water-swelling characteristics of polymer materials for tunnel sealing gasket. *Construction and Building Materials*. 256, 119473 (2020).
66. Sapronov, O., Sotsenko, V., Sapronova, A., Vorobiov, P., Brailo, M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the

- heat resistance of epoxy composites. *Scientific Journal of TNTU*. 105 (1), 55–67 (2022).
67. Buketov, A.V.; Smetankin, S.A.; Akimov, A.V.; Kulinich, A.G. Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater* 26, 403–411(2019).
68. Mouritz, A.P., Gardiner, C.P.: Compression properties of fire-damaged polymer sandwich composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 33(5), 609–620 (2002).
69. Beider, E. Y., Donskoi, A. A., Zhelezina, G. F., Kondrashov, E. K., Sytyi, Y. V., & Surnin, E. G.: An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering. *Russian Journal of General Chemistry*. 79(3), 548–564 (2009).
70. Карвацький, Р.М., Сигіль, Н.М.: Удосконалення пристроїв для зменшення вібрації. In: VIII Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій». pp. 90-91 (2019).
71. Kausar, A.I.: High performance epoxy/polyester-based nanocomposite coatings for multipurpose applications: A review. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 875608792091048. (2020).
72. Николаева, О.И, Кандагалова, Э.Р., Агеев, Т.А.: Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технолог. Синтез и исследование сополимеров глицидилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида “А” в растворе. *Химия и хим. технология*. 63 (11), 41–48 (2020).
73. Syao, O., Malysheva, G.V.: Properties and application of rubber-based sealants. *Polym. Sci. Ser. D* 7. 222–227 (2014).
74. Zarrelli, M., D'urso, F., Pullara, A., Codda, M., Amendola, E., Borriello, A.: Fireproof silicone sealants for shipbuilding. ECCM15. In: 15<sup>TH</sup> European Conference on composite materials. Venice. Italy. 1–7 (2012).

75. Summerscales, J.: Materials selection for marine composites. *Marine Composites*, 3–30 (2019).
76. Momber, A.W., Fröck, L., & Marquardt, T.: Effects of accelerated ageing on the mechanical properties of adhesive joints between stainless steel and polymeric top coat materials for marine applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 102699 (2020).
77. 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).
78. Burmistrov, E., Burmistrova, A., Tikhomirov, A., Bimberekov, P.: Evaluation of the durability of mastic deck covering based on polymer composites in the range of operating stresses and temperatures. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2131, 1–11 (2021).
79. Pourhashem, S., Rashidi, A., Vaezi, M. R., Bagherzadeh, M. R.: Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide. *Surface and Coatings Technology*. 317, 1–9 (2017).
80. Pistone, A., Scolaro, C., Visco, A.: Mechanical Properties of Protective Coatings against Marine Fouling: A Review. *Polymers*. 13(2), 173 (2021).
81. Verma, S., Mohanty, S., Nayak, S.K.: A review on protective polymeric coatings for marine applications. *J Coat Technol Res.* 16, 307–338 (2019).
82. Ulaeto, S.B., Rajan, R., Pancrecius, J.K., Rajan, T.P.D., Pai, B.C.: Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. *Progress in Organic Coatings*. 111, 294–314 (2017).
83. Buxbaum, G. Pfaff G. (Eds.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd edition, Wiley-VCH. Weinheim. (2005).
84. Forsgren, A.: *Corrosion Control through Organic Coatings*. CRC Press. FL. (2006).

85. Matsuda, T., Kashi, K. B., Fushimi, K., & Gelling, V. J. Corrosion protection of epoxy coating with pH sensitive microcapsules encapsulating cerium nitrate. *Corrosion Science*. *Corrosion Science*. 148, 188-197 (2018).
86. Raeesi, M., Mirabedini, S.M., Farnood, R.: Preparation of microcapsules containing benzoyl peroxide initiator with gelatin-gum Arabic. Polyurea-formaldehyde shell and evaluating their storage stability. *Appl. Mater. Interfaces*. 24, 20818–20825 (2017).
87. Gite, V.V., Tatiya, P.D., Marathe, R.J., Mahulikar, P.P., Hundiwale, D.G.: Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings, *Prog. Org. Coat.* 83, 11–18 (2015).
88. Mohammadloo, E., Mirabedini, H., Pezeshk-Fallah, H.: Microencapsulation of quinoline and cerium based inhibitors for smart coating application: Anti-corrosion, morphology and adhesion study. *Progress in Organic Coatings*. 137, 105339 (2019).
89. Fotovvata, B., Behzadnasaba, M., Mirabediniab, S.M., Mohammadlooa, H.E.: Anti-corrosion performance and mechanical properties of epoxy coatings containing microcapsules filled with linseed oil and modified ceria nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 648 (2022).
90. Deya, M.C., Blustein, G., Romagnoli, R., delAmo, B.: The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates, *Surf. Coat. Technol.* 150, 133–142 (2002).
91. Shao, Y., Jia, C., Meng, G., Zhang, T., Wang, F.: The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel, *Corros. Sci.* 51, 371–379 (2009).
92. Kalendova, A., Vesely, D., Brodinova, J.: Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates. *Anti-Corros. Methods Mater.* 51 (2004).

93. Hernández, M., Genescá, J., Uruchurtu, J., Galliano, F., Landolt, D.: Effect of an inhibitive pigment zinc–aluminum–phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings, *Prog. Org. Coat.* 56, 199–206 (2006).
94. Xavier, J.R., Nallaiyan, R. Application of EIS and SECM Studies for Investigation of Anticorrosion Properties of Epoxy Coatings containing ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution. *J Fail. Anal. and Preven.* 16, 1082–1091 (2016).
95. Zhao, H., Ding, J., Yu, H.: The efficient exfoliation and dispersion of hBN nanoplatelets: advanced application to waterborne anticorrosion coatings. *New. J. Chem.* 42, 14433 (2018).
96. Zhang, Y., Yu, P., Wu, J., Chen, F., Li, Y., Zhang, Y., Zuo, Y., Qi, Y.: Enhancement of anticorrosion protection via inhibitor-loaded ZnAlCe-LDH nanocontainers embedded in sol–gel coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 15, 303–313 (2017).
97. Laird, J. S., Visser, P., Ranade, S., Hughes, A. E., Terryn, H., & Mol, J. M. C.: Li leaching from Lithium Carbonate-primer: An emerging perspective of transport pathway development. *Progress in Organic Coatings.* 134, 103–118 (2019).
98. Воробйов, П.О.: Вплив вмісту дискретних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів. *Металургія.* 1, 21–29 (2022).
99. Сапронов, О.О., Воробйов, П.О., Сапронова, Л.О., Браїло, В.В.: Вплив вмісту органічних волокнистих добавок природного і синтетичного походження у епоксидному зв'язувачі на властивості захисних покриттів. *Металургія.* 1, 56–66 (2022).
100. Broido, A.: A simple sensitive graphical method of treating thermo gravimetric analyze data. *J. Polym. Sci.- Part A.* 7, 1761–1773 (1969).



## **ДОДАТКИ**

## Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Fleet Group

Senior Technical Superintendent  
 Call Sign: m/v "Unity Force"  
 IMO No: 9726023  
 GRZ: 75908  
 NRT: 19229  
 kW: 8100

Mr. Venus Venugopalan

14.12.2022 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної  
 роботи Херсонської державної  
 морської академії

  
 А.П. Бень

16.12.2022 р.



## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2021-2022 рр. за спільної участі співробітників балкерного судна m/v "Unity Force" і дослідників Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку полімер композитних матеріалів і покриттів на їх основі, наповнених органічними волокнистими добавками. Розроблені полімерні матеріали призначені для антикорозійного захисту і відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням стінок та кінцевих перебірок, надбудов та рубок, зовнішніх палуб, комінгсів люків, кожухів димових труб суден.

Полімер композитний матеріал можливо використовувати як адгезив для склеювання сталей, алюмінієво-магнієвих сплавів, скло-пластиків, які працюють у діапазоні температур  $-25^{\circ}\text{C} \dots +290^{\circ}\text{C}$ .


Склад захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- сумішш дискретних волокон органічного походження.

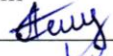

Впровадження розроблених полімер композитних матеріалів і технологічного процесу їх формування, нанесення на поверхні корпусних деталей водного транспорту, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ і змінних температур дозволяє:

- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази;
- підвищити термічну стійкість полімер композитних матеріалів призначених для відновлення суднового устаткування у 1,2...1,5 рази;

Від m/v "Unity Force"

  
 Mr. Venus Venugopalan

Від Херсонської державної морської академії

 О.О. Сапронов  
 П.О. Воробйов  
 В.В. Соценко

APPROVED  
Fleet Group  
Senior Technical Superintendent  
m/v "Unity Force"  
"UNITY FORCE"  
Call Sign : C6BY4  
Mr. Venus Venugopalan  
NRT : 19229  
KW : 8100  
14.12.2022

APPROVED  
Prorector  
for scientific-pedagogical work  
Kherson State Maritime Academy

A.P. Ben'  
16.12.2022



### THE ACT OF IMPLEMENTATION

This act was draw up in the fact that during 2021-2022, with the joint participation of the staff of the bulk carrier m/v "Unity Force" and researchers of the Kherson State Maritime Academy (Kherson, Ukraine), a pilot test of polymer composite materials and coatings based on them filled with organic fiber additives was carried out. The developed polymeric materials are designed for corrosion protection and restoration of corrosion damaged walls and end bulkheads, superstructures and deckhouses, outer decks, hatch covers, chimney covers of ships.

The polymer composite material can be used as an adhesive for bonding steels, aluminum-magnesium alloys, fiberglass plastics, which operate in the temperature range of  $-25^{\circ}\text{C} \dots +290^{\circ}\text{C}$ .

The composition of the protective coating:

- epoxy diane oligomer ED-20;
- polyethylene polyamine hardener (PEPA);
- a mixture of discrete fibers of organic origin.

The implementation of the developed polymer composite materials and technological process of their formation, application on the surface of hull parts of water transport, which are operated under the influence of aggressive environments and variable temperatures allows:

- to increase of anti-corrosion properties of equipment by 1.5...2.0 times;
- increase the thermal resistance of polymer composite materials intended for the restoration of ship equipment in 1.2...1.5 times;

From m/v "Unity Force"

"UNITY FORCE"  
Call Sign : C6BY4  
Mr. Venus Venugopalan  
NRT : 19229  
KW : 8100

From Kherson State Maritime Academy

O.O. Sapronov  
P.O. Vorobiov  
V.V. Sotsenko

## Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
Херсонської державної морської академії

Андрій БЕНЬ

15 травня 2023 р.

## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи у освітній процес

Даним актом підтверджується, що науково-практичні результати дисертаційної роботи аспіранта Воробйова Павла Олександровича впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Методи підвищення корозійної стійкості матеріалів», яка викладається для аспірантів спеціальності 132 Матеріалознавство II-го року, очної і заочної форми навчання на кафедрі транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії. Методологію вивчення корозійних процесів, які відбуваються в умовах впливу річкової води і змінних температур використано при підготовці лекційного курсу дисципліни. Це дозволило аспірантам II-го року навчання, спеціальності 132 Матеріалознавство, отримати необхідні теоретичні і практичні знання, вміння і навички з основ формування захисних покриттів та дослідження перебігу фізико-хімічних процесів корозійного руйнування металоконструкцій.

Декан факультету суднової енергетики  
канд. техн. наук, доцент



Олександр АКІМОВ

## Додаток В

**ПРАЦІ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:**

1. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., **Воробйов П.О.**, Яцюк В.М. Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Науковий вісник ХДМА. **1** (24), 118-128 (2021). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: дослідження адгезійної міцності композитних матеріалів).

2. Sapronov O.O., Buketov A.V, Yakushchenko S.V., Syzonenko O.M., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., **Vorobiov P.O.**, Lypian Ye.V., Sieliverstov I.A., Dobrotvor I.H.: Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. 12. (4), 23-35 (2021). *База даних – Scopus та Web of Science*. (doi: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.2021039175). (Внесок автора: дослідження адгезійної міцності і характеру відриву композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).

3. Sapronov O., Sotsenko V., Sapronova A., **Vorobiov P.**, Brailo M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the heat resistance of epoxy composites. *Scientific Journal of TNTU*. **105** (1), 55-67 (2022). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: визначення енергії активації термічної деструкції композитних матеріалів).

4. **Воробйов П.О.**: Вплив вмісту дискретних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів *Металургія*. **1**, 21-29 (2022). *База даних – Google Scholar*.

5. Сапронов О.О., **Воробйов П.О.**, Сапронова Л.О., Браїло В.В.: Вплив вмісту органічних волокнистих добавок природного і синтетичного походження на властивості епоксидних захисних покриттів. *Металургія*. **1**, 56-66 (2022). *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: визначення термічного коефіцієнту лінійного розширення композитних матеріалів, наповнених СДВБП та аналіз отриманих результатів).

6. Panda A., Dyadyura K., Valíček J., Harničárová M., Kušnerová M., Ivakhniuk T., Hrebenyk L., Sapronov O., Sotsenko V., **Vorobiov P.**, Levytskyi V., Buketov A., Pandová I.: Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. **14**(16), 3275 (2022). *База даних – Scopus та Web of Science*. ([doi.org/10.3390/polym14163275](https://doi.org/10.3390/polym14163275)). (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження електронної мікроскопії).

7. Sapronov O.O., **Vorobiov P.O.**, Yakushchenko S.V., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Yurenin K.Yu., Lytvynenko O.V. Multifunctional polymer composites for oil and gas production complex equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2022, 9(2). P. 45-52. *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: участь у проведенні експериментальних досліджень по визначенню дисперсності добавки рослинного походження та дослідження впливу її вмісту на показники адгезійної міцності).

8. Sapronov O.O., Dyadyura K., **Vorobiov P.O.**, Sharanov V.D., Karpash M.O., Bishchak R.T., Hrebenyk L. Corrosion-Resistant Epoxy Coatings Filled with Nanoparticles of Vegetable Origin to Protect Water Vehicles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. **15**(5), 1-7 (2023). *База даних – Scopus*. ([doi: 10.21272/jnep.15\(5\).05025](https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05025)). (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження корозійної тривкості).