

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШУЛЬГА ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 629.1

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНО-РЕМОНТНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЗАСОБІВ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ
ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ
АНТИКОРОЗІЙНИХ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ КОМПОЗИТИВ

Спеціальність 275 Транспортні технології (за видами)

Галузь знань 27 Транспорт

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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



Ю.М. Шульга

Науковий керівник: Букетов Андрій Вікторович, д.т.н., професор

Херсон – 2025

АНОТАЦІЯ

Шульга Ю.М. «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – транспортні технології. Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійного екологічно чистого композиту. Також вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на явища міжфазової взаємодії при формуванні модифікованого антикорозійного композиту задля підвищення надійності функціонування устаткування, експлуатації та ремонту морського транспорту, що є ключовою науковою проблемою світового рівня у тому числі й важливим питанням обороноздатності України.

Актуальність роботи зумовлена розвитком транспортних технологій та транспортної індустрії в цілому, що потребує розробки і впровадження нових конструкційних матеріалів (КМ). Області застосування полімерних КМ, особливо при ремонтно-відновлювальних роботах засобів водного транспорту, постійно розширюються. При цьому з високою ефективністю застосовують термореактивні полімери на основі епоксидних смол завдяки поліпшеним фізико-механічним властивостям КМ. Властивості КМ регулюють хімічною природою інгредієнтів і технологічними режимами реакції тверднення. У цьому контексті цікавим є використання у комплексі хімічно-активних модифікаторів, синтезованих мікродобавок і дискретних волокон. На наш погляд, такі елементи забезпечать зміну структурної сітки полімеру на різних рівнях та етапах її формування, що дозволить покращити експлуатаційно-ремонтні

характеристики матеріалів для засобів водного транспорту, які працюють під впливом агресивних середовищ.

Мета роботи – підвищити експлуатаційно-ремонтні характеристики засобів водного транспорту за рахунок застосування антикорозійного екологічно чистого композиту зі встановленими закономірностями прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на явища міжфазової взаємодії і властивості реактопласту.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Розробити модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями для формування антикорозійних захисних покриттів.

2. Дослідити вплив синтезованих мікродисперсних наповнювачів на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз «полімерна матриця – дисперсна добавка».

3. Обґрунтувати механізм активації міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів у присутності дисперсного наповнювача. Розробити модель утворення структурних рівнів під час формування епоксидних композитів у присутності дисперсної добавки та обґрунтувати їх вплив на властивості матеріалів для водного транспорту.

4. Розробити математичну модель з метою оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для відновлення засобів водного транспорту.

5. Обґрунтувати доцільність застосування дискретних волокон внаслідок встановлення закономірностей перебігу процесів структуроутворення у гетерогенних системах, які визначають когезійну міцність епоксидних композитів та захисних покриттів на їх основі.

6. Дослідити антикорозійні властивості розроблених композитів в умовах впливу різних агресивних середовищ. Дослідити біологічну стійкість розроблених матеріалів до загальновідомих грибків.

7. Надати рекомендації щодо підвищення екологічності і ресурсу експлуатації суден водного транспорту шляхом застосування епоксидних композитних захисних покриттів антикорозійного призначення.

Об'єктом дослідження є процеси і явища підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів за рахунок ефективного застосування новітніх технологій та інноваційних методів для формування чи відновлення об'єктів водного транспорту антикорозійними екологічно чистими композитами. Предметом дослідження є закономірності прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на процеси міжфазової взаємодії і властивості антикорозійних епоксикомпозитів.

Для вирішення завдань використані теоретичні і практичні наукові методи дослідження.

1. При обґрунтуванні механізму взаємодії модифікатора й епоксидного олігомеру під час структуроутворення компаунду та механізму покращення властивостей композитів у присутності дисперсної чи волокнистої добавки застосовано загальнологічні методи: аналіз, синтез, індукція, дедукція та аналогія.

2. При розробленні моделі утворення структурних рівнів під час зшивання епоксидних композитів у присутності дисперсного наповнювача та моделі проникнення агресивного середовища у захисне покриття застосовано методи теоретичного рівня: аксіоматичний, формалізація, абстрагування, ранжирування, й узагальнення.

3. При розробленні математичної моделі, яка дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах, застосовано методи системного аналізу: статистичні (математична статистика, основи теорії ймовірності), графічні (матричні методи) і аналітичні (методи класичної математики та математичного програмування).

4. Для перевірки теоретичних положень і підтвердження висловлених у роботі припущень використано експериментальні методи дослідження адгезійних, механічних, теплофізичних властивостей матеріалів, їх корозійної

та грибостійкості. Структуру композитів досліджували методами ІЧ-, ЕПР-спектроскопії, оптичної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено науково-практичний метод підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту за рахунок застосування антикорозійного екологічно чистого композиту, який відрізняється від відомих встановленими закономірностями прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на властивості реактопласту й обґрунтуванням механізмів міжфазової взаємодії компонентів при структуроутворенні матеріалу.

2. Вперше розроблено модель проникнення агресивного середовища у захисне покриття, яка на основі ієрархічного поєднання структурних рівнів (мікро-, мезо- та макроструктура), що формуються після полімеризації матеріалу, пояснює механізм підвищення антикорозійних характеристик епоксикомпозиту із врахуванням режимів обмеженого набухання і стабілізації процесів хімічної деструкції.

3. Розроблено математичну модель, що дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у антикорозійному екологічно чистому композиті для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту, яка відрізняється від існуючих тим, що враховує синергетичний ефект у підвищенні показників властивостей захисного покриття за критерієм руйнівних напружень внаслідок використання у комплексі вибраних компонентів.

4. Удосконалено процедуру технологічної схеми формування і полімеризації матеріалу для заливки (у випадку формування тривимірних об'єктів) або захисного покриття, яке відрізняється фунгіцидними властивостями і біологічною стійкістю до загальновідомих грибків та попереджує утворення продуктів метаболізму при експлуатації транспортних засобів.

На основі проведених у роботі в комплексі експериментальних випробувань механічних і адгезійних властивостей, корозійної і грибостійкості розроблено модифікований епоксидний екологічно чистий композит для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту. Розроблений матеріал можна використовувати у вигляді залитого у форму об'єкту (корпус механізму, підшипник, фундаментна підкладка), захисного антикорозійного покриття або спеціального клею з підвищеними характеристиками. Також удосконалено технологічну схему формування і полімеризації заливки у формі чи незалежно захисного покриття.

Область застосування полімерних матеріалів і захисних покриттів: водний транспорт, морські порти, судно- та автомобілебудування, авіаційна, газотранспортна, нафтопереробна, хімічна промисловість, будівельні матеріали, військова техніка.

Ефективність використання антикорозійного екологічно чистого композиту підтверджено актом впровадження, а експертною комісією Академії наук суднобудування України констатовано, що розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення і може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами. Реалізація технології формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази. Також матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальному процесі.

Ключові слова: експлуатація, транспорт, міцність, корозія, покриття, композит, антимікробні властивості, діагностика, ремонт, прогнозування, полімер, оптимізація, структура.

ABSTRACT

Shulga Y.M. "Increasing the operational and repair characteristics of water transport means by using anticorrosive environmentally friendly composites." - Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 275 - Transport Technologies. The dissertation was completed at Kherson State Maritime Academy, Kherson. Submitted for defence to Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2025.

The dissertation is devoted to solving a scientific and technical problem, which is to improve the operational and repair characteristics of water transport means by using an anticorrosive environmentally friendly composite. Also, the solution of the scientific and technical problem is to establish the regularities of the predicted effect of physically active ingredients on the phenomena of interfacial interaction in the formation of a modified anticorrosive composite to improve the reliability of equipment functioning, operation and repair of marine transport, which is a key scientific problem of the world level, including an important issue of Ukraine's defence capability.

The relevance of the work is due to the development of transport technologies and the transport industry as a whole, which requires the development and implementation of new structural materials (SM). The applications of polymeric SMs, particularly in the repair and restoration of waterborne vessels, are constantly expanding. At the same time, thermosetting polymers based on epoxy resins are being used with high efficiency due to the improved physical and mechanical properties of the SM. The properties of cementitious materials are regulated by the chemical nature of the constituents and the technological modes of the curing reaction. In this context, it is interesting to use chemically active modifiers, synthesised micro-additives and discrete fibres in the complex. In our opinion, such elements will provide a change in the structural network of the polymer at different levels and stages of its formation, which will improve the operational and repair

properties of materials for water transport vehicles operating under the influence of aggressive environments.

The aim of the work is to improve the operational and repair characteristics of water transport vessels by using an environmentally friendly anti-corrosive composite with established patterns of predicted effects of physically active ingredients on the phenomena of interfacial interaction and properties of the reactant.

To achieve this goal, it was necessary to solve the following scientific and practical problems:

1. To develop a modified epoxy matrix with improved adhesive and cohesive properties for the formation of anticorrosive protective coatings.

2. To investigate the effect of synthesised microdispersed fillers on the properties of composite materials and to study the physicochemical interaction at the polymer matrix-dispersed additive interface.

3. To substantiate the mechanism of activation of interfacial interaction during crosslinking of materials in the presence of a dispersed filler. To develop a model of the formation of structural levels during the formation of epoxy composites in the presence of a dispersed additive and to substantiate their influence on the properties of materials for water transport.

4. To develop a mathematical model to optimise the content of components in the formation of protective coatings for the restoration of water transport.

5. To substantiate the feasibility of using discrete fibres due to the establishment of regularities in the course of structure formation processes in heterogeneous systems that determine the cohesive strength of epoxy composites and protective coatings based on them.

6. To investigate the anticorrosive properties of the developed composites under the influence of various aggressive environments. To investigate the biological resistance of the developed materials to well-known fungi.

7. To provide recommendations for improving the environmental friendliness and service life of water transport vessels by using epoxy composite protective coatings for anticorrosive purposes.

The subject of research is the processes and phenomena of improving the performance of vehicles through the effective use of the latest technologies and innovative methods for the formation or restoration of water transport facilities with anticorrosive environmentally friendly composites. The subject of the study is the regularities of the predicted influence of physically active ingredients on the processes of interfacial interaction and properties of anticorrosive epoxy composites.

Theoretical and practical scientific research methods were used to solve the problems.

1. The mechanism of interaction between the modifier and epoxy oligomer during the compound structure formation and the mechanism of improving the properties of composites in the presence of a dispersed or fibrous additive were substantiated using general logical methods: analysis, synthesis, induction, deduction, and analogy.

2. In developing a model of the formation of structural levels during crosslinking of epoxy composites in the presence of a dispersed filler and a model of penetration of an aggressive environment into a protective coating, the following theoretical methods were used: axiomatic, formalisation, abstraction, ranking, and generalisation.

3. In developing the mathematical model that allowed optimising the content of modifier and dispersed filler in epoxy composites, the methods of system analysis were used: statistical (mathematical statistics, basics of probability theory), graphical (matrix methods) and analytical (methods of classical mathematics and mathematical programming).

4. To verify the theoretical positions and confirm the assumptions made in the work, experimental methods were used to study the adhesive, mechanical, thermophysical properties of materials, their corrosion and fungal resistance. The structure of the composites was studied by IR, EPR spectroscopy, and optical microscopy.

Scientific novelty of the results.

1. For the first time, a scientific and practical method of improving the operational and repair characteristics of water transport means through the use of an anticorrosive environmentally friendly composite has been developed, which differs from the known established patterns of the predicted effect of physically active ingredients on the properties of the reactoplastic and the justification of the mechanisms of interfacial interaction of components in the structure formation of the material.

2. For the first time, a model of penetration of an aggressive environment into a protective coating has been developed, which, based on a hierarchical combination of structural levels (micro-, meso- and macrostructure) formed after polymerisation of the material, explains the mechanism of improving the anticorrosive characteristics of an epoxy composite, taking into account the modes of limited swelling and stabilisation of chemical degradation processes.

3. A mathematical model has been developed to optimise the content of modifier and dispersed filler in an anticorrosive environmentally friendly composite to improve the operational and repair characteristics of water transport vehicles, which differs from existing ones in that it takes into account the synergistic effect in improving the properties of the protective coating according to the criterion of destructive stresses due to the use of selected components in the complex.

4. The procedure for the technological scheme of forming and polymerising a material for filling (in the case of forming three-dimensional objects) or a protective coating, which has fungicidal properties and biological resistance to well-known fungi and prevents the formation of metabolic products during vehicle operation, has been improved.

Based on the experimental tests of mechanical and adhesive properties, corrosion and fungal resistance carried out in the thesis, an environmentally friendly modified epoxy composite has been developed to improve the operational and repair characteristics of water transport vehicles. The developed material can be used in the form of a moulded object (mechanism body, bearing, foundation substrate), a protective anti-corrosion coating or a special adhesive with improved properties. The

technological scheme for moulding and polymerisation of a moulded object or a free-standing protective coating has also been improved.

Applications for polymeric materials and protective coatings: water transport, seaports, shipbuilding and automotive, aviation, gas shipping, oil refining, chemical industry, construction materials, military equipment.

The effectiveness of the use of an anticorrosive environmentally friendly composite material was confirmed by the act of implementation, and the expert commission of the Academy of Shipbuilding Sciences of Ukraine stated that the developed method "Improvement of operating and repair characteristics of water transport means by using anticorrosive environmentally friendly composite materials" is better than the world-known analogues of similar purpose and can be used in the field of restoration of water transport parts with polymeric anticorrosive materials. The implementation of the technology of forming a new material, in addition to increasing the operational and repair characteristics of water transport, provides an additional increase in the overhaul period of equipment operation by 1.8...2.2 times. The materials of the thesis are also used in the educational process.

Keywords: operation, transport, strength, corrosion, coating, composite, equipment, antimicrobial properties diagnostics, repair, prognosis, polymer, optimization, structure.

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus:

1. Buketov A.V., Dyadyura K., Strelchenko V.Yu., Shulga Yu.M., Kulinich S.O., Hrebenyk L., Kindrachuk M.V. Sustainable Transport Reliability: Exploring the Creep of Eco-Friendly Polymer Nanocomposites. *Journal of nano- and electronic physics*. 2023. 15 (4). 04004 (7pp). DOI: 10.21272/jnep.15(4).04004 (внесок здобувача: дослідження швидкості повзучості епоксиматриці).

2. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Fesenko I.P., Bezbakh O.M., and Pastukh O.A. Increasing the Lifetime of Water Transportation Vehicles by Using Multifunctional Composites with a Polymer Matrix, Ultradisperse Diamond, and Discrete Fibrous Filler. *Journal of Superhard Materials*. 2024. 46 (1): 40-54. DOI: 10.3103/S1063457624010027 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування механізму впливу багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача на властивості композитів, розроблення моделі формування структури композитів при їх зшиванні).

3. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Strelchenko V.Yu., Sotsenko V.V. Improving the thermophysical properties of polymer composites. *Funct. Mater.* 2024. 31 (4): 546-556. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm31.04.546> (внесок здобувача: досліджено теплофізичні властивості композитів, обґрунтовано механізм формування гетерогенної структури у присутності мікродисперсного наповнювача).

4. Maruschak P.O., Kindrachuk M.V., Sieliverstov I.A., Sharanov V.D., Danylenko D.O., Storozhenko M.V., Sapronova L.O., Shulga Y.M., Sharanov O.V., Yatsyuk V.M. Development and research of epoxy polymer with improved thermophysical characteristics. *Funct. Mater.* 2024. 31 (1): 26-33. DOI: 10.15407/fm31.01.26 (внесок здобувача: приготування зразків і оброблення статистичних даних).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Житник Д.В., Негруца Р.Ю. Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом

застосування полімерних композитів // Сучасні технології в машинобудуванні та транспорті. 2023. № 2 (21). С. 57-65. DOI: 10.36910/automash.v2i21.1209 (внесок здобувача: дослідження впливу вмісту модифікатора на властивості епоксиматриці).

2. Букетов Андрій, Шульга Юрій. Транспортні технології у контексті відновлення суднових вантажних механізмів новітніми модифікованими епоксипластами // Наукоємні технології. 2024. № 3 (63). С. 401-408. DOI: <https://doi.org/10.18372/2310-5461.63.18944> (внесок здобувача: досліджено теплофізичні властивості епоксипластів і обґрунтовано механізм підвищення теплостійкості епоксидної матриці у присутності модифікатора).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Епоксидний адгезив для підвищення надійності засобів водного транспорту // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2023 (Херсон: ХДМА, 24-25 травня 2023р.). – С. 298-299 (внесок здобувача: удосконалено критерії визначення надійності засобів транспорту).

2. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Ремонт водного транспорту екологічно чистими полімеркомпозитами // Матеріали III Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2023 (Херсон: ХДМА, 22 листопада 2023р.). – С. 99 (внесок здобувача: визначено показники стійкості матеріалів у критичних умовах експлуатації).

3. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю. Відновлення деталей морського транспорту новітніми епоксипластами // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2024 (Херсон: ХДМА, 29-31 травня 2024р.). – С. 292-293 (внесок здобувача: визначено актуальність та напрямки вирішення проблеми надійності транспорту).

4. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту модифікованими

епоксипластами // Матеріали III Міжн. наук. конф. «Теорія модернізації в контексті сучасної світової науки» (Кривий Ріг: МЦНД, 2 серпня 2024р.). – С.105 (внесок здобувача: вирішено задачу підвищення довговічності і відновлення деталей за рахунок застосування розроблених композитів).

5. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю., Сметанкін С.О. Математична модель оптимізації складу захисних покриттів водного транспорту // Матеріали VIII міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2024» (Херсон, Хмельницький: Кн. Вид-во ФОП Вишемирський В.С., 17-19 вересня 2024р.) – С. 125. (внесок здобувача: розроблено мат. модель і критерії її визначення).

6. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Юренін К.Ю. Дослідження впливу активного мікронаповнювача на механічні властивості епоксипластів для засобів морського транспорту // Матеріали IV Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2024 (Херсон: ХДМА, 28-29 листопада 2024р.). – С. 171-172 (внесок здобувача: обґрунтовано технологічну схему формування матеріалів з поліпшеними властивостями).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. Стан питання і постановка завдань досліджень.....	26
1.1. Загальні відомості про полімерні композитні матеріали.....	27
1.2. Екологічні проблеми виробництва та застосування антикорозійних полімерних композитів на транспорті.....	44
1.3. Практичне використання епоксидних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту.....	57
1.4. Висновки та постановка завдань дослідження	70
РОЗДІЛ 2. Матеріали і методи дослідження.....	72
2.1. Характеристика і властивості вихідних інгредієнтів для створення полімерних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.....	72
2.2. Технологія та температурно-часові параметри формування полімерних композитів.....	82
2.3. Методи дослідження епоксикомпозитів.....	83
2.3.1. Методики дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень.....	83
2.3.2. Методики випробування фізико-механічних властивостей....	85
2.3.3. Методи дослідження теплофізичних властивостей композитів.....	86
2.3.4. Методи аналізу структури композитів.....	87
2.3.5. Оцінка дії мікроорганізмів на полімерні композити.....	88
2.3.6. Випробування корозійної стійкості захисних адгезивів.....	90
2.3.7. Метод математичного планування експерименту.....	90
РОЗДІЛ 3. Розроблення модифікованих і дисперснонаповнених епоксикомпозитів для транспортної галузі з поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями.....	92

3.1. Адгезійні та фізико-механічні властивості модифікованої <i>d</i> -аскорбіною кислотою епоксидної матриці.....	92
3.2. Розроблення модифікованої епоксиматриці з поліпшеними теплофізичними властивостями для захисту деталей водного транспорту.	109
3.3. Підвищення механічних властивостей епоксидних композитів для водного транспорту внаслідок застосування алюмінієво-мідної шихти.....	119
3.4. Підвищення ресурсоздатності транспортного обладнання теплостійкими покриттями з епоксикомпозитів, наповнених алюмінієво-мідною шихтою.....	135
3.5. Регресійна модель оптимізації вмісту інгредієнтів епоксидного композиту за критерієм руйнівних напружень.....	151
3.6. Висновки.....	161
РОЗДІЛ 4. Дослідження впливу дисперсного та волокнистого наповнювача на експлуатаційні характеристики і екологічність епоксикомпозитів.....	170
4.1. Збільшення ресурсу суднового обладнання шляхом використання полімерних композитів з дискретними волокнами.....	170
4.2. Дослідження антикорозійних властивостей епоксидних композитів для водного транспорту.....	182
4.3. Дослідження грибостійкості та фунгіцидності композитів.....	195
4.4. Технологічні основи формування і результати впровадження розробленого захисного покриття.....	199
4.5. Висновки.....	205
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	211
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	217
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ – композитний матеріал

ТКЛР – термічний коефіцієнт лінійного розширення

САМШ – синтезована алюмінієво-мідна шихта

ДАК – *d*-аскорбінова кислота

БДВН – багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

МЕК – модифікований епоксидний композит

НВ – твердість

ВСТУП

Актуальність роботи. Розвиток транспортних технологій та транспортної індустрії в цілому потребує розробки та впровадження нових конструкційних матеріалів. До них відносяться полімерні композитні матеріали (КМ) та захисні адгезиви на основі модифікованих синтетичних зв'язувачів з підвищеними експлуатаційними й необхідними технологічними характеристиками. Області застосування полімерних КМ, особливо при ремонтно-відновлювальних роботах засобів водного транспорту постійно розширюються. Порівняно з традиційно відомими методами застосування таких композитів, а саме: формування виробів чи корпусів механізмів сучасних суден з підвищеними показниками механічних властивостей, використання антикорозійних покриттів на корпусах суден, формування бортів та палуб з пластиків на основі синтетичних тканин і полімерних матриць, постійно виникає необхідність створення нових матеріалів з унікальними властивостями. У першу чергу вирішують практичну проблему – створення матеріалів з необхідним комплексом адгезійно-когезійних і антикорозійних властивостей в умовах експлуатації устаткування не лише при динамічних навантаженнях, але й при підвищених температурах. Для цього з високою ефективністю застосовують термореактивні полімери на основі епоксидних смол завдяки поліпшеним фізико-механічним властивостям КМ. При цьому властивості матеріалів, як правило, визначаються будовою аморфного сіткового епоксидного полімеру, який характеризується топологічною, молекулярною та надмолекулярною структурою. Саме ці рівні структури визначають властивості епоксикомпозитів. Зазначимо, що, у свою чергу, структуру регулюють хімічною природою твердника, модифікатора, пластифікатора, наповнювача, а також технологічними режимами реакції тверднення. Такий підхід забезпечує не лише поліпшення властивостей матеріалів, але й дозволяє додатково зменшити вартість вихідного продукту та вирішити проблеми, пов'язані з екологічністю, утилізацією відходів і охороною оточуючого середовища.

У цьому контексті цікавим є використання у комплексі хімічно-активних модифікаторів, синтезованих мікродобавок і дискретних волокон. На наш погляд, такі елементи забезпечать зміну структурної сітки полімеру на різних рівнях та етапах її формування, що дозволить покращити експлуатаційно-ремонтні характеристики матеріалів для засобів водного транспорту, які працюють під впливом агресивних середовищ.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Автор дисертації є виконавцем держбюджетної прикладної наукової роботи «Розробка зносостійких модифікованих епоксипластів для ремонту і підвищення надійності морського транспорту та техніки військового призначення» (№ д/р 0123U102016), яка виконується у Херсонській державній морській академії впродовж 2023...2025р.р. (Наказ МОН України № 232 від 03.03.2023р.). Основні наукові результати дисертаційної роботи отримано здобувачем під час виконання ним обов'язків дослідника наукової групи при реалізації етапів наукової теми за державною програмою.

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – підвищити експлуатаційно-ремонтні характеристики засобів водного транспорту за рахунок застосування антикорозійного екологічно чистого композиту зі встановленими закономірностями прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на явища міжфазової взаємодії і властивості реактопласту.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Розробити модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями для формування антикорозійних захисних покриттів.
2. Дослідити вплив синтезованих мікродисперсних наповнювачів на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз «полімерна матриця – дисперсна добавка».

3. Обґрунтувати механізм активації міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів у присутності дисперсного наповнювача. Розробити модель утворення структурних рівнів під час формування епоксидних композитів у присутності дисперсної добавки та обґрунтувати їх вплив на властивості матеріалів для водного транспорту.

4. Розробити математичну модель з метою оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для відновлення засобів водного транспорту.

5. Обґрунтувати доцільність застосування дискретних волокон внаслідок встановлення закономірностей перебігу процесів структуроутворення у гетерогенних системах, які визначають когезійну міцність епоксидних композитів та захисних покриттів на їх основі.

6. Дослідити антикорозійні властивості розроблених композитів в умовах впливу різних агресивних середовищ. Дослідити біологічну стійкість розроблених матеріалів до загальноновідомих грибків.

7. Надати рекомендації щодо підвищення екологічності і ресурсу експлуатації суден водного транспорту шляхом застосування епоксидних композитних захисних покриттів антикорозійного призначення.

Об'єкт дослідження – процеси і явища підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів за рахунок ефективного застосування новітніх технологій та інноваційних методів для формування чи відновлення об'єктів водного транспорту антикорозійними екологічно чистими композитами.

Предмет дослідження – закономірності прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на процеси міжфазової взаємодії і властивості антикорозійних епоксикомпозитів.

Методи дослідження. Для вирішення завдань використані теоретичні і практичні наукові методи дослідження.

1. При обґрунтуванні механізму взаємодії модифікатора й епоксидного олігомеру під час структуроутворення компаунду та механізму покращення

властивостей композитів у присутності дисперсної чи волокнистої добавки застосовано загальнологічні методи: аналіз, синтез, індукція, дедукція та аналогія.

2. При розробленні моделі утворення структурних рівнів під час зшивання епоксидних композитів у присутності дисперсного наповнювача та моделі проникнення агресивного середовища у захисне покриття застосовано методи теоретичного рівня: аксіоматичний, формалізація, абстрагування, ранжирування, й узагальнення.

3. При розробленні математичної моделі, яка дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах, застосовано методи системного аналізу: статистичні (математична статистика, основи теорії ймовірності), графічні (матричні методи) і аналітичні (методи класичної математики та математичного програмування).

4. Для перевірки теоретичних положень і підтвердження висловлених у роботі припущень використано експериментальні методи дослідження адгезійних, механічних, теплофізичних властивостей матеріалів, їх корозійної та грибостійкості. Структуру композитів досліджували методами ІЧ-, ЕПР-спектроскопії, оптичної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено науково-практичний метод підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту за рахунок застосування антикорозійного екологічно чистого композиту, який відрізняється від відомих встановленими закономірностями прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на властивості реактопласту й обґрунтуванням механізмів міжфазової взаємодії компонентів при структуроутворенні матеріалу.

2. Вперше розроблено модель проникнення агресивного середовища у захисне покриття, яка на основі ієрархічного поєднання структурних рівнів (мікро-, мезо- та макроструктура), що формуються після полімеризації матеріалу, пояснює механізм підвищення антикорозійних характеристик

епоксикомпозиту із врахуванням режимів обмеженого набухання і стабілізації процесів хімічної деструкції.

3. Розроблено математичну модель, що дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у антикорозійному екологічно чистому композиті для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту, яка відрізняється від існуючих тим, що враховує синергетичний ефект у підвищенні показників властивостей захисного покриття за критерієм руйнівних напружень внаслідок використання у комплексі вибраних компонентів.

4. Удосконалено процедуру технологічної схеми формування і полімеризації матеріалу для заливки (у випадку формування тривимірних об'єктів) або захисного покриття, яке відрізняється фунгіцидними властивостями і біологічною стійкістю до загальновідомих грибків та попереджує утворення продуктів метаболізму при експлуатації транспортних засобів.

Практичне значення отриманих результатів.

На основі проведених у роботі в комплексі експериментальних випробувань механічних і адгезійних властивостей, корозійної і грибостійкості розроблено модифікований епоксидний екологічно чистий композит для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту. Розроблений матеріал можна використовувати у вигляді залитого у форму об'єкту (корпус механізму, підшипник, фундаментна підкладка), захисного антикорозійного покриття або спеціального клею з підвищеними характеристиками. Також удосконалено технологічну схему формування і полімеризації заливки у формі чи незалежно захисного покриття.

Область застосування полімерних матеріалів і захисних покриттів: водний транспорт, морські порти, судно- та автомобілебудування, авіаційна, газотранспортна, нафтопереробна, хімічна промисловість, будівельні матеріали, військова техніка.

Перспективні напрямки впровадження захисного покриття у водному транспорті та різних галузях промисловості з метою захисту від корозії устаткування:

1. Захисне покриття корпусів морських суден будь-якої водотоннажності.
2. Захисне покриття надводних і підводних морських безкіпажних апаратів (дронів).
3. Вітрова енергетика. Захист корпусів і лопатей вітряків.
4. Корпус або частина корпусу автомобілів. Можна застосувати матеріал як антикорозійне захисне покриття або у вигляді спеціального клею.
5. Захист стійких до тиску контейнерів.
6. Будь-які інші об'єкти промисловості, які експлуатують на повітрі або у агресивних середовищах: морська вода, бензин, нафта, луги, розчини кислот.

Переваги розробленого матеріалу порівняно з традиційними:

- висока корозійна стійкість у різних агресивних середовищах;
- висока адгезійна й когезійна міцність;
- підвищена ударостійкість;
- температура експлуатації: від -30°C до $180\ldots 200^{\circ}\text{C}$;
- економічність (невелика вартість за рахунок застосування дешевих інгредієнтів);
- екологічно чистий у твердому стані;
- характеризується фунгіцидними властивостями.

Ефективність використання антикорозійного екологічно чистого композиту підтверджено актом впровадження, а експертною комісією Академії наук суднобудування України констатовано, що розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення і може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами. Реалізація технології формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних

характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази. Також матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальному процесі.

Особистий внесок автора. Наукові результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. У спільних наукових публікаціях за темою роботи здобувачу належать наступні положення:

- проведено аналіз літературних джерел щодо сучасних методів підвищення екологічності й ресурсу роботи засобів водного транспорту за рахунок застосування полімерних композитів та захисних антикорозійних покриттів на епоксидній основі;

- проведено оптимізацію модифікатора *d*-аскорбінової кислоти у епоксидній матриці за показниками адгезійної, когезійної міцності і теплофізичних властивостей;

- обґрунтовано механізм підвищення теплостійкості епоксидної матриці у присутності модифікатора, який передбачає взаємодію епоксидної смоли з добавкою і твердником внаслідок перебігу визначених реакцій зшивання матеріалу;

- визначено критичний вміст синтезованої алюмінієво-мідної шихти у епоксикомпозиті з поліпшеними властивостями; розроблено моделі формування епоксидних композитів у присутності наповнювачів;

- розроблено математичну модель з метою оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для відновлення засобів водного транспорту;

- обґрунтовано необхідність застосування дискретних волокон внаслідок встановлення закономірностей перебігу процесів структуроутворення у гетерогенних системах, які визначають когезійну міцність епоксидних композитів та захисних покриттів на їх основі;

- розроблено модифікований епоксидний композит для захисних антикорозійних покриттів засобів водного транспорту; досліджено його біологічну стійкість до загальновідомих грибків.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: XV-й, XVI-й Міжнар. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (м. Херсон, 2023, 2024), III-й, IV-й Міжнар. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі» (м. Херсон, 2023, 2024), III-й Міжнар. наук. конф. «Теорія модернізації в контексті сучасної світової науки» (м. Кривий Ріг, 2024), VIII Міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2024» (м. Херсон – Хмельницький, 2024).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 наукових праць, у тому числі: 4 статті у міжнародних журналах, які входять до наукометричної бази Scopus, 2 статті у фахових виданнях України, 6 тез доповідей у збірниках наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури та додатків. Робота виконана на 166 сторінках машинописного тексту, включає 47 рисунків, 21 таблицю, список використаних джерел із 168 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації – 241 сторінка.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

Науково-технічний прогрес у напрямку розвитку і застосування полімерів передбачає реалізацію двох основних напрямків. Перший напрям передбачає виконання сучасних досліджень у галузі хімії та фізико-хімії високомолекулярних сполук. Згідно цього вектору створюють нові полімери методами полімеризації, поліконденсації та поліпрієднання [1]. Згідно другого напрямку проводять хімічне та фізичне модифікування полімерів для формування полімерних, у тому числі й композитних матеріалів [2, 3]. У даному випадку враховують різні види полімеризації та поліконденсації. При цьому використовують традиційні і нові синтезовані мономері, у результаті чого отримують лінійні й сітчасті полімери, у тому числі еластомери, термо- й реактопласти, армовані полімерні композитні матеріали (ПКМ), захисні покриття функціонального призначення, лаки та ін. У основному сучасні наукові та практичні розробки на сьогодні у галузі фізико-хімії полягають у дослідженні фізико-хімічних процесів як при синтезі полімерів, які у подальшому застосовують у вигляді зв'язувачів, так і при формуванні ПКМ. Загальновідомо [4, 5], що саме такі процеси, а також температурно-часові параметри їх перебігу, в основному визначають структуру і, як наслідок, морфологію, фізичні, механічні та теплофізичні властивості нових матеріалів. Отже, в цілому вирішення завдання створення нових конструкційних полімеркомпозитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для різних галузей промисловості, у тому числі й водного транспорту, передбачає не лише синтез нових полімерів, але й водночас комбінування зі зв'язувачем різних інгредієнтів (пластифікаторів, модифікаторів, наповнювачів різної природи, типу та дисперсності) за оптимального вмісту. При цьому важливе значення має комбінування інгредієнтів з наступним контролем перебігу фізико-хімічних процесів їх взаємодії при формуванні ПКМ. Саме такий підхід дозволить отримати матеріали із поліпшеними і наперед заданими властивостями.

1.1. Загальні відомості про полімерні композитні матеріали

У сучасних конструкціях для різних видів транспорту широко застосовують високоміцні алюмінієві, магнієві й титанові сплави, сталі, у тому числі вуглецеві, леговані, корозійностійкі і жароміцні, композитні матеріали, а також полімерні конструкційні матеріали [1, 6]. При виборі матеріалів для формування конструкцій чи їх елементів враховують їх механічні, теплофізичні та фізико-хімічні, а також технологічні властивості.

Слід при цьому також врахувати, що одним з важливих критеріїв при експлуатації виробів чи захисних покриттів є їх надійність. Остання визначається структурою нових матеріалів, яку забезпечують оптимальним підбором інгредієнтів, а також технологією формування композитів. Крім того, важливими є вимоги до таких властивостей матеріалів як екологічність, економічність та корозійна стійкість.

На сьогодні відома достатньо широка номенклатура неметалічних матеріалів, внаслідок розмаїтості хімічної природи, морфології і структури, що забезпечує розширення спектру їхніх експлуатаційних характеристик порівняно з металами та сплавами. При цьому створюють ізотропні ПКМ, наповнені дисперсними частками чи дискретними волокнами, армовані неперервними волокнами композити, а також пластичні композити, що містять тканини різної природи. У результаті сформовані за наперед заданими технологічними режимами ПКМ відзначаються властивостями, показники яких у 3...5 разів перевищують міцність та твердість легованих сталей і титанових сплавів. Авторами [1, 7-10] показано, що важливими властивостями неметалічних матеріалів є:

- здатність до вискоеластичної оборотної деформації (під час розтягування – 1000...1200 %), високі демпфувальні (амортизаційні) властивості й невисока проникність для рідин;
- світлопрозорість аморфних органічних ПКМ, силікатного скла, а також деяких видів ситалів;

- підвищена хімічна стійкість епоксидних композитів, фторопластів і фторокаучуків, а також захисних покриттів на їх основі;
- клеюча (адгезійна) здатність багатьох термореактивних смол, деяких термопластів, каучуків і цементів;
- висока вогнетривкість оксидної й особливо безкисневої кераміки, графіту; підвищена вогнетривкість полімерних реактопластів, у тому числі й епоксидних та фенолформальдегідних композитних матеріалів (КМ);
- підвищені антикорозійні властивості та зносостійкість ПКМ, внаслідок оптимізації їх інгредієнтів при формуванні, що стосується переважно поліефірних, епоксидних та поліуретанових КМ.

Вирішення завдань забезпечення вищенаведених властивостей нових ПКМ полягає насамперед у застосуванні нових методів реалізації взаємозв'язку між показниками структурної організації та властивостями полімерних композицій. Вплив структури на показники властивостей багатокомпонентних систем, як правило, досліджують експериментально. Однак, такий підхід передбачає великі затрати коштів та часу, при цьому не завжди забезпечується знаходження оптимального рішення. Виходячи з цього, слід прогнозовано застосовувати теоретичні моделі, які враховують природу взаємодії добавок з макромолекулами зв'язувача, що в основному визначає як структуру матеріалів, так і їх властивості при експлуатації особливо при дії критичних навантажень чи знакозмінних температур. Правильність вибору вектору вирішення цієї проблеми визначає ефективність використання інгредієнтів за оптимального вмісту при формуванні ПКМ.

Отже, вирішення поставленої проблеми у галузі транспортних технологій передбачає вирішення комплексу теоретичних задач, а у подальшому – аналіз впливу сформованої структури на властивості багатокомпонентних композитів. З практичної точки зору вирішення наведених вище задач полягає у визначенні мінімальної кількості необхідних компонентів, здатних забезпечити появу синергетичного ефекту у покращенні властивостей полімерних композитів.

Вирішення проблеми можна знайти шляхом пошуку кореляції між геометричними і фізичними характеристиками об'єкта. Це дозволяє зробити теорія перколяції [1, 11, 12]. Сутність теорії полягає у знаходженні критичного вмісту інгредієнтів, при якому спостерігають утворення міцнозшитої гетерогенної системи. У такій системі забезпечують максимальний ступінь взаємодії між інгредієнтами, які знаходяться на необхідній відстані між собою. При цьому під час взаємодії утворюються у структурі зв'язувача зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) [13, 14]. Останні відрізняються підвищеними характеристиками міцності порівняно з полімерною матрицею у об'ємі.

Авторами [15-18] доведено, що при наповненні ПКМ добавками понад критичний вміст будь-якого із компонентів показники деяких властивостей композитів змінюються досить суттєво, тобто відбувається інверсія фаз. Теорія перколяції дозволяє геометрично моделювати структуру багатокомпонентної композиції і її статистичні характеристики. У теорії перколяції існує «поріг перколяції», зміст якого полягає у знаходженні критичного вмісту інгредієнтів у гетерогенній композиції, введення якого забезпечує отримання синергетичного ефекту у поліпшенні властивостей ПКМ.

Дослідження взаємозв'язку топологічної структури, морфологічної будови та фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі олігомерних зв'язувачів виявили закономірності впливу критичного вмісту мікродисперсних наповнювачів та дискретних волокнистих добавок на формування третьої гетерофази у вигляді ЗПШ, що суттєво впливає на експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів [19]. Отримані авторами результати добре узгоджуються з результатами теоретичних досліджень і вносять значний вклад при оцінюванні перебігу фізико-хімічних процесів під час структуроутворення ізотропних реактопластів, а також при прогнозуванні їх властивостей при експлуатації. Крім того, актуальність таких досліджень у науковому плані зумовлена можливістю саморегулювання на молекулярному та надмолекулярному рівні структурної організації полімерних реактопластів у процесі полімеризації.

У праці [1] авторами розглянуто питання щодо уточнення задач структурного дизайну полімерних композитів. Обґрунтовано, що важливим є аналіз питань самоорганізації не лише молекулярної, але й надмолекулярної структури складної будови при зшиванні полімерних гетерогенних КМ. Загальновідомо [20-22], що самоорганізація є процесом виникнення, розвитку та зникнення мікро-, мезо- та макроскопічних структур у нерівноважних умовах формування матеріалів. Дослідження таких структур має важливе значення у контексті подальшого прогнозування властивостей матеріалів при їх експлуатації.

Найбільш поширеними видами полімерів, що здатні до самоорганізації, є функціональні термо- і реактопласти, у тому числі й епоксидні чи поліефірні зв'язувачі. Розробленням і дослідженням таких гетерогенних композитів на сьогодні займаються багато наукових полімерних шкіл, причому ця галузь інтенсивно розвивається [23-29]. Доведено [19], що мезофаза у ізотропних полімерах має інші властивості порівняно з матеріалом матриці у об'ємі. Складна молекулярна та надмолекулярна структура визначає здатність ПКМ до самоорганізації, внаслідок чого виникають ЗПШ, що містять глобулярні, фібрилярні, складчасті утворення. Зазначимо, що такі системи здатні до утворення граничних шарів, що формуються біля поверхні наповнювача, субмікронної товщини. Топологія таких молекул або надмолекулярних структур є складною. Вона містить з одного боку лінійні макромолекули, що вміщують мезогенні структури в основному або боковому ланцюзі, з різноманітним розміщенням мезокластерів у різних ділянках макромолекули. З іншого боку це можуть бути компаунди, у структурі яких виникають мезокластери, які відзначаються поліпшеною міцністю і в основному визначають властивості гетерогенних композитів.

Отже, можна стверджувати, що формування таких композитів є основою молекулярного та надмолекулярного дизайну. Такий дизайн визначає можливість дизайну структури ПКМ у вигляді утворень надмолекулярних структур складної конфігурації.

При створенні нових полімерних КМ із підвищеними характеристиками сучасні дослідники вирішують комплекс завдань. Основними з них є наступні [30-37]. У першу чергу, це аналіз питань щодо організації фазових перетворень у ЗПШ, визначення супромолекулярного порядку на поверхні мікро- і макродобавок, прогнозування динаміки процесу і фізичних властивостей у граничних шарах навколо поверхні наповнювача. Недостатньо на сьогодні вирішені проблеми, що пов'язані з формуванням іонних, водневих міжмолекулярних зв'язків бокових груп та сегментів макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювачів, з визначенням ролі балансу між гідрофільними та гідрофобними властивостями інгредієнтів гетерогенних систем.

Авторами [1, 38, 39] проаналізовано проблему формування двомірного фазового розподілу об'єму чи протяжності міжмолекулярних шарів та виникнення високосегрегованих мікрофаз, обґрунтована можливість виникнення різноманітних типів молекулярного впакування і структурних характеристик поверхні розподілу фаз, а також визначено структуру і характер її зміни в процесі старіння чи під впливом зовнішніх факторів поверхневих доменів. При цьому показано, що завдяки впливу і активності міжмолекулярних сил можна прогнозовано регулювати розмір кластерів і їх поверхневу структуру на нанорівні, а також мікродоменну структуру на мікро- чи мезорівні.

Авторами [40-42] встановлено, що структури, які формуються під час зшивання ПКМ у приповерхневому шарі навколо часок дисперсного наповнювача, є метастабільними. Це пов'язано з тим, що процес полімеризації передбачає самоорганізацію гетерогенних систем, яка у свою чергу охоплює селективну адсорбцію різноманітних ділянок макромолекул та їх агрегацію, хімічну або фізичну взаємодію молекул з поверхнею дисперсної фази. Крім того, слід враховувати наявність механічної адгезії, поверхневої дифузії й перебіг інших процесів на межі поділу фаз, які створюють умови для виникнення локальних метастабільних конфігурацій та станів.

Структурний дизайн взаємопов'язаний з молекулярним дизайном. Полімерні композити передбачають з метою покращення властивостей використання суміші полімерів або компаундів. При цьому у сумішах полімерів, як правило, важливе значення має термодинамічна сумісність компонентів, яка визначається природою їх функціональних груп, здатних при зшиванні утворювати гомогенну структуру компаунду. При цьому спостерігають фазовий розподіл на рівні двох мікрофаз, які на початковому етапі зшивання не перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Зазначимо, що кінетичну та термодинамічну рівновагу гетерогенних систем порушують, додатково вводячи дисперсні чи волокнисті мінеральні та органічні добавки. Автори [43-46] констатують, що ефективність поліпшення міцності матеріалів досягають введенням активних до міжфазової взаємодії інгредієнтів. При цьому підвищення показників експлуатаційних характеристик ПКМ залежить від співвідношення вмісту компонентів системи «зв'язувач – пластифікатор (модифікатор) – наповнювач – твердник». Процес отримання таких систем розглядають як структурний дизайн, тому що молекулярне диспергування є складним процесом, який вимагає сумісності компонентів, їх активності до міжфазової взаємодії та наявності необхідних технологічних умов формування полімерних композитів та захисних покриттів на їх основі.

Враховуючи наведене вище констатуємо, що на початковому етапі формування ПКМ важливим є вибір полімерного зв'язувача, здатного до ефективної міжфазової взаємодії з уведеними інгредієнтами завдяки наявності активних функціональних груп. Виходячи з цього, за складом усі полімери поділяють на органічні, елементоорганічні та неорганічні [47].

Авторами [1, 47] стверджується, що органічні полімери, у свою чергу, поділяють на карболанцюгові полімери, де основний молекулярний ланцюг утворений тільки атомами вуглецю, та гетероланцюгові полімери, де в молекулярному ланцюзі наявні атоми інших елементів. Останні істотно змінюють властивості полімеру. Зокрема, атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюга, атоми фосфору та хлору підвищують вогнетривкість, атоми

сірки забезпечують газонепроникність, атоми фтору, навіть у вигляді радикалів, надають полімеру високої хімічної стійкості і т.д. Органічними полімерами є різного виду смоли та каучук.

Елементоорганічні сполуки містять у структурі основного ланцюга неорганічні атоми (Si, Ti, Al) та органічні радикали (CH_3 , C_8H_5 , CH_2). Ці радикали надають матеріалу міцності й еластичності, а неорганічні атоми підвищують теплостійкість. Елементоорганічними речовинами є кремнієорганічні сполуки.

До неорганічних полімерів [1, 47] відносять силікатне скло, кераміку, слюду, азбест. У основі їх є такі сполуки як оксид кремнію, алюмінію, магнію, кальцію та ін. У силікатах існують два типи зв'язків: атоми в ланцюзі з'єднані ковалентними зв'язками (Si-O), а ланцюги – іонними зв'язками. Неорганічні полімери відрізняються високою густиною та теплостійкістю. Як недолік неорганічних полімерів можна виокремити високу крихкість та незначну міцність при динамічних, ударних і, особливо, циклічних навантаженнях.

Властивості полімерів в основному визначаються структурою макромолекул. За формою макромолекул полімери поділяють на лінійні, розгалужені та сітчасті. Лінійні макромолекули полімеру бувають у вигляді зигзагоподібних чи спіральних ланцюгів. Такі макромолекули є гнучкими, однак мають високу міцність основного ланцюга за рахунок ковалентних зв'язків. Також вони характеризуються слабкими міжмолекулярними фізичними зв'язками за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, що забезпечує еластичність матеріалу, здатність термопласту розм'якшуватися під час нагрівання, а під час охолодження знову набувати твердого стану.

Аморфні термореактивні полімери, однофазні, містять лінійні макромолекули у вигляді глобулярних утворень або пачкових структур: фібрили, міцели та ін. Глобулярне утворення – це зібрані у вигляді сферичних клубків макромолекул, а пачкова структура в основному складається з багатьох макромолекул, розміщених послідовно одна за одною. Глобулярна структура полімерів призводить до крихкості полімерів, що особливо видно при аналізі

фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. При підвищених температурах глобули розвертаються в лінійні утворення, що сприяє підвищенню показників пластичності і ударної міцності полімерів. Як висновок можна констатувати, що надмолекулярні структури полімерів кінетично і термодинамічно нестабільні, а їх кількість на одиницю об'єму у матеріалі залежить від температурно-часових та інших технологічних режимів експлуатації виробу.

Важливе місце серед термопластів займають кристалічні полімери, які містять ізо- чи анізотропні кристали або полікристали. Часто дослідники аналізують параметри сферолітної структури полімерів, яка визначає їх властивості. Сфероліти містять кристалічні і аморфні ділянки. Кристалічні включення є кінетично і термодинамічно стабільними і за відсутності зовнішніх навантажень зберігають параметри структури досить тривалий час, що забезпечує підвищені показники міцності, твердості та теплостійкості матеріалів.

За термодинамічними показниками полімери поділяють на термопластичні та термореактивні. Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються або плавляться. При охолодженні вони твердіють, причому даний процес зворотний. Структура макромолекул таких полімерів лінійна або розгалужена. Термопласти застосовують у чистому вигляді, наприклад поліетилен, органічне скло та ін., або з наповнювачами у вигляді дисперсних часток, мінеральних чи синтетичних волокон (органопласти).

Термореактивні полімери відрізняються просторовою або сітчастою структурою, при незначному підвищенні температури вони розм'якшуються, а при інтенсивному впливі теплового поля спостерігають деструкцію виробів. Зазначимо, що за рахунок просторової структури у вигляді сітки термореактивні полімери після твердіння та переходу в термостабільний стан є досить крихкими. З метою попередження даного негативного ефекту їх пластифікують на попередній стадії формування зв'язувачів для подальшого створення компаундів чи композитів з дисперсними і волокнистими добавками.

Основними властивостями термо- і реактопластів є: незначна густина, низька теплопровідність, поліпшені електроізоляційні властивості, висока міцність, хімічна стійкість, фрикційні й антифрикційні властивості. Пластичні маси відрізняються поліпшеними технологічними властивостями, економічністю. До недоліків пластмас слід віднести невисокі показники теплостійкості та модуля модулі пружності порівняно з металами і сплавами, значний температурний коефіцієнт лінійного розширення та схильність до старіння.

Під старінням полімерів розуміють зміну їх фізико-механічних властивостей, яка зумовлена перебігом різних хімічних реакцій, пов'язаних з окисненням, утворенням вільних радикалів і деполімеризацією, що призводить до руйнування макроланцюгів ланцюгів та поперечних зв'язків під впливом зовнішніх навантажень. Розрізняють старіння теплове, світлове, озонне та атмосферне [47]. Процеси старіння прискорюються під дією механічних напружень та знакозмінних температур. За екзотермічних процесів переважає деструкція. У такому випадку полімер спочатку розм'якшується, виділяються летучі речовини, а далі руйнуються як фізичні, так і хімічні зв'язки. При високих температурах (200...500 °C і вище) відбувається розкладання органічних полімерів, причому піроліз полімерів супроводжується випаровуванням летких речовин зі всього об'єму полімеру.

З метою уповільнення процесів старіння у полімерні зв'язувачі вводять стабілізатори (органічні речовини), антиоксиданти (аміни, феноли та ін.).

На сьогодні широкого застосування набули композити на основі металевої, керамічної і полімерної матриці, наповненої мінеральними та органічними добавками різної природи. Виходячи з цього композити поділяють на полімерні, металеві і керамічні.

У полімерних композитах у вигляді зв'язувача використовують термопласти, наприклад поліаміди, полікарбонати, а також реактопласти, такі як епоксидні, фенолформальдегідні, кремнієорганічні смоли, неграничні поліефіри і їх різні модифікації. Для поліпшення властивостей у полімерний зв'язувач додатково вводять модифікатори, пластифікатори, прискорювачі або

сповільнювачі, розчинники. Зазначимо, що важливе значення має введення у полімер наповнювачів за критичного вмісту при формуванні ПКМ, що дозволяє отримати матеріали з підвищеними показниками міцності, твердості, ударної в'язкості, тепло- і термостійкості, корозійної та зносостійкості.

Залежно від форми часток наповнювача ПКМ поділяють на порошкові, волокнисті й шаруваті. У вигляді порошків широко застосовують карбід та оксиди металів, мелений кварц, азбест, слюду, графіт та відходи промислового виробництва. Важливе значення має введення у полімер нанопорошків, таких як фулерени, нанотрубки, ультрадисперсний алмаз, графени [48-50]. Як армуючі наповнювачі використовують скляні, борні, вуглецеві, базальтові й інші органічні волокна, а також азбест, тканини, папір та ін.

Порошкові реактопласти ізотропні, мають високі показники механічної міцності, ударної в'язкості, теплопровідності, а також відзначаються покращеними електроізоляційними властивостями. Їх застосовують для силових конструкційних і електроізоляційних деталей, а також у вигляді клеїв та захисних покриттів. Полімерні композити з волокнистими наповнювачами виготовляють на основі термопластів і реактопластів, а як наповнювачі застосовують дискретні та неперервні волокна, тканини.

Загальноприйнятої класифікації ПКМ відповідно до різних галузей промисловості не існує. Споживачів цих матеріалів у промисловості в основному цікавлять властивості ПКМ і (рідше) методи одержання з них виробів. Ураховуючи це, зручно класифікувати пластмаси передусім за структурою полімеру (зв'язувача) і наповнювачами. У цьому контексті класифікацію ненаповнених пластмас наведено на рис. 1.1, а класифікацію наповнених і армованих ПКМ за формою часток наповнювача і їх розподілом наведено на рис. 1.2 [1]. При цьому зазначимо, що виокремлюють ПКМ з інертними наповнювачами (для зниження вартості), з активними наповнювачами, які підвищують міцність, жорсткість й інші експлуатаційні характеристики матеріалів, а також з наповнювачами, які надають спеціальних

властивостей композитам (вогнестійкість, антифрикційні та фрикційні властивості, поліпшені теплофізичні, електричні і магнітні властивості та ін.).

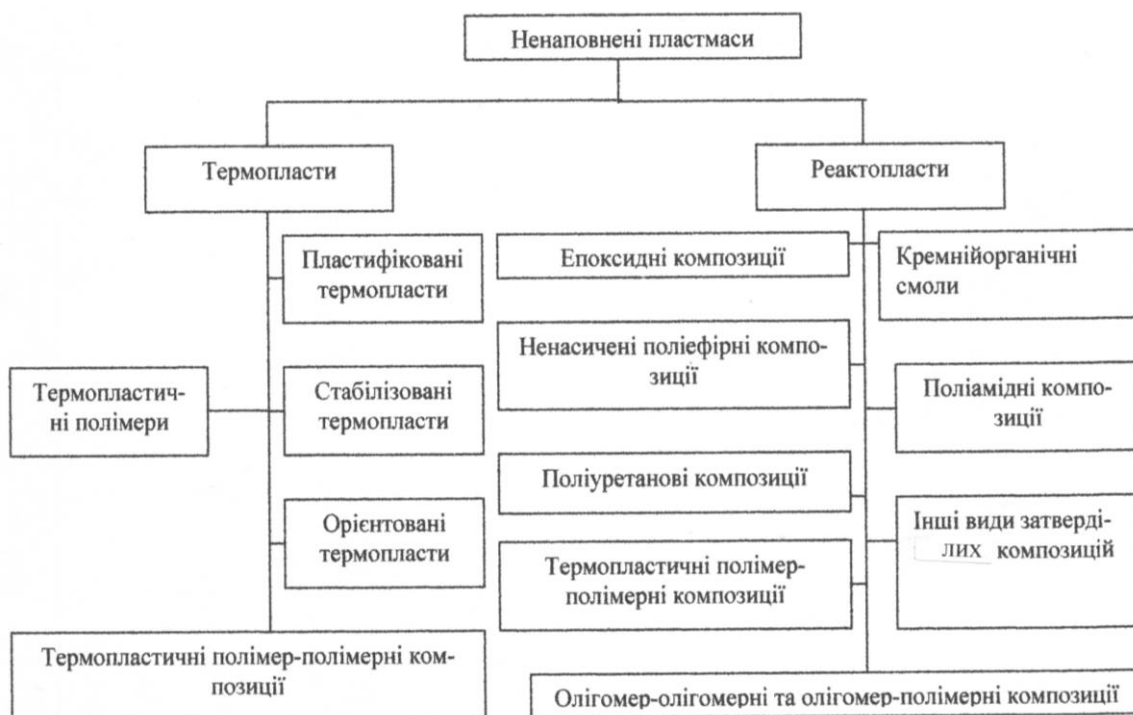


Рис. 1.1. Схема класифікації ненаповнених ПКМ [1]

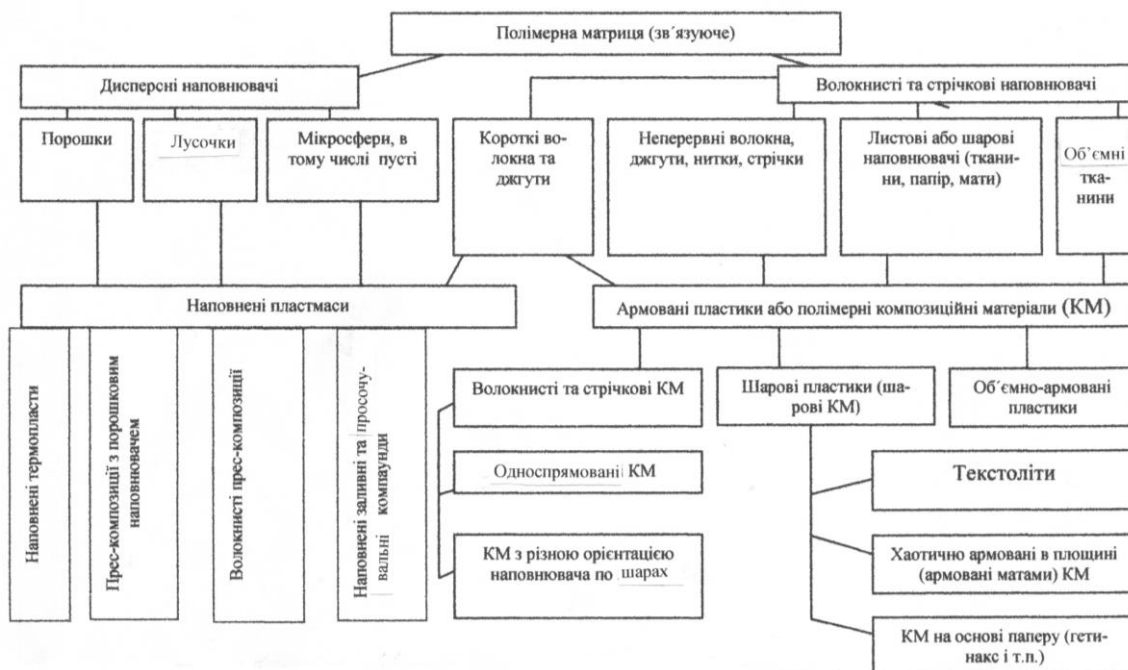


Рис. 1.2. Схема класифікації наповнених і армованих пластмас за формою часток наповнювача [1]

На сьогодні ПКМ увійшли до технічного використання спочатку як замітники таких традиційних матеріалів, як метали, бетон, кераміка, скло, дерево, у тих випадках, коли їх використання більш ефективне, а потім набули широкого безпосереднього застосування.

Авторами [1] показано, що вироби з ПКМ потребують значно меншого догляду під час експлуатації, мають гарний зовнішній вигляд, їх оброблення, фарбування, оздоблення, металізація менш трудомісткі й енергоємні, ніж інших матеріалів. Переробка пластмас на вироби також менш трудомістка й енергоємна, ніж інших матеріалів. Полімерні композити є добрими тепло- й електроізоляційними матеріалами, мають поліпшені радіотехнічні властивості, характеризуються високою хімічною стійкістю, стійкістю до ударних навантажень, у тому числі при низьких температурах [51-53].

Полімерні композитні покриття застосовують для захисту матеріалів від руйнівного впливу середовища (що особливо ефективно при експлуатації транспортних засобів), для архітектурної обробки фасадів будинків й необхідних санітарно-гігієнічних умов у приміщеннях. В основному використовують захисні покриття спеціального призначення: жаротривкі, хімічно стійкі, антисептичні й антикорозійні та ін.

За призначенням захисні полімеркомпозитні покриття поділяють на групи відповідно до табл. 1.1 [1]. Кожний вид ПКМ має широкий спектр застосування, але для ефективної експлуатації виробів із полімерних композитів потрібно, щоб їх експлуатували при строго визначених температурних, силових і часових навантаженнях з урахуванням умов різних кліматичних зон.

Додатково зазначимо, що полімерні композити використовують не лише для виготовлення виробів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, але й у вигляді клеїв та герметиків, які забезпечують ущільнення й герметизацію швів, стиків, ємкостей.

Склеювання – це метод отримання нероз’ємного з’єднання деталей за допомогою адгезійної взаємодії матеріалу, що склеюють, із основою з подальшим твердінням клейового прошарку.

Таблиця 1.1

Класифікація захисних полімеркомпозитних покриттів за призначенням

Покриття	Призначення (умови експлуатації покриттів)
Атмосферостійкі	Покриття, стійкі до атмосферних впливів у різних кліматичних умовах, експлуатовані на відкритих майданчиках
Обмежено атмосферостійкі	Покриття, експлуатовані під навісом й усередині неопалюваних приміщень
Консерваційні	Покриття, які застосовують для тимчасового захисту фарбованих поверхонь у процесі виробництва, транспортування й зберігання виробів
Водостійкі	Покриття, стійкі до дії прісної води і її випарів, а також морської води
Спеціальні	Покриття, стійкі до випромінювання; покриття світні, просочувальні, фарбувальні, протинарісні, теплорегулювальні й т.д.
Мастилобензостійкі	Покриття, стійкі до впливу мінеральних мастил і консистентних змащень, бензину, гасу й ін.
Хімічно стійкі	Покриття, стійкі до впливу лугів, кислот й інших рідких реагентів й їхніх випарів
Термостійкі	Покриття, стійкі до впливу підвищених температур
Електроізоляційні	Покриття, що не піддаються впливу електричного струму, дуги й поверхневих розрядів

З метою поліпшеної адгезійної взаємодії необхідним є забезпечення контакту основи і клею на молекулярному чи дифузійному рівні, при цьому враховують також механічне заклинювання за рахунок великої шорсткості поверхні підкладки. При цьому необхідно виконувати певні технологічні умови: клей повинен добре змочувати основу за рахунок його необхідних реологічних властивостей; попередньо поверхні склеювання потрібно обезжи-

рити та провести механічне очищення від забруднень методом піскоструминної обробки.

Клейові з'єднання, порівняно з іншими мають переваги [1, 47, 54, 55]:

- можливість з'єднання різних матеріалів (металів і сплавів, пластмас, кераміки й ін.) як між собою, так й у різних сполученнях;
- атмосферостійкість і стійкість до корозії клейового шва;
- герметичність з'єднання;
- можливість з'єднання тонких матеріалів;
- зниження вартості виробництва;
- економія маси й значне спрощення технології виготовлення виробів.

Найбільш ефективно клейові з'єднання працюють на зсув.

Недоліками клейових з'єднань є відносно низька тривала теплостійкість (до 350 °С); невисока міцність склеювання при нерівномірному відриві; необхідність, як правило, підігріву при проведенні склеювання; схильність до старіння; токсичність.

До складу клеїв входять такі компоненти:

- зв'язувач (в основному термореактивні смоли, каучуки), що визначає адгезійні, фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів;
- розчинники (спирти, бензин й ін.), призначені для поліпшення реологічних властивостей клеїв;
- пластифікатори, призначені для поліпшення еластичності;
- твердники й каталізатори, призначені для полімеризації чи просторового зшивання реактопластів;
- макро-, мікро- і нанодисперсні наповнювачі, дискретні та неперервні волокна, призначені для підвищення експлуатаційних характеристик; також зменшують усадку клеїв;
- інгібітори й сповільнювачі, призначені для збільшення життєздатності клеїв, збільшуючи терміни їх зберігання.

Крім того, клеї класифікують за ознаками [1, 47]:

- природа зв'язувача (натуральні, мінеральні, синтетичні матеріали);

- адгезійні властивості (універсальні, що склеюють різні матеріали, або з вибірковою адгезійною міцністю);
- умовами твердіння (холодне й гаряче твердіння, водотвердіючі, й клеї, що універсально твердіють);
- формою випуску (тверді, пастоподібні, рідкі);
- деформативністю клейового з'єднання (тверді й еластичні з'єднання);
- відношенням до нагрівання (термопластичні й термореактивні);
- життєздатністю клейового матеріалу;
- умовами експлуатації клейового з'єднання (загального призначення, високоміцні, водостійкі, корозійностійкі, мастило-, бензино- і розчинностійкі, світлостійкі, температуростійкі, електро- і теплопровідні, електроізоляційні, вакуум-щільні, оптично прозорі й ін. спеціального призначення).

Клеї характеризуються такими властивостями як в'язкість, механічна міцність, волого- та хімічна стійкість, життєздатність, горючість, токсичність, вибухонебезпечність.

В'язкість (робоча консистенція) є однією із реологічних властивостей клею і в основному визначає його життєздатність та технологічні умови нанесення чи формування з'єднання. Від показника в'язкості залежить адгезійна міцність зчеплення, яка, у свою чергу, визначається мірою проникнення клею у пори чи нерівності основи та адгезиву.

Міцність клею у твердому стані має бути співмірною із міцністю субстрату та адгезиву [56, 57]. Від виконання даної умови залежить міцність зчеплення матеріалів, адже руйнування може відбуватись як на межі поділу фаз «клей – основа» або «клей – адгезив» (адгезійне руйнування), так і у об'ємі безпосередньо самого клею (когезійне руйнування) [58, 59].

Життєздатність клею – це час, впродовж якого після гідродинамічного суміщення інгредієнтів за оптимальних пропорцій отримують суміш, придатну для формування композицій, покриттів чи склеювання матеріалів за наперед заданими технологічними режимами.

Клеї на основі синтезованих полімерів (поліефірні, епоксидні, фенолформальдегідні, поліуретанові смоли та ін.) відрізняються підвищеними показниками адгезійної й когезійної міцності, а також хімічною стійкістю в умовах впливу агресивних середовищ. Клеї на основі природних полімерів навпаки характеризуються достатньо низькими показниками хімічної стійкості та стійкістю до впливу агресивних середовищ і мікроорганізмів.

Клеї на основі термореактивних (епоксидних, фенолформальдегідних, кремнієорганічних, поліуретанових та ін.) смол можуть працювати при температурах 60...300 °С. Авторами [1] показано, що клеї на основі епоксидних смол ділять на дві групи: холодного (Л-4, ВК-9, ЕПО й ін.) і гарячого (ВК-32-ЕМ, ДО-153, ФЛ-4С, ВК-1 та ін.) твердіння. Твердіння клеїв відбувається за допомогою твердників без виділення побічних летких продуктів, при цьому майже не спостерігають усадки в ПКМ (за умови наявності в них наповнювачів). Епоксидні клеї завдяки полярності відзначаються підвищеними показниками адгезійної міцності до металів, сплавів, скла, деревини та ін. Крім того, вони відзначаються, порівняно з іншими полімерними композитами, поліпшеною міцністю, атмосферостійкістю, стійкістю до проникнення агресивних середовищ (бензин, нафта, мінеральні мастила, розчини лугів та кислот), підвищеними діелектричними властивостями. Клеї на основі епоксидних смол гарячого твердіння є конструкційними, тому їх застосовують для склеювання металів, феритів, кераміки, базальтових, скло- та вуглепластиків [59, 60]. Епоксидно-кремнієорганічні клеї ТКМ-75, Т-73 використовують для приклеювання різальних частин під час виготовлення інструментів.

Слід виокремити також й термостійкі клеї, які отримують на основі ароматичних полімерів, що містять гетероцикли (полібензимидазолів, поліімідів), і карборанутримувальних полімерів. Карборани – це борорганічні з'єднання, що мають загальну формулу $B_N C_2 H_{N+2}$, а за властивостями вони близькі до ароматичних полімерів [1, 47]. На сьогодні відомі карборанутримувальні фенольні, епоксидні, кремнієорганічні й інші клеї.

Як було наведено вище ПКМ використовують не лише у вигляді захисних покриттів та клеїв. Широко застосовують також герметики на основі полімерних композитів. Авторами [1, 47] констатовано, що герметики (герметизуючі суміші) – це матеріали й вироби, які застосовують для ущільнення й герметизації клепаних, зварених і болтових з'єднань, паливних відсіків і баків, різних металевих конструкцій, стикових сполучень будівельних деталей і конструкцій й ін. Основні вимоги до герметиків: висока адгезія до матеріалів, еластичність і непроникність для різних середовищ, тепло- і морозостійкість, висока хімічна стійкість.

Герметики класифікують за складом (каучукові, смоляні й каучуково-смоляні) і за призначенням (загального й спеціального призначення).

Поширеними герметиками на основі каучуку є тиоколові, які отримують з полісульфідного каучуку. Такі матеріали містять сірку у структурі основного ланцюга макромолекул. Це забезпечує підвищені показники адгезійної міцності даного виду герметиків до різних матеріалів, хімічну стійкість, газо- і паронепроникність. Найпоширенішими герметиками є тиоколові: У-30М й Ут-31 з терміном життєздатності – 20...25 років. Герметики з високою ефективністю застосовують у транспорті: суднобудування, авіаційна та автомобільна промисловість, а також для будівельної техніки.

Широко поширеними й високоефективними є смоляні герметики, зокрема: епоксидні, анаеробні, кремнісорганічні та ін.

Епоксидні герметики відзначаються підвищеними експлуатаційними характеристиками та великим терміном старіння, тому їх часто застосовують при вібраційних й ударних навантаженнях, в умовах впливу знакозмінних температур [61]. Вони бувають холодного й гарячого твердіння. Герметики холодного твердіння здатні довгостроково працювати при температурах від -60 до +75 °С, а гарячого – від -60 до +140 °С. Епоксидні герметики застосовують для герметизації металевих і склопластикових виробів. Герметик УП-5-122АТ стійкий до палива й мастил, УП-6-103 використовують в шахтних апаратах, УП-5-105-2 – в електрорадіотехніці [62, 63].

Анаеробні герметики (анатерм, унігерм) отримують на основі поліакрилатів. Ці герметики при твердненні відзначаються не значною усадкою, є стійкими до віброударів, впливу агресивних середовищ і знакозмінних температур ($-200...+200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Анаеробні герметики застосовують для герметизації мікродефектів, у зварних з'єднаннях, заливках, штампованих деталях, а також для герметизації трубопроводів.

Кремнієорганічні герметики (віксинт, еластосил) відрізняються підвищеною теплостійкістю [64]. Зокрема, віксинт застосовують для поверхневої герметизації металевих з'єднань, в електро-, радіоапаратурі, у клепаних і зварених з'єднаннях, може працювати у діапазоні температур від -6 до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$, є діелектриком.

Додатково відзначимо групу герметиків спеціального призначення, до яких відносять компаунди – полімерні композиції на основі полімерів або мономерів [65]. Вони призначені для заливання або просочення струмопровідних схем і деталей з метою їхньої ізоляції в електро- і радіоапаратурі. Такі герметики бувають термореактивними (на основі епоксидних, поліефірних й інших смол) і термопластичними (на основі бітумів, воскоподібних діелектриків і термопластичних полімерів – полістиролу, поліізобутилену та ін.). Найбільшою теплостійкістю відзначаються епоксидні й кремнієорганічні компаунди.

1.2. Екологічні проблеми виробництва та застосування антикорозійних полімерних композитів на транспорті

Широке застосування полімерних матеріалів на транспорті передбачає підвищені вимоги до довговічності їх та надійності при експлуатації. Однією з найважливіших властивостей полімерних матеріалів є висока корозійна стійкість, яка залежить не лише від властивостей захисного покриття, але й від виду, хімічного складу агресивного середовища та умов його впливу.

Зовнішні агресивні середовища суттєво впливають на полімерні композити, змінюючи їхню структуру та властивості. Значимо, що важливим у

негативному плані є можливість руйнування матеріалів у об'ємі внаслідок проникнення агресивних середовищ, тоді як ушкодження на поверхні покриттів ззовні не виявляються. Виходячи з цього, антикорозійні полімерні покриття повинні відзначатися поліпшеною адгезійною міцністю з одного боку, а також підвищеними показниками когезійної міцності з другого боку, що попередить проникнення у структуру покриття молекул навколишнього середовища.

Згідно розклинюючого ефекту П.О. Ребіндера [66, 67] корозія ПКМ є результатом подолання сил взаємодії між атомами макромолекул під впливом окислювальних агентів, термічного, радіаційного, механічного впливу та інших енергетичних факторів, а також у результаті хімічної взаємодії поверхні адгезиву з агресивними середовищами. При цьому в полімерних композитних покриттях відбуваються деструктивних процесів.

Окислювальну деструкцію полімерів спостерігають у результаті впливу кисню з повітря чи озону. Крім того, у під час експлуатації матеріалів та покриттів на їх основі поверхня адгезиву піддається впливу сонячних променів, вологи, знакозмінних температур. Як наслідок у результаті зовнішнього впливу відбуваються зміни у структурі ПКМ, що обумовлює їхнє передчасне старіння.

На початковій стадії окислювальної деструкції полімеру кисень приєднується до бокових груп макромолекул полімерної матриці. Швидкість цієї реакції визначається хімічним складом основного ланцюга макромолекул полімеру та умовами дифузії кисню у об'єм матриці [68]. Таке приєднання кисню викликає утворення нових функціональних груп, які обумовлюють збільшення полярності полімеру, що призводить до погіршення когезійної міцності, зменшення пружності та підвищення крихкості.

Утворення гідроперекисних груп прискорюється з підвищенням концентрації кисню в полімері та зі збільшенням температури [69]. Опромінення світлом, особливо ультрафіолетовою частиною спектру, активізує цей процес. Такі групи легко розкладаються з утворенням вільних радикалів, які ініціюють процес окислення, погіршуючи антикорозійні властивості захисного покриття. Подальші реакції радикалів призводять до зниження

молекулярної маси полімеру, що обумовлює погіршення його когезійних властивостей, внаслідок чого інтенсифікується деструкція адгезиву.

Під термічною деструкцією розуміють перебіг процесів термоокислення покриття при одночасній дії підвищених температур та кисню [70]. Для протидії ПКМ окислювальній чи термічній деструкції у зв'язувач вводять добавки, які упереджують старіння (феноли, аміни), чи стабілізатори (солі свинцю, кадмію, барію, кальцію). Стабілізатори та добавки не повинні погіршувати фізико-механічні властивості ПКМ, тому їх вводять за оптимального вмісту.

Механічна деструкція полімерів відбувається під дією механічних (статичних, динамічних чи циклічних) навантажень, що перевищують межу міцності матеріалів [71]. Така деструкція в присутності кисню повітря, за підвищеної вологості чи теплового поля інтенсифікується.

Слід звернути увагу на вплив мікроорганізмів щодо погіршення властивостей полімеркомпозитних покриттів для захисту засобів річкового та морського транспорту. У цьому випадку спостерігають біологічну деструкцію [72, 73]. Метаболіти, у тому числі ензими, викликають деструкцію самого полімеру, що проявляється у втраті блиску чи утворення раковин на поверхні адгезиву. Деякі види мікроорганізмів та бактерій використовують як поживне середовище пластифікатори чи наповнювачі, що є у складі ПКМ, прискорюючи старіння покриття. Безумовно це призводить до руйнування міжфазових зв'язків, погіршення когезійної міцності і, як наслідок, антикорозійних властивостей матеріалів.

Більшість природних високомолекулярних сполук чи їхніх похідних – джерело харчування для мікроорганізмів. Навпаки, більшість синтетичних полімерних матеріалів не є поживним середовищем для мікроорганізмів і у присутності їх розмноження останніх пригнічується. Однак, присутність у ПКМ наповнювачів, пластифікаторів, стабілізаторів, які містять вуглець, може спричиняти руйнування покриттів, виготовлених навіть з достатньо хімічно стійких полімерів.

Під хімічною деструкцією полімерних композитів розуміють хімічну взаємодію макромолекул з агресивним навколишнім середовищем. Слід відзначити схильність органічних чи неорганічних полімерів до окислювальних процесів, які призводять до зміни як фізико-хімічних, так і технічних показників властивостей матеріалів [74, 75].

Особливо швидко ці процеси, які називають старінням, проходять при комбінованому впливі кисню повітря та ультрафіолетового випромінювання, а також при підвищенні температури навколишнього середовища. При цьому реакції можуть розвиватися у двох напрямках: перший з них пов'язаний з деструкцією, під якою розуміють сукупність процесів, які призводять до зменшення довжини молекул полімеру, тобто до їх руйнування; другий напрямок, навпаки, призводить до агрегування молекул чи до об'єднання ланок молекул, що обумовлює зменшення еластичності, підвищення жорсткості полімеру та збільшення не тільки міцності, але і крихкості виробів на його основі [75].

У матеріалах, що працюють під навантаженням, зазвичай виникає сітка мікротріщин та інших дефектів, які призводять практично до повної втрати структурно-механічних властивостей виробу.

Механізм руйнування багатьох полімерів, так само як і процес їх утворення, – ланцюговий. Це дозволяє пропонувати у вигляді ефективних способів гальмування процесів руйнування – зменшення вірогідності їх зародження. З цією метою у полімерний зв'язувач на початковому етапі формування ПКМ вводять нано- та мікродисперсні мінеральні наповнювачі, дискретні та неперервні волокна.

При введенні у полімери тих чи інших наповнювачів зазвичай враховують сукупність властивостей, які вони надають ПКМ. Зокрема, у випадку застосування наповнювачів різної фізичної природи та дисперсності підвищуються показники фізико-механічних чи теплофізичних властивостей полімерних композитів.

З точки зору фізико-хімічних процесів, що обумовлюють такі зміни, розглядають взаємодію зв'язувача з наповнювачем, яка проходить на межі поділу фаз. При цьому виникають ЗПШ, які відрізняються за властивостями від аналогічних характеристик, якими відзначається полімер у об'ємі.

Отже, полімерні композити, у яких полімерний зв'язувач взаємодіє з наповнювачами – порошкоподібними (оксиди, карбіди металів, тальк, кварцовий пісок), волокнистими (вуглецеве, скляне, деревне волокно, костриця льону), застосовують у транспорті не лише з метою підвищення хімічної стійкості, поліпшення механічних та деформаційних показників ПКМ та покриттів на їх основі, але й для отримання значного економічного ефекту. При цьому слід врахувати, що оптимальна міцність композитів досягається при введенні оптимальної кількості наповнювачів, природа і дисперсність яких вибирається з урахуванням сил адгезійного зчеплення між компонентами. Крім того, волокнисті і мікродисперсні наповнювачі запобігають розвитку фронту мікротріщин за рахунок бар'єрного ефекту, особливо на межі поділу фаз [76].

При введенні добавок у вигляді наповнювачів ПКМ набувають нових властивостей, необхідних, наприклад, для виробів, які експлуатують у критичних умовах. Зокрема, полімерні матеріали мають зазвичай на порядок вищий, порівняно з металами і сплавами коефіцієнт термічного розширення. Уведення у полімер наповнювача неорганічного походження, наприклад, кварцу, вапняку, цементу, графіту, сприяє суттєвому зниженню показників коефіцієнта термічного розширення полімеру.

Для ПКМ, які експлуатують в умовах динамічних та циклічних навантажень, знакозмінних температур, особливе значення набувають питання стабільності властивостей у часі. У такому випадку введення лише наповнювачів може бути недостатнім. Тому у даному випадку широко застосовують інгібітори – речовини, здатні різко гальмувати ланцюгові реакції деструкції. До ефективних інгібіторів відносять деревносмоляні антиокислювачі, збагачені фенолами, а також похідні бензофенолу, деякі аміни та стеарати кальцію і барію.

Додатково поліпшують еластичність полімерів шляхом внутрішньої чи зовнішньої пластифікації за рахунок використання «прищеплених» полімерів з активними до хімічної чи фізичної взаємодії боковими групами та сегментами. Як пластифікатори застосовують фосфати, аліфатичні смоли, диметилфталат, бутилстеарат та ін.

Водночас автори [77] зазначають, що для зменшення горючості ПКМ застосовують галоїдопохідні (полівінілхлорид, хлорований парафін), кремнійорганічні сполуки (силікони), а також антипірени (фосфорнокислий амоній). Іноді одна й та сама речовина у ПКМ може виконувати одночасно кілька функцій. Так, фосфати використовують одночасно як антипірени і пластифікатори. Наповнювачі можуть виконувати функції антиокислювача, пігменту, а також компонента, який підвищує непроникність матеріалу.

При виготовленні та застосуванні у транспорті ПКМ, а також виробів та покриттів з них необхідно зауважити, що на стадії виготовлення та застосування деякі з них можуть негативно впливати на навколишнє середовище. Характер впливу синтетичних полімерів і ПКМ на організм людини визначається їхньою хімічною будовою та фізико-хімічними властивостями. Різноманітні полімерні композити і їхні низькомолекулярні леткі домішки, впливаючи на організм, можуть викликати будь-які біологічні реакції, в тому числі сенсibiliзуючого, мутагенного, канцерогенного та фіброгенного характеру.

Для існуючого асортименту ПКМ, з урахуванням способів їх формування і переробки, слід виокремити окремі етапи виробництва (синтез полімерів, формування виробів та їх нанесення), які потребують екологічного контролю. Наприклад, на етапі синтезу полімерів основними причинами забруднення виробничого середовища шкідливими речовинами є періодичність процесів, відсутність комплексної механізації, дистанційного контролю і управління процесами, використання недосконалого обладнання, наявність ручних виробничих операцій, у тому числі – відбирання проб з необхідністю застосування спеціальної апаратури.

При цьому працівники можуть зазнавати комплексної (інгаляційна та через шкіру) дії недополімеризованих летких продуктів синтезу смол (мономерів), побічних продуктів реакції поліконденсації (аміаку, хлористого водню), додатково введених інгредієнтів (пластифікаторів, розчинників, каталізаторів тощо), які не вступають у хімічний зв'язок з полімером, продуктів деполімеризації смол (при ручних операціях).

Процеси формування виробів (екструзія, пресування, лиття під тиском тощо), при яких полімери підлягають термічній обробці, характеризуються впливом на працівників суміші продуктів термоокислювальної деструкції. Поряд з такими продуктами при виготовленні виробів з пластмас у повітря виробничих приміщень можуть надходити і хімічні речовини, характерні для попереднього етапу технології формування. Під час подальшої обробки виробів з пластмас (різання, шліфування, полірування) повітря виробничих приміщень забруднюється пилом та високодисперсними аерозолями.

Проектування і реалізація технологій виготовлення виробів з ПКМ повинні передбачати необхідні правила охорони праці, техніки безпеки та заходи щодо захисту навколишнього середовища від забруднення.

За останні роки в Україні були закладені основи екологічного законодавства, здійснені структурні реформи у галузі природоохорони та використання природних ресурсів, розроблені принципи нової екологічної політики і механізми її реалізації.

Хімічна промисловість України є однією з найбільш розвинених галузей економіки. Хімічний комплекс України є істотною ланкою хімічного потенціалу на Європейському континенті. Галузі, пов'язані із синтезом та застосуванням полімерних, синтетичних, у тому числі лакофарбових, матеріалів сумарно складають приблизно до 30 % виробництва хімічного комплексу [78]. Структурний баланс сировинних ресурсів в світовій економіці за останнє десятиліття різко змінився. Одним з провідних і динамічних сегментів хімічної індустрії є виробництво полімерних матеріалів. Не випадково, рівень виробництва полімерів і пластмас став одним з провідних показників розвиненості країни [79, 80].

Науково-технічний прогрес і, зокрема, розширення обсягів виробництва транспортних засобів (судно-, авіа-, автомобілебудування тощо), вивели виробництво полімеркомпозитних матеріалів у розвинутих країнах та в Україні на рівень провідних галузей. Транспортна галузь є одним з провідних споживачів полімерних композитів і захисних покриттів на їх основі [81-83]. Зазначимо, що більшість ПКМ транспортного призначення є сумішшю хімічних сполук, які виділяються у оточуюче середовище в процесі синтезу, формування і експлуатації виробів, забруднюючи виробниче та оточуюче середовище, питну воду, продукти харчування, а також є шкідливими гігієнічними та екологічними чинниками [84-88]. Полімерні композити і захисні покриття на їх основі у транспортній галузі все більше заміщають традиційні матеріали (метали і сплави). Порівняно із відомими матеріалами вони мають переваги під час експлуатації в критичних умовах завдяки підвищеним показникам міцності, легкості, еластичності та корозійної стійкості [89-91]. ПКМ не піддаються корозії, що обумовлює їх стійкість до впливу агресивних середовищ та інших атмосферних чинників; а також вони є бактерицидними. Окремі полімери мають велику різноманітність позитивних декоративних властивостей, що має психологічне і естетичне значення [88]. На сьогодні промисловістю виробляється і поставляється на світовий ринок широкий спектр полімерних композитів, які є антикорозійними, зносостійкими, термо-, звуко-, електроізоляційними, декоративно-оздоблювальними та ін. [92-94].

Разом з широким спектром поліпшених властивостей полімерні композити мають недоліки: здатність до старіння, низька теплостійкість, горючість, здатність генерувати на поверхні заряди статичної електрики, можливість пилоутворення, стимулювання розвитку на їх поверхні мікроорганізмів, що викликає роздратування шкірних покривів і алергічний ефект [95-98]. Авторами [79] обґрунтовано, що ПКМ є місцем життєдіяльності для різних мікробів і мікроскопічних грибів, зокрема патогенних для людини. У результаті розмноження на поверхні ПКМ мікроорганізмів (біодеструкторів) може змінюватися їх структура і міграційна здатність [99]. Проте найбільше

гігієнічне значення має здатність ПКМ виділяти леткі органічні і неорганічні хімічні речовини (зокрема, важкі метали), а також продукти фото- і оксидодеструкції (леткі речовини, що утворюються в полімерах при дії сонячних променів і за рахунок окислення) [100].

За останні два десятиріччя змінився не тільки асортимент, технологія виготовлення й застосування ПКМ і виробів та покриттів з них, але й умови та ступінь контакту людей з небезпечними хімічними інгредієнтами [101]. Розвиток промисловості полімерів пов'язаний з необхідністю створення нових матеріалів із заданим поєднанням властивостей. Це, в першу чергу, підвищена міцність, пластичність, термостійкість, пожежна безпечність тощо. Розробка нових добавок до пластичних композитів є одним з найбільших технічних досягнень останніх десятиліть. До них відносяться: пластифікатори, наповнювачі, модифікатори, стабілізатори, антипірени, антиоксиданти, антимікробні добавки табл. 1.2 [102, 103]. Наведені у таблиці дані дають уяву про деякі небезпечні чинники інгредієнтів та ПКМ в цілому і дозволяють їх розглядати як забруднювачі у виробництві, на транспорті і у побуті.

Спектр мігруючих речовин може бути різноманітним і включати різні в хімічному й функціональному співвідношенні класи сполук, перелік яких асоціюється з мономерами, низькомолекулярними продуктами синтезу, які вводять у різних співвідношеннях та концентраціях для покращення необхідних експлуатаційних характеристик ПКМ [79, 104, 105]. Перелічені вище інгредієнти вносять вагомий внесок у формування хімічного складу та гігієнічних властивостей нових полімеркомпозитних об'єктів транспортного призначення [106, 107]. Незважаючи на значний досвід застосування пластифікаторів у полімерах, питання про вплив таких добавок на перебіг процесів формування сіткової структури реактопластів, яка визначає їх властивості, у тому числі й санітарно-гігієнічні, залишається недостатньо вивченим [108]. При цьому десорбція пластифікаторів є однією з основних причин погіршення показників експлуатаційних характеристик полімерних композитів [109].

Таблиця 1.2

Хімічні сполуки, які використовують як добавки до ПКМ
транспортного призначення

Добавка	Хімічна назва	Призначення
Пластифікатори	Ефіри фталевої кислоти, хлорпарафіни, трикрезилфосфат, епоксисполуки	Для надання пружності і пластичності
Модифікатори та емульгатори	Модифікатори для епоксидних смол, що містять гідроксильні, карбоксильні і карбонільні функціональні групи (епоксипохідні бензойної, 2-оксибензойної, 2-метоксибензойної кислот)	Для поліпшення теплостійкості, ударної міцності, еластичності
Стабілізатори	Сполуки цинку, барію, кадмію, сурми, олова; триосновний сульфат свинцю, стеарат кальцію, ірганокс-561, хлорид барію, дифенілолпропан	Для термостабілізації
Наповнювачі	Крейда, мармур, скляні луски, склотканина, алюміній, тальк, слюда, доламіт, двоокис титану, целюлоза, вуглецеві нанотрубки, бавовняне волокно, силікат кальцію, карбід титану, оксид алюмінію, оксид заліза	Для поліпшення деформційно-міцнісних характеристик, електро- і теплопровідності, термостабільності і зниження горючості
Твердники	Твердники епоксидних смол: олігоамід, амідоімідазолін, поліетиленполіамін, диетилентріамін, триетилентетраамін, олеїнова кислота	Клеї, компаунди
Антипірени	Червоний фосфор, фосфат амонію, двооксид кремнію, гідриди металів, броморганічні сполуки, поліуретан, N-трихлорметилоліміди поліхлорованих поліциклічних дікарбонових кислот	Для зниження займистості і горючості

Пластифікатори (переважно диетиленгліколі, ефіри фталевої кислоти) істотно впливають не тільки на показники міцності, пластичності та твердості ПКМ, але й мігрують у навколишнє середовище, представляючи істотну небезпеку для здоров'я населення [110-114]. Забруднення випарами пластифікаторів є серйозною проблемою, яка особливо загострена у транспортній галузі у зв'язку з високою насиченістю такими інгредієнтами полімерних компаундів, що підвищує рівень хімічної небезпеки для персоналу і пасажирів. З цим безпосередньо пов'язані питання щодо застосування цього класу полімерів у судно-, авіа- та автомобілебудуванні, а також на численних ремонтних підприємствах [115-120].

На сьогодні одним з найбільш ефективних шляхів поліпшення експлуатаційних характеристик ПКМ є модифікація структури матриць. Зокрема, для лакофарбових покриттів застосовують методи формування гетерогенних систем шляхом емульгування смол у воді із застосуванням ПАР [121]. Постійно зростаючі вимоги до пожежної безпеки, жорсткі гігієнічні та протипожежні регламенти і норми, стали важливим важелем для створення нових і модифікації існуючих ПКМ, застосування системи заходів, спрямованих на поліпшення їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей [122-132].

На основі проведених авторами [133-138] досліджень встановлено синергетичний вплив модифікаторів на властивості епоксидних матриць.

Зокрема, встановлено динаміку адгезійних і когезійних властивостей модифікованої матриці від вмісту модифікатора 4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-діетилдитіокарбамату) [133, 134]. Показано, що для формування матеріалу із поліпшеними адгезійними властивостями необхідно вводити 0,10 мас. % модифікатора на 100 мас. % олігомеру ЕД-20. Такі матеріали мають наступні властивості: адгезійна міцність при відриві – 26,0 МПа, адгезійна міцність при зсуві – 12,0 МПа, а залишкові напруження – 2,8 МПа. Для формування матеріалу із поліпшеними когезійними властивостями необхідно вводити 0,1...0,5 мас. % модифікатора. Такі матеріали мають наступні

властивості: межа міцності під час згинання – 92,3 МПа, модуль пружності при згинанні – 3,11 ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – 347 К.

Авторами [135] встановлено динаміку адгезійних і когезійних властивостей модифікованої матриці від вмісту модифікатора 3,3¹ – (1,4-фенілен)біс(2 – хлоропропіонітрилу). Для формування матеріалу із поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями необхідно вводити 0,1 мас. % модифікатора на 100 мас. % олігомеру ЕД-20. Така матриця має наступні властивості: адгезійна міцність при відриві – 25,7 МПа, адгезійна міцність при зсуві – 2,3 МПа, залишкові напруження – 2,1 МПа, межа міцності під час згинання – 90,0 МПа, модуль пружності при згинанні – 2,9 ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – 346 К.

Визначено оптимальний вміст 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанато-феніл)пропіоаміду у модифікованій матриці з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями [136]. Для отримання матриці з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно у епоксидний зв'язувач вводити модифікатор за вмісту 1,0 мас. % на 100 мас.% олігомеру ЕД-20 та 10 мас. % твердника ПЕПА. Такий матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – 30,5 МПа, адгезійна міцність при зсуві – 12,6 МПа, залишкові напруження – 2,1 МПа. Для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 вводити модифікатор за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас. %. У такому випадку формується композит з наступними властивостями: межа міцності під час згинання – 74,4...74,8 МПа, модуль пружності при згинанні – 3,0...3,2 ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – 347...349 К.

Авторами [137, 138] обґрунтовано динаміку адгезійних і когезійних властивостей модифікованої матриці від вмісту модифікатора 1,4-біс(N,N діетилдитіокарбамато)бензену. Встановлено оптимальний вміст модифікатора у епоксидній матриці з поліпшеними адгезійними властивостями, який складає 0,5 мас. % на 100 мас. % олігомеру ЕД - 20. При цьому адгезійна міцність при відриві становить 25,7 МПа, адгезійна міцність при зсуві –

10,4 МПа, а залишкові напруження – 1,6 МПа. Для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 вводити модифікатор за вмісту 0,1 мас. %. При цьому межа міцності під час згинання становить – 93,1 МПа, модуль пружності при згинанні – 2,9 ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – 348 К.

Підсумовуючи дані аналізу нових розробок у контексті поліпшення механічних, теплофізичних і, як наслідок, антикорозійних властивостей, а також у галузі гігієни, токсикології ПКМ із врахуванням екологічності в промисловості й на транспорті, можна констатувати наступне.

1. За останні десятиріччя значно зросли показник споживання полімерних композитних матеріалів у провідних країнах світу та в Україні. У першу чергу на транспорті застосовують великотоннажні матеріали на основі епоксидних та поліефірних матриць, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол.

2. Транспортна галузь є одним з провідних споживачів полімерної продукції і завдяки специфіці експлуатації потребує першочергового розвитку підходів до підвищення у комплексі механічних, теплофізичних та антикорозійних характеристик виробів та захисних покриттів, а також критеріально-техічної бази гігієнічного регламентування полімерних композитів на транспорті [79].

3. З урахуванням специфіки експлуатації і високого рівня ризику виникнення надзвичайних ситуацій у транспортній галузі дослідження, токсикологічна оцінка і гігієнічна регламентація полімерних композитів на транспорті повинні ґрунтуватися на тенденціях впливу усіх у комплексі компонентів щодо синергетичного ефекту в покращенні властивостей композитів та попередження їх старіння під час довготривалої експлуатації транспортних засобів, враховуючи терміни перебування людей під впливом інтенсивної дії токсичних сумішей хімічних речовин, особливо у критичних аварійних ситуаціях.

4. На основі вивчення закономірностей міграції хімічних речовин у повітря кают, салонів транспортних засобів, з урахуванням особливостей

вентиляції, роботи систем кондиціювання повітря, мікроклімату, підтверджено токсиколого-гігієнічне значення полімерних композитів у звичайних умовах експлуатації як складної комбінації факторів малої інтенсивності, а також досягнення ними небезпечних для здоров'я і життя людей показників у надзвичайних ситуаціях, в першу чергу, при пожежі [79].

1.3. Практичне використання епоксидних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту

Авторами [139] обґрунтовано широкий спектр застосування епоксидних полімерних композитів для ремонту й відновлення деталей чи об'єктів засобів транспорту. Актуальним у тому числі є застосування ПКМ у вигляді фундаментних підкладок при встановленні редуктора головного двигуна. Це дозволяє суттєво збільшити ресурс експлуатації і підвищити фізико-механічні, теплофізичні та інші експлуатаційні характеристики фундаментних підкладок й механізмів під впливом статичних і динамічних навантажень. Актуальним є використання ПКМ на основі епоксидних зв'язувачів, дисперсних і волокнистих наповнювачів. Такі матеріали відзначаються технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні та підвищеними експлуатаційними характеристиками при наперед заданих умовах роботи. Розроблення нових матеріалів з поліпшеними властивостями не можливе без досліджень їх експлуатаційних характеристик. На жаль, не достатньо уваги приділено дослідженню впливу міжфазових явищ при структуроутворенні композитів на їхні властивості, особливо при науково-обґрунтованому введенні наповнювачів. Фізичні і хімічні процеси при формуванні матеріалів на межі поділу фаз охоплюють увесь комплекс реакцій взаємодії макромолекул олігомеру з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які регулюють технологічними режимами формування композитів.

Розвиток хімії та інженерії матеріалів створює великі можливості для розробки спеціальних конструкційних композитів і технологій, застосування

яких призвело до значних технічних, економічних і експлуатаційних ефектів. Прикладом таких матеріалів є термореактивні ПКМ на основі епоксидних смол. Їх використовують як фундаментні підкладки машин та суднових механізмів, а також об'єктів на суші, що вимагають точної установки та надійного кріплення.

З плином часу виявили, що полімерні композити є надійним матеріалом для застосування у вигляді фундаментних підкладок для машин завдяки наступним факторам:

- можливість лиття, без додаткової обробки фундаментних підкладок різних розмірів і форм на місці їх застосування;
- підвищені механічні та експлуатаційні характеристики ПКМ;
- значне скорочення часу і зниження вартості монтажу машин та пристроїв на фундаментах.

Фундаментні підкладки з пластмас, литі безпосередньо на об'єкті, точно заповнюють передбачений для них простір між поверхнею фундаменту і основою машин. Це забезпечує добре стикування їх монтажних поверхонь (рис. 1.3).

Значні техніко-економічні та експлуатаційні ефекти, отримані при застосуванні нових матеріалів і сучасної технології монтажу, доведені на практиці та стали приводом для того, щоб така технологія була на сьогодні стандартом при установці машин і суднових пристроїв [140]. Її широко застосовують у Польщі, Німеччині, Великобританії, Китаї на суднобудівних і судноремонтних заводах. Завдяки технологічності і високим експлуатаційним характеристикам цю технологію широко застосовують також для монтажу багаточисельних об'єктів на суші.

З метою більш суттєвого уявлення проблем монтажу, а також розвитку напрямків у області матеріалів і технології, зупинимося більш детально на характерних особливостях способів установки машин та суднових пристроїв традиційним методом – з використанням металевих підкладок та новітнім – на литих підкладках з пластмас.

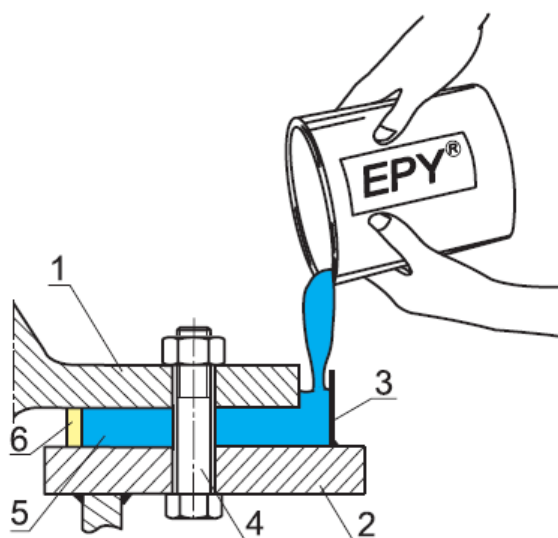


Рис. 1.3. Лита фундаментна підкладка з пластмаси:

1 – основа машини; 2 – фундамент; 3 – лобова стінка (жерсть);
4 – фундаментний болт; 5 – підкладка з пластмаси; 6 – форма з піни.

Традиційний метод монтажу важких машин і пристроїв на фундаменті з використанням металевих вирівнюючих підкладок має низку недоліків, до яких відносяться: необхідність точної механічної обробки опорних поверхонь, велика жорсткість металевих підкладок, мала поверхня контакту підкладки з опорами.

Перевагою застосування литих із ПКМ підкладок є можливість їх формування безпосередньо у формі на фундаменті (металевому або бетонному) під машиною (рис. 1.4), яку встановлено на судні. При цьому виключається багато додаткових робіт, спрощується монтаж і значно скорочується час виконання завдання. Крім чорнового механічного очищення і травлення поверхні фундаменту, не потрібно ніякої іншої спеціальної підготовки. Проблеми, пов'язані з присутністю різного типу нерівностей, корозійних раковин, непаралельності поверхонь, що створюють додаткові труднощі або взагалі виключають можливість застосування традиційних металевих підкладок, вирішуються у випадку виливки підкладок з ПКМ. Підкладки, литі безпосередньо під машиною, із застосуванням відповідної технології, точно дотикаються з опорними поверхнями фундаменту і машин [141]. Вони

заповнюють всі нерівності цих поверхонь (рис. 1.4, б), що створює умови, коли поверхня контакту є більшою від номінальної поверхні стику. Це забезпечує кращий розподіл нормальних тисків у контактні поверхні елементів, а також значну величину ефективного коефіцієнта тертя (близького або більшого від одиниці), що сприятливо впливає на дію дотичних зусиль на опорні поверхні.

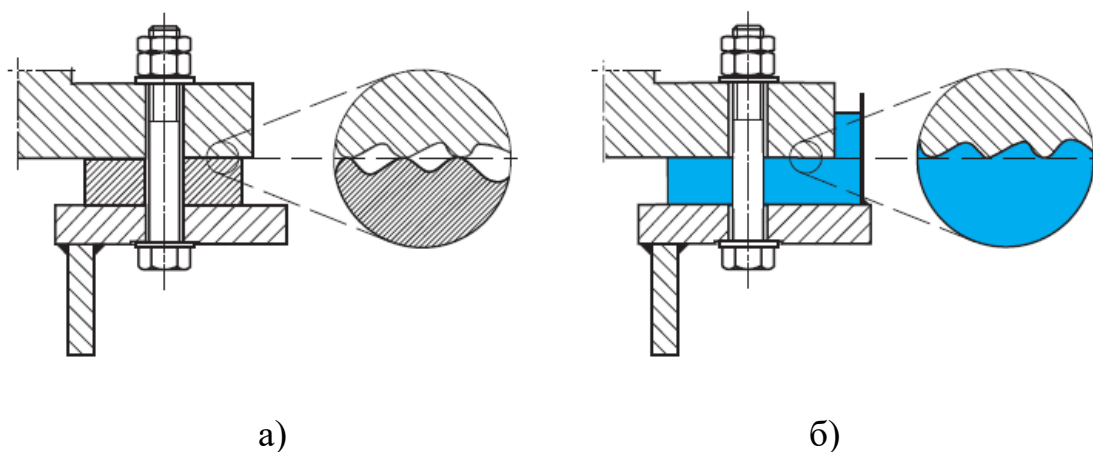


Рис. 1.4. Схеми фундаментного болтового з'єднання:

а) з металевою підкладкою; б) з полімерною підкладкою

Крім того, зазначимо, що фундаментні підкладки з ПКМ краще амортизують коливання і є ефективним бар'єром щодо поширення шумів [142]. На контактних поверхнях підкладок з основою машини і фундаменту не спостерігають корозію тертя (fretting), вибивання поверхонь та інші форми зносу.

Наведений вище спосіб поліпшення монтажних робіт, їх якості та скорочення часу установки суднових двигунів шляхом застосування демпферних еластичних фундаментних підкладок застосовують на судноверфях, у тому числі й при монтажі головних двигунів. Для цього використовують пластичний матеріал «Chockfast». Назва ПКМ «Chockfast» складається з двох слів «Chock» (фундаментна підкладка) і «fast» (швидкий), що означає в дослівному переводі «швидку фундаментну підкладку».

Новий метод монтажу машин і пристроїв на литих підкладках з ПКМ, завдяки багатьом перевагам, отримав широке визнання і увійшов в

суднобудівну практику не тільки при ремонтах, але й також при будівництві нових суден. На сьогодні виробляється кілька сортів полімерної композиції Chockfast. Особливу популярність отримав композит, який використовують для монтажу машин і судових пристроїв, під назвою Chockfast Orange.

Вимоги, що ставляться до ПКМ при формуванні фундаментних підкладок, є важливими у виконанні. Це особливо відноситься до монтажу головних двигунів, редукторів, підшипників гребних валів та інших пристроїв, що вимагають точного центрування. Підтвердженням цього може бути та обставина, що на сьогодні існують тільки три різновиди таких ПКМ, які отримали свідоцтва відповідності найважливіших класифікаційних товариств та виробників головних судових двигунів. Крім американського ПКМ Chockfast Orange і німецької Erocast 36, свідоцтва придатності класифікаційних товариств (які ведуть нагляд за будівництвом та ремонтом суден), а також виробників головних судових двигунів отримала польський ПКМ, що має назву EPU і виготовляється компанією Marine Service Jaroszewicz (MSJ) виключно з вітчизняної сировини.

Розробка ПКМ для фундаментних підкладок передбачає вирішення багатьох складних проблем, щодо складу, структури, а також технології лиття підкладок, установки та експлуатації машин. Виявлено [140], що фундаментні полімеркомпозитні підкладки мають більшу від сталі або чавуну міцність на стиск, а, отже, є кращим конструкційним матеріалом. Основні вимоги, що відносяться до ПКМ для фундаментних підкладок визначені в правилах класифікаційних товариств. У рідкому стані такі матеріали повинні характеризуватися відсутністю повітря і реологічними властивостями, в процесі твердіння – незначною усадкою, а у зшитому стані – відносно низькими показниками повзучості, підвищеним статичним опором і втомною стійкістю на стиск.

Характерною і важливою для практики властивістю полімерних композицій, які використовують для виготовлення фундаментних підкладок, є їх реактивність, що впливає на процес зшивання і значення температури полімеризації підкладки [143]. Реактивність композицій залежить від

температури заливання ПКМ у форму, температури навколишнього середовища, маси і форми підкладки, а також умов її охолодження.

Відносно висока температура зшивання забезпечує вищий ступінь гелеутворення ПКМ, що забезпечує кращі механічні властивості, тобто підвищені показники міцності, твердості і незначну повзучість фундаментної підкладки. ПКМ з високою реактивністю тверднуть за мінімальної температури лиття підкладок. ПКМ з незначною реактивністю, при великій теплостійкості і провідності фундаменту та основи машини, не забезпечують добре гелеутворення підкладок при низьких температурах навколишнього середовища [140]. Водночас, занадто висока реактивність може бути причиною виникнення у підкладці великих залишкових напружень і значної усадки в процесі тверднення. При цьому, слід враховувати температурно-часові показники екзотермічних процесів при полімеризації ПКМ, аналіз яких є необхідним для визначення основних етапів технології монтажу машин, наприклад таких як: мінімальна і максимальна температура навколишнього середовища при литві, необхідна температура пластмаси, яку заливають у форму, мінімальна і максимальна товщина підкладок, час твердіння, який залежить від температури навколишнього середовища.

Фундаментні підкладки постійно контактують з мастилами, паливом, водою. Внаслідок цього вони повинні бути стійкими до процесу старіння. Під час експлуатації підкладки піддаються впливу змінних температур і поверхневого тиску. Температура підкладок головних суднових двигунів у деяких випадках може досягати 80 °С. При такій температурі ПКМ повинні бути стійкими до повзучості, що лімітує, у свою чергу, максимальне значення допустимого тиску. Процес повзучості ПКМ повинен характеризуватися мінімальним відхиленням від заданої висоти підкладки. З цієї причини допускається максимальний тиск на фундаментну підкладку головних двигунів – 5 МПа, а ударна міцність на стиснення – 150 МПа.

Вимоги різних класифікаційних товариств, наприклад Germanischer Lloyd [144], передбачають виконання наступних критеріїв, за якими оцінюють ПКМ:

а) коефіцієнт поздовжньої пружності (при стиску) згідно ASTM D695 і ISO R 604;

б) твердість за Barcola ($^{\circ}$ B) згідно ASTM 2583 і DIN EN 59;

в) міцність на розтяг згідно ASTM D638 і ISO R 527;

г) міцність на стиск згідно ASTM D695 і ISO R 604;

д) міцність на зріз згідно ASTM D732;

е) міцність на вигин згідно ASTM D790 і ISO R 178;

е) опір при ударі (Izoda) згідно ASTM D256 (метод А) і ISO R 180;

ж) усадка згідно ASTM D2566;

з) швидкість поширення вогню згідно ASTM D635 і ISO R 1210;

і) просідання під навантаженням згідно ASTM D621 з урахуванням:

- часу, год: 24;

- температури випробування, $^{\circ}$ C: -30 / +23 / +50 / +70 / +100;

- навантаження на зразок, Н/мм²: 3,5 / 7 / 14 / 28;

й) коефіцієнт лінійного розширення, 1/К, згідно ASTM D 696 і DIN 52328, за температури від -50 до +150 $^{\circ}$ С;

к) коефіцієнт тертя по сталі для відливої і обробленої проби з використанням і без використання антиадгезійних речовин;

л) час зшивання при різних температурах;

м) стійкість до мастил, бензину і засобів холодного очищення;

н) стійкість до температури згідно ASTM D 696 і ISO R 75.

Крім того, класифікаційні товариства часто вимагають виконання додаткових різних спеціальних випробувань.

Упродовж останніх десятиліть для виготовлення фундаментних підкладок застосовують новий вид ПКМ, що має назву ЕРҮ. Хімічний склад такого ПКМ забезпечує швидке затвердіння, з незначною усадкою і без виділення побічних продуктів. Властивості даного ПКМ не поступаються властивостям сучасних пластичним композитам, запропонованими спеціалізованими у цій області фірмами західних країн, наприклад, Chockfast Orange (США) і EPOCAST 36 (ФРН). Згідно з договорами, підписаними з компанією Н.А. Springer marine-

industrie service GmbH (1995 p.), а також з ITW Philadelphia Resins (2001 p.) компанія MSJ є винятковим постачальником композицій Epocast та Chockfast і авторизованим виконавцем установки машин й пристроїв на підкладках, що відливаються з цих ПКМ у Польщі, Литві, Латвії та Естонії. У табл. 1.2 наведено найважливіші властивості ПКМ з ЕРУ, а також, для порівняння, властивості вищезазначених закордонних матеріалів [140].

Таблиця 1.2 [140]

Основні властивості ПКМ для фундаментних прокладок машин

Назва величини	Назва ПКМ		
	ЕРУ	Chockfast Orange	Epocast 36
Міцність на стиск, МПа	169	131	164
Модуль пружності, МПа	4915	3682	5610
Міцність на розтяг, МПа	46	34	49,4
Міцність на зсув, МПа	59.1	37,3	—
Твердість, °В	52	40...44	55
Густина, кг/м ³	1590	1580	—
Повзучість за температури 70 °С залежно від стискаючої напруги, мм:			
3,4 МПа	0,011	0,069	0,020
6,3 МПа	0,011	0,076	0,024
13,8 МПа	0,015	0,178	0,036
27,6 МПа	0,058	0,305	0,080
Час тверднення залежно від температури (в год)	24 год при 20 °С і 48 год при 15 °С	24 год при 20 °С і 48 год при 15 °С	24 год при 20 °С і 48 год при 16 °С

Композиції на основі ЕРҮ визнані провідними світовими виробниками суднових двигунів і класифікаційними товариствами нарівні з ПКМ CHOCKFAST ORANGE і EPOCAST 36, що пропонують компанії західних країн на сьогодні, які входять до складу американського концерну ILLINOIS TOOLS WORKS (ITW). ЕРҮ має сертифікати відповідних установ, що допускають її застосування при спорудженні доріг і мостів, а також при монтажі машин та пристроїв на транспорті. Виробництво композицій ЕРҮ, а також роботи зі встановлення машин і пристроїв проводять згідно з процедурами системи управління якістю відповідно зі стандартом DIN EN ISO 9002, що підтверджується сертифікатом Germanischer Lloyd № QS – 244 HH, отриманим компанією MSJ у 1994 р.

Для забезпечення розвитку компанія Marine Service – Jaroszewicz працює над вдосконаленням властивостей ЕРҮ і технології установки машин та суднових пристроїв, а також над вирішенням багатьох актуальних проблем, пов'язаних з розширенням області застосування цього методу монтажу різних об'єктів на суші (наприклад, важких верстатів, пресів, компресорів, мостових прольотів, гірських машин та інших) як у суднобудуванні, так і у інших галузях промисловості. З середини 90-х років ведуться інтенсивні дослідні роботи над проблемами демпферизації та ізоляції вібрації полімерними композитами, які застосовують для підкладок [145], втомної міцності, а також над новою, абсолютно оригінальною технологією затвердіння підкладок з використанням енергії мікрохвиль [146]. Результати дослідження доводять, що ЕРҮ не поступається за властивостями ПКМ, виробленими за кордоном.

Можна констатувати, що для проведення ремонтних робіт на транспорті, а також при формуванні фундаментних підкладок необхідно затрачати багато часу та високотехнологічне устаткування. Тому цікавим є використання у вигляді матеріалів для фундаментних підкладок полімерних матеріалів, зокрема на основі модифікованих епоксидних композитів. Підходи і напрямки формування таких композитів інтенсивно розвиваються на сьогодні в Україні та у провідних країнах світу.

Технологія монтажу машин і пристроїв на фундаментах з використанням литих з ПКМ підкладок, передбачає виконання жорстких вимог, а технологічний процес строго регламентований відповідними процедурами судноверфі, а також компанії, яка здійснює монтаж двигуна на судні.

Технологія формування полімерних композицій полягає у наступному. Перед формування композицій з незалежних інгредієнтів слід провести підготовчі роботи, позаяк після перемішування період желатинізації отриманих субстанцій становить 10...20 хв. Змішують компоненти впродовж часу 4...6 хв вручну за допомогою дреля з використанням спеціальної мішалки зі швидкістю обертання ротора – $n = 600...800 \text{ хв}^{-1}$. Крім того, у окремих випадках, за можливості, проводять гідродинамічне суміщення інгредієнтів за температури 15...20 °С. Під час тривалого складування рідких композицій наповнювачі мають тенденцію до осідання, особливо при підвищених температурах. Тому рекомендують попередньо перемішувати суміші (смола + наповнювач), що знаходяться в контейнері, перед суміщенням з твердником. Після введення твердника і наступним його перемішуванням з композиціями, рекомендують перед заливкою (у випадку формування тривимірних об'єктів) чи нанесенням (у випадку формування захисних покриттів) витримувати суміші впродовж часу 5...10 хв, залежно від температури навколишнього середовища, для видалення з них повітря.

Форму слід заливати повільно і безперервним литтям, щоб надати можливість видалення з композицій залишків повітря і уникнути «захоплення» нових повітряних включень. Заливку слід проводити безперервно до остаточного заповнення форми і горловини (мінімум 15 мм вище верхньої точки підкладки). Горловина рідкої субстанції (15...30 мм) створює деякий тиск і забезпечує запас пластмаси для всієї підкладки. Це є гарантією достатнього контакту литої підкладки з несучою поверхнею основи машин.

На рис. 1.5 показано різні приклади фундаментних підкладок, вилитих з ЕРУ [140]. На рис. 1.5, а показано стандартне з'єднання головного двигуна з підкладкою, вилитої з ЕРУ. Для зазначеного з'єднання особливістю є те, що

фундаментний болт закладений в отвір фундаментної плити, підкладки та основи корпусу двигуна з деяким зазором, а підкладка з надлишком відлита повністю у відповідній формі. Одним із способів уникнення основних технологічних труднощів при литві високих підкладок ($H > 50$ мм) та скорочення часу їх виготовлення на судні є їх вилівка з використанням заздалегідь заготовлених елементів (рис. 1.5, б). Ці елементи попередньо відливають з ПКМ, які тверднуть в оптимальних виробничих умовах.

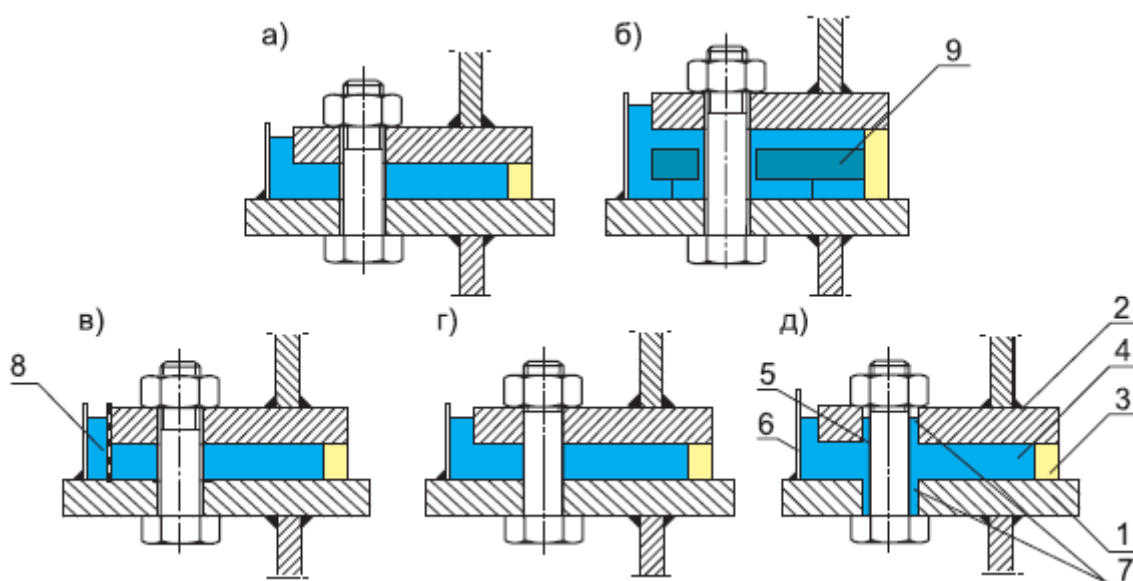


Рис. 1.5. Приклади фундаментних підкладок [140]:

а) зі звичайним фундаментним болтом; б) з раніше підготовленою заготовкою з ЕРҮ; в) з перфорованим елементом; г) з пригнаним болтом в металевих елементах і ЕРҮ; д) з пригнаним болтом в ЕРҮ:

1 – стрічковий фундамент; 2 – основа корпусу машини; 3 – форма з піни; 4 – підкладка з ЕРҮ; 5 – фундаментний болт; 6 – смуга; 7 – втулка з ЕРҮ; 8 – перфорований елемент; 9 – заготовка з полімеркомпозиту.

У багатьох фундаментних болтових з'єднаннях, особливо головного двигуна з бічними опорами, виникає необхідність видалення ливарних залишків підкладок. Ці залишки виконують лише технологічну функцію під час лиття та не несуть експлуатаційних навантажень. Їх видалення, як правило, є досить трудомістким процесом. Він може бути значно полегшений при використанні

перфорованих елементів, які розміщують у заливних формах (рис. 1.5, в). Їх видаляють разом із залишком після желатинізації підкладки (рис. 1.6) [140].

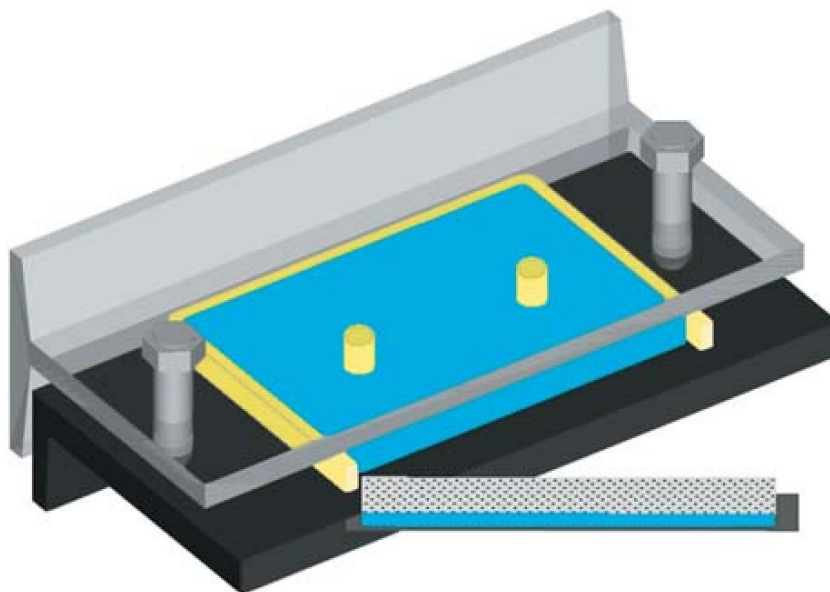


Рис. 1.6. Видалення ливарної головки разом з лобовою стінкою [140].

У фундаментних з'єднаннях головного двигуна часто використовують пригнані болти (рис. 1.5, г, д), застосування яких забезпечує його точну установку щодо фундаменту. Припасовування болтів традиційним способом (рис. 1.5, г), що полягає у шліфуванні стержня болтів і розсвердлювання отворів є трудомістким, дорогим і важким для виконання на судні.

Припасовування болтів в полімерному композиті зводиться до встановлення їх з деяким зазором у отвори плити фундаменту та заповнення форми композицією до рівня верхньої поверхні основи корпусу двигуна (рис. 1.5, д).

Тривалість полімеризації підкладки залежить від температури навколишнього середовища і становить:

- 72 год за температури 10 °С;
- 48 год за температури 15 °С;
- 24 год за температури 20 °С.

Під час полімеризації підкладок необхідно припинити роботи в машинному відділенні для того, щоб забезпечити виконання правил і періоду

центрування машин чи механізмів. Хімічні процеси, пов'язані з твердінням субстанцій, досить складні, а їх перебіг залежить від температури. Такі процеси є екзотермічними, а кількість хімічних зв'язків на одиницю об'єму композицій залежить від температури субстанції у процесі полімеризації. Під час реакції зшивання полімерних композицій температура субстанції спочатку зростає до деякої величини, а потім зменшується. При значній масі ПКМ і високій температурі зовнішнього середовища температура в матеріалі може бути занадто високою, що спричиняє руйнування підкладок. Водночас слід зауважити, що при низькій температурі композиції підкладки можуть затверднути тільки частково, що безумовно погіршує властивості ПКМ. Тоді необхідним є додаткове оброблення виробів під впливом теплового поля. Процес лиття та твердіння повинен бути підібраним таким чином, щоб максимальна температура субстанції досягала приблизно 80...90 °C. Тому вибір відповідних умов твердіння має дуже важливе значення і вимагає врахування багатьох факторів, у тому числі й температури фундаменту як основи. Залежно від цього підбирають відповідну кількість твердника.

Водночас при виконанні наведених вище робіт авторами [115, 123] конкретизовано вимоги щодо безпеки праці. Питання безпеки праці та протипожежного захисту при роботі з полімерними композитами полягають в наступному. Зв'язувачем у ПКМ для транспортної галузі в основному є реактопласти, у тому числі й епоксидні смоли. У рідкому стані усі епоксидні композити певною мірою агресивні, позаяк можуть викликати висипання і екзему. Тому завжди слід звертати велику увагу на уникнення контакту шкіри і очей з рідкою композицією, особливо з твердником, застосовуючи захисний одяг. Випари з рідких композицій можуть бути причиною подразнення дихальних шляхів і очей, тому в замкнутих приміщеннях слід забезпечити вентиляцію. У випадку забруднення шкіри необхідно протерти її ватним тампоном, намоченим ацетоном, а потім промити теплою водою з милом, нейтралізувати оцтовою або лимонною кислотою і повторно промити водою та змастити запобіжним кремом. При роботі з твердником не допускається

приймання їжі і куріння. Твердники – це горючі рідини, засобами гасіння яких є: вода, порошки, двоокис вуглецю. При цьому, слід констатувати, що реактопласти на основі епоксидних смол після полімеризації не є шкідливими для здоров'я.

1.4. Висновки та постановка завдань дослідження

Враховуючи наведене вище (п.п. 1.1-1.3) можна констатувати про інтенсивний розвиток і багатовекторність застосування полімерних композитів на сьогодні у різних галузях промисловості, у тому числі й на транспорті. Зазначимо, що промислово-розвинуті країни світу ефективно використовують у вигляді виробів чи захисних покриттів композити на основі епоксидних смол. Однією з основних вимог до застосування таких матеріалів на транспорті, є не лише підвищені експлуатаційні, у тому числі й антикорозійні, характеристики, але й екологічність та економічність гетерогенних систем. У цьому плані актуальним і перспективним є використання екологічно чистих полімерних композитів на основі епоксидних олігомерів, які відрізняються також поліпшеними антикорозійними властивостями. При цьому формування таких матеріалів і захисних покриттів на їх основі передбачає, з метою покращення властивостей композитів, застосування екологічно чистих інгредієнтів у вигляді модифікатора та наповнювачів за незначного вмісту. Лише отримання синергетичного ефекту у покращенні властивостей в комплексі забезпечить надійність і довговічність епоксикомпозитів при їх застосуванні у транспортній галузі.

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

1. Розробити модифіковану епоксидну матрицю з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями для формування антикорозійних захисних покриттів.

2. Дослідити вплив синтезованих мікродисперсних наповнювачів на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз «полімерна матриця – дисперсна добавка».

3. Обґрунтувати механізм активації міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів у присутності дисперсного наповнювача. Розробити модель утворення структурних рівнів під час формування епоксидних композитів у присутності дисперсної добавки та обґрунтувати їх вплив на властивості матеріалів для водного транспорту.

4. Розробити математичну модель з метою оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для відновлення засобів водного транспорту.

5. Обґрунтувати доцільність застосування дискретних волокон внаслідок встановлення закономірностей перебігу процесів структуроутворення у гетерогенних системах, які визначають когезійну міцність епоксидних композитів та захисних покриттів на їх основі.

6. Дослідити антикорозійні властивості розроблених композитів в умовах впливу різних агресивних середовищ. Дослідити біологічну стійкість розроблених матеріалів до загальновідомих грибків.

7. Надати рекомендації щодо підвищення екологічності і ресурсу експлуатації суден водного транспорту шляхом застосування епоксидних композитних захисних покриттів антикорозійного призначення.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цьому розділі дисертаційної роботи обґрунтовано доцільність вибору інгредієнтів для формування модифікованого епоксидного зв'язувача з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями. Крім того, показано ефективність використання при створенні новітніх полімерних композитних матеріалів (ПКМ) та захисних покриттів на їх основі мікродисперсних наповнювачів та дискретних волокон, які є активними до міжфазової взаємодії з епоксидним зв'язувачем при структуроутворенні композитів.

Додатково у розділі розглянуто методики дослідження адгезійних та когезійних властивостей матеріалів. Зокрема, адгезійну міцність досліджували при відриві, а когезійні властивості, аналізуючи показники руйнівних напружень, модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості відомих й розроблених епоксидних композитів. З метою аналізу поведінки нових композитів в умовах впливу теплового поля у роботі досліджено їх теплофізичні властивості (теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення, ДТА-, ДТГ-аналізи, енергія активації), а методики проведення таких експериментів наведено у даному розділі. На завершальному етапі досліджували антикорозійні властивості розроблених матеріалів та відомих композитів у вигляді аналогів світового значення. Методику цих випробувань описано також у другому розділі роботи.

2.1. Характеристика і властивості вихідних інгредієнтів для створення полімерних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками

Для формування полімерної матриці використано широко розповсюджену у світовій практиці епоксидну смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Епоксидна смола має молекулярну масу – 390...430 із вмістом епоксидних груп – 20,0...22,5 %, гідроксильних груп – 1,25 %, а середня функціональність за

епоксидними групами становить 2,0 [147]. Це дозволяє констатувати про підвищену активність бокових груп та сегментів основного ланцюга макромолекул епоксидної смоли до гомогенної і гетерогенної міжфазової взаємодії з групами модифікаторів чи пластифікаторів у композиціях, а також з активними центрами на поверхні дисперсного чи волокнистого наповнювачів. Додатково значимо, що в'язкість епоксидної смоли становить 13...20 Па·с, а густина – 1,16 г/см³.

Матеріали на основі такого зв'язувача відрізняються поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Усе це у комплексі забезпечує високий ступінь гелеутворення у полімерних композитах, внаслідок чого вони характеризуються підвищеною корозійною стійкістю в умовах впливу агресивних середовищ, особливо, коли матеріали експлуатують за динамічних навантажень та значного діапазону змінних температур.

Слід зазначити, що епоксидні смоли є реактопластами, які затверджують у тому числі й при кімнатних температурах. Виходячи з цього, а також враховуючи технологію формування композитів та захисних покриттів у промислових умовах, вважали за доцільне застосовувати у вигляді твердника для епоксидного зв'язувача поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Поліетиленполіамін має молекулярну масу 230...250, в'язкість твердника становить 0,9 Па·с, а густина – 1,05 г/см³ [147]. Загальна хімічна формула ПЕПА має наступний вигляд: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$.

Для покращення властивостей полімерної матриці у епоксидний зв'язувач додатково вводили модифікатор у вигляді *d*-аскорбінової кислоти за вмісту 0,1...2,0 мас. % на 100 мас. % епоксидної смоли ЕД-20. Молекулярна формула модифікатора: C₆H₈O₆. Молярна маса *d*-аскорбінової кислоти – 176,03 г/моль. Густина – 1,69 г/см³. Термічні властивості: температура плавлення – 190 °С, температура кипіння – 553 °С.

D-аскорбінова кислота розчиняється у воді й руйнується при тривалому кип'ятінні. Бере активну участь в окисно-відновних реакціях внаслідок

перенесення протона водню. Виявляє властивості антиоксиданту, за рахунок чого забезпечує стабільність властивостей гомогенних систем. Крім того, впливає на обмін заліза. Зокрема, за умови перебігу процесів фізико-хімічної міжфазової взаємодії з активними центрами на поверхні добавок може відновлювати тривалентне залізо у двовалентне.

Структурну формулу і загальний вигляд модифікатора наведено на рис. 2.1 та рис. 2.2.

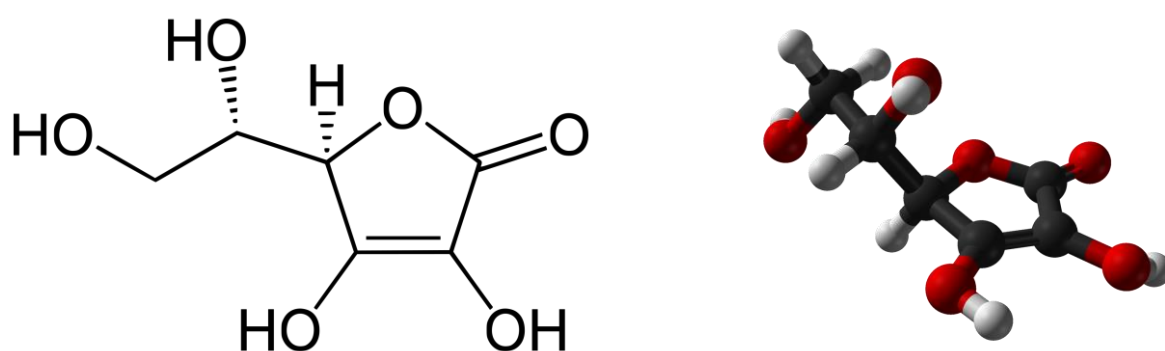


Рис. 2.1. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора *d*-аскорбінової кислоти [148]



Рис. 2.2. Загальний вигляд модифікатора *d*-аскорбінової кислоти ($\times 16$)

Для поліпшення механічних і теплофізичних властивостей модифікованих епоксидних композитів вводили мікродисперсний наповнювач за незначного вмісту у вигляді синтезованої алюмінієво-мідної шихти (САМШ). Зазначимо, що наповнювач було синтезовано науковцями Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв). Активацію до міжфазової взаємодії з метою додаткового утворення нових високомодульних сполук, а також задля зменшення розміру дисперсних часток проводили високовольтний електророзрядний (ВЕР) синтез на розробленому стенді у середовищі гасу (kerosene) [149-151]. Вихідним матеріалом при ВЕР-обробці була суміш мікрочасток за наступного співвідношення компонентів: Al (87,5 %) + Cu (12,5 %). При синтезі накопичена енергія одиничного розряду (W) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія обробки ($W_{\text{пит}}$) – 5 МДж/кг.

Зауважимо, що на випробовувальному стенді при синтезі використано 1-вістрійну конструкцію електродної системи (рис. 2.3), що дозволило керувати розподілом інтенсивності впливу основних факторів ВЕР, таких як амплітуда та частота ударних хвиль [149, 150]. Авторами [149] доведено, що після електророзрядного синтезу спостерігається зменшення розмірів мікродисперсних часток до $d_{\text{сер}} = 13 \pm 1$ мкм, а також змінюється їх фазовий склад з утворенням високомодульних сполук CuAl_2 та Al_4C_3 (табл. 2.1). Загальний вигляд синтезованих мікродисперсних часток САМШ після ВЕР-обробки показано на рис. 2.4.



Рис. 2.3. 1-вістрійна конструкція електродних систем [149]

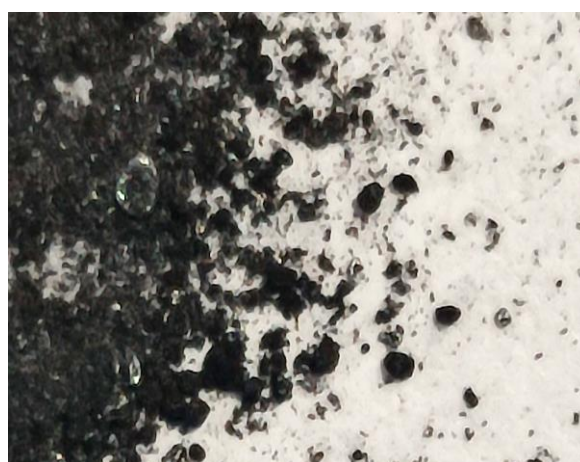
Таблиця 2.1

Результати ВЕР-синтезу наповнювача

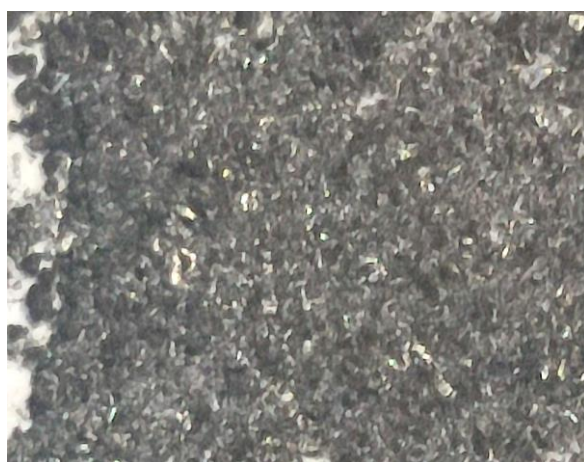
Вихідний склад	Склад після обробки	Електродна система	Діаметр після обробки, d , мкм		
			d_{\min}	d_{\max}	$d_{\text{сер}}$
Al (87,5 %) + Cu (12,5 %)	Al (81 %) + Cu (9 %) + CuAl ₂ (6 %) + Al ₄ C ₃ (4 %)	1	0,2	95	13



а)



б)



в)



г)

Рис. 2.4. Загальний вигляд часток САМШ (а-г) після ВЕР-обробки ($\times 16$)

Для збільшення показників ударної в'язкості і пластичності ПКМ додатково у епоксидний зв'язувач вводили як наповнювач дискретні волокна

(ДВ) у вигляді наступних хімічних речовин, %: поліестер – 52; віскоза – 40; еластан – 8. Розміри дискретних волокон: $l = 0,8 \dots 1,2$ мм, $d = 22 \dots 26$ мкм.

Хімічні компоненти, що входять до складу ДВ характеризуються наступними властивостями.

Поліестери чи поліефіри – полімери, які отримують поліконденсацією багатоосновних кислот або їхніх альдегідів з багатоатомними спиртами [152]. Відомі природні (бурштин, деревна смола, шелак та ін.) і штучні поліестери. Практичне застосування отримали гліфталеві смоли, поліетилентерефталати, поліефірмалеінати і поліефіракрилати.

Поліестери є простими гетероцепними полімерами, що містять в основі ланцюга повторювані сегменти C–O–C. Загальна формула: $\text{HO} [-\text{R}-\text{O}-]_n \text{H}$, де R – вуглеводневий радикал. Властивості їх дуже різноманітні і залежать від хімічного складу, структури, молекулярної маси і наявності функціональних груп. Реакції з кінцевими гідроксильними групами використовують для отримання модифікованих продуктів.

Показано [152], що поліестерне волокно є синтетичним. Його формують з розплаву поліетилентерефталату або похідних даної сполуки. Перевагами цього волокна є: незначне зминання, підвищена світло- і атмосферостійкість, високі показники міцності, стійкість до зношування та дії органічних розчинників. Як недоліки, можна констатувати про підвищену наелектризованість та жорсткість, яку усувають хімічним модифікуванням. Застосовують у виробництві різних тканин, штучного хутра, канатів, для армування шин, як утеплювальний матеріал. Основні торгові назви: лавсан, терілен, дакрон, тетерон, тергаль, тесіл.

Залежно від виду виділяють такі поліестерні волокна:

- штапельні (волокна кінцевої штапельної довжини, як правило, не більше 40...45 мм), що використовують у текстильній промисловості для вироблення пряжі;

- філаментні (комплексні нитки, безперервні волокна) нитки, що складаються з окремих нескінченних поліестерних волокон незначної лінійної

густини (десяті частки тексу і нижче); характеризуються лінійною густиною (як правило – тексом – масою в грамах одного кілометра нитки), філаментарністю – кількістю елементарних ниток, з яких складається волокно, титром – середньою лінійною густиною одного філаменту;

- текстуровані – це як правило філаментні волокна, піддані спеціальному пакуванню філаментів при формуванні ниток спеціального призначення;

- мононитки;

- об'ємні нитки (BCF).

На сьогодні у світовій текстильній промисловості поліестерні волокна домінують серед волокон штучного походження. Як правило, формування поліестерних волокон відбувається методом екструзії (продавлювання через фільтри) з розплаву полімеру (поліетилентерефталат) з наступним повітряним охолодженням. Надалі волокна витягують для досягнення необхідної лінійної штапельної густини і міцності. Для отримання штапельних (дискретних) волокон здійснюється штапелювання волокнистого джгута шляхом різання або розриву (на розривно-штапелюючій машині – процес «Tow-to-Top»).

Віскоза є в'язкою композицією ксантогенату целюлози з розчином NaOH [153]. Для видалення ксантогенату целюлози такий розчин обробляють кислотою, внаслідок чого отримують віскозу. Віскозу широко застосовують у легкій промисловості, зокрема при виготовленні целофану, штучної шкіри, пластифікованих плівок, а також при формуванні віскозної пряжі.

При виготовленні віскози необхідно виконувати вимоги охорони праці щодо нівелювання токсичності, вогне- та вибухонебезпечності. У зв'язку з цим її виготовлення проводять у спеціалізованих установках – ксантогенаторах, причому використовують у вигляді робочого середовища азот. Додатково з метою активації перебігу хіміко-технологічних процесів застосовують сірковуглець (30...50 % від маси вихідної сировини). Водночас слід зазначити температурно-часові параметри технології: тривалість – 1,0...1,5 год при температурному діапазоні – 22...35 °C.

При цьому ксантогенат целюлози вимивають з ксантогенатору розчином гідроксиду натрію, надалі подрібнюють і перемішують за кімнатної температури впродовж часу 2,0...2,5 год. У результаті ксантогенат розчиняється до утворення віскози.

Перед формуванням неперервних волокон віскозу витримують, внаслідок чого покращуються її реологічні властивості у результаті заміщення активних груп вільними радикалами NaOH і CS₂ [153]. Слід зазначити, що процес формування неперервних волокон полягає у протисненні матеріалу через отвори у ванну з розчином сірчаної кислоти, сульфату натрію і сульфату цинку. Схему прогнозованого керування структурою віскози перед формуванням волокон наведено на рис. 2.5 [153].

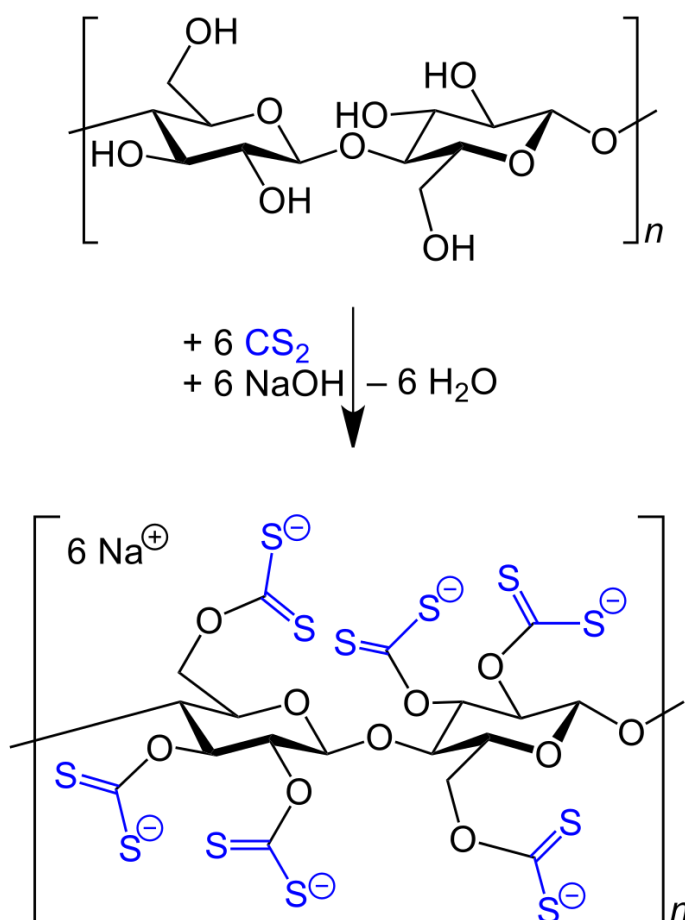


Рис. 2.5. Схема прогнозованого керування структурою віскози перед формуванням волокон [153]

Отже, можна констатувати, що віскозне волокно є штучним і регенованим. З волокон, отриманих штучним чином, скручують нитки, що є основою текстильного матеріалу (рис. 2.6) [154]. Перевагами даних волокон є:

- підвищена міцність, особливо у вологому стані;
- сумісність із усім спектром натуральних та синтетичних волокон;
- економічно вигідні декоративні властивості у результаті фарбування;
- екологічно безпечна технологія виробництва;
- надійність властивостей матеріалів (стосовно) у результаті використання таких волокон;
- висока ефективність з екологічної та економічної точки зору стосовно використання при виробництві композитних матеріалів;
- високі споживчі властивості, які є аналогічними до властивостей бавовняних волокон, і навіть перевищують їх за міцністю, якістю фарбування та поверхневим ефектам;
- тактильний ефект натурального шовку, враховуючи те, що віскозні волокна є гігроскопічнішими, порівняно з натуральним шовком.



Рис. 2.6. Одна із схем структури розташування віскози при формуванні пряжі [154]

Еластан – це синтетичне волокно у вигляді сегментованого поліуретану [155]. Інші його найменування: спандекс та лайкра. Останній варіант – бренд американського виробника, який увійшов у загальне вживання. Такі волокна практично не використовують у чистому вигляді. Їх в основному застосовують для формування тканин природного та синтетичного походження для покращення властивостей виробів.

На сьогодні зареєстровані різні торгові марки еластану [155]:

- лайкра (Invista, США);
- еласпан (Invista, США);
- дорластан (Asahi Kasei, Японія);
- лінель (Fillatice Spa, Італія).

Особливості виробництва полягають у створенні гнучких сегментів еластану, скріплених твердими зв'язками. Виходячи з цього, він набуває еластичних властивостей, присутніх у каучуків.

Сировиною при виробництві еластану є поліуретанові каучуки. Існують наступні методи при формуванні волокон:

- хімічне формування;
- формування з розчину (сухе або мокре);
- шприцювання з розплаву полімеру.

Після затвердіння ниток їх формують у пучки, промивають і сушать. При цьому забезпечують густину тканини – до $1,3 \text{ г/см}^3$. Слід зазначити, що еластанові волокна є відносно міцними та стійкими до зовнішніх механічних впливів. Крім цього, волокна є безпечними і екологічно чистими.

Еластанові волокна широко впроваджені у різних галузях промисловості завдяки наступним властивостям.

- Еластичність. Спандекс характеризується достатньо високими показниками відносного видовження, після чого показники його механічних властивостей набувають початкових значень.

- Міцність та зносостійкість. Уведення спандексу до полімерних матриць суттєво підвищує експлуатаційні характеристики композитів.

- Ефекту стрейчу, який полягає у формуванні об'єкту, який містить еластан, з наперед заданими і визначеними параметрами.

- незначна питома маса і активність до фізико-хімічної взаємодії з активними групами полімерів, у тому числі й реактопластів.

- Водно- та хімічна стійкість щодо впливу агресивних хімічних середовищ.

Ефективність застосування еластану полягає у поліпшенні властивостей матеріалів при формуванні виробів, які містять у комплексі дані волокна разом із бавовною, шовком, трикотажем, віскозою, льоном, поліамідом та поліестером. У цьому випадку частка еластану до основної сировини може становити від 5 до 30 %. Збільшення вмісту еластанових волокон у композиціях передбачає підвищення показників їх механічних характеристик та в'язкості.

2.2. Технологія та температурно-часові параметри формування полімерних композитів

Технологія формування полімерних композитів полягає у наступному. Перед формуванням композицій з незалежних інгредієнтів слід провести підготовчі роботи, позаяк після суміщення компонентів період желатинізації отриманих сумішей становить 40...60 хв. Змішують компоненти впродовж часу 4...6 хв вручну за допомогою дреля з використанням спеціальної мішалки зі швидкістю обертання ротора – 600...800 хв⁻¹. Крім того, у окремих випадках, за можливості, проводять гідродинамічне суміщення інгредієнтів за температури 25...30 °С впродовж часу $10 \pm 0,1$ хв, після чого проводять ультразвукове оброблення (УЗО) композицій впродовж $1,5 \pm 0,1$ хв. Після охолодження суміші до кімнатної температури (60 ± 5 хв) вводять твердник і перемішують композиції впродовж часу $5 \pm 0,1$ хв.

Під час тривалого складування рідких композицій наповнювачі мають тенденцію до осідання, особливо при підвищених температурах. Тому рекомендують попередньо перемішувати суміші (смола + наповнювач), що знаходяться в контейнерах, перед суміщенням з твердником. Після введення твердника із наступним його перемішуванням з композиціями, рекомендують

перед заливкою (у випадку формування тривимірних об'єктів) чи нанесенням (у випадку формування захисних покриттів) витримувати суміші впродовж часу 5...10 хв, залежно від температури навколишнього середовища, для видалення з них повітря.

Форму слід заливати повільно і безперервним литтям, щоб надати можливість видалення з композицій залишків повітря і уникнути «захоплення» нових повітряних включень. Заливку слід проводити безперервно до остаточного заповнення форми, після чого матеріал витримують за кімнатної температури (295 ± 2 K) впродовж часу $12,0 \pm 0,1$ год. Наступним етапом є нагрівання композиції до температури 393 ± 2 K, витримка за даної температури впродовж часу $2,0 \pm 0,05$ год, охолодження до температури 293 ± 2 K.

2.3. Методи дослідження епоксикомпозитів

При розробленні екологічно чистих композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками застосовано стандартні методи дослідження адгезійних, фізико-механічних (руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість), теплофізичних (термо- й теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення) властивостей, залишкових напружень у матеріалах, їх структури, корозійної й грибостійкості покриттів.

2.3.1. Методики дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень. Однією з важливих властивостей захисних покриттів є міцність їх зчеплення з металевою основою. Тому результати визначення впливу природи і вмісту органічних та мінеральних добавок на адгезійну міцність композитних покриттів на епоксидній основі є актуальною задачею сучасного полімерного матеріалознавства.

При дослідженні адгезійної міцності полімерних КМ застосовували «метод грибків» [147]. Для цього визначали руйнівні напруження при

рівномірному відриві зразків, сформованих за схемою (рис. 2.7), відповідно до ГОСТ 14760-69. Діаметр робочої частини сталевих зразків становив – $d = 25 \pm 0,2$ мм.

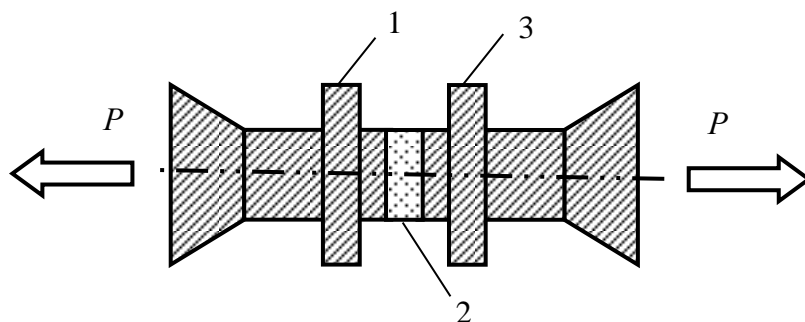


Рис. 2.7 [147]. Схема формування зразків для дослідження міцності адгезійних з'єднань при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція

У роботі для аналізу показників залишкових напружень, які виникають при зшиванні полімерних композитів у присутності металевої основи застосовували методику аналізу поведінки консолі під навантаженням [59]. За даною методикою залишкові напруження σ_3 обчислювали згідно формули:

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

де

H – відхилення підкладки після зшивання адгезиву, м;

E – модуль пружності підкладки;

L – довжина підкладки з адгезивом, м;

δ – товщина підкладки, м;

δ^* – товщина адгезиву, м.

Товщину адгезиву забезпечували у межах: $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм. Параметри підкладки: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,18$ мм.

Слід відзначити, що у процесі зшивання полімерного покриття відбувається адгезійна взаємодія на межі поділу фаз «полімер – основа». У результаті цього спостерігали відхилення консолі від початкового розташування. Дана характеристика, як і параметри підкладки та покриття, є важливими при розрахунку величини залишкових напружень у затверджених адгезивах після їх полімеризації. Схему проведення таких експериментів наведено на рис. 2.8 [59].

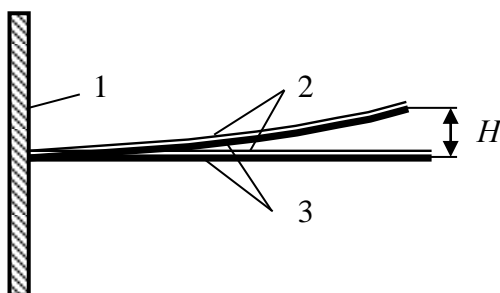


Рис. 2.8 [59]. Схема аналізу залишкових напружень у адгезивах, полімеризованих на вибраній підкладці:

- 1 – опора;
- 2 – адгезив;
- 3 – підкладка.

2.3.2. Методики випробування фізико-механічних властивостей.

Досліджено руйнівні напруження, модуль пружності при згинанні та ударну в'язкість відомих і нових матеріалів.

Показники руйнівних напружень визначали згідно з ASTM D 790–03 за формулою:

$$\sigma_p = \frac{3F_{\max} L}{2bh^2}$$

де

ΔF_{\max} – максимальне навантаження перед руйнуванням зразка, Н;

L – відстань між опорами, мм;

b – ширина, мм;

h – товщина, мм;

Модуль пружності визначали за чотириточковою схемою навантаження при згинанні (ASTM D 790–03) згідно формули:

$$E = \frac{0,185 \cdot L_v^3 \cdot \Delta F}{bh^3 \cdot \Delta z};$$

де

L_v – відстань між опорами, мм;

ΔF – навантаження, Н;

b – ширина, мм;

h – товщина, мм;

Δz – прогин зразка, мм

Ударну в'язкість КМ досліджували при ударі за методом Шарпі без надрізу (ISO 179-1) на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і при відносній вологості $\varphi = 50 \pm 5$ %. Розміри зразків: $(65 \times 12 \times 12) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм. Ударну в'язкість КМ визначали за формулою:

$$W = \frac{A_n}{bs} \cdot 10^3,$$

де

A_n – енергія удару, витрачена на руйнування зразків без надрізів;

b – ширина, мм;

s – товщина, мм.

2.3.3. Методи дослідження теплофізичних властивостей композитів.

Важливими показниками теплофізичних властивостей захисних функціональних покриттів, які експлуатують за значного градієнту температур та знакозмінних навантажень є термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та теплостійкість.

При розрахунку ТКЛР на початковому етапі будували криву залежності видовження зразків при температурному навантаженні, а також під час зниження впливу теплового поля. На основі даних залежностей обчислювали усадку КМ та їх відносну деформацію. У результаті розраховували ТКЛР за різних температурних діапазонів, що дозволяє констатувати про поведінку матеріалів при критичних умовах впливу температури. Зазначимо, що показники деформаційних властивостей КМ аналізували стосовно зміни параметрів зразків під впливом теплового поля (ISO 11359-2).

Крім того, досліджували теплостійкість за Мартенсом композитів згідно ISO 75-2. При цьому визначали параметри показника температури за величини згинання зразків при $h = 6$ мм.

З метою підтвердження результатів отриманих досліджень додатково аналізували динаміку перебігу ендотермічних та екзотермічних ефектів застосовуючи метод термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного аналізу (ДТА). При цьому було використано новітній прилад «Thermoscan-2». Аналіз термічних ефектів проводили у діапазоні температур $\Delta T = 298 \dots 773$ К. Зазначимо, що маса досліджуваних композитів становила 0,3 г. У вигляді еталону використано частки оксиду алюмінію.

2.3.4. Методи аналізу структури композитів. Досліджували природу хімічної взаємодії на межі поділу фаз «модифікатор – олігомер – наповнювач» із застосуванням методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії [156, 157]. ІЧ-спектри отримували застосовуючи спектрофотометр «IRAffinity-1» (Японія) при хвильових числах $\nu = 400 \dots 2400$ см^{-1} . Зміщення та площу піка смуг поглинання при вибраних хвильових числах аналізували із застосуванням комп'ютерної програми Irsolution. При аналізі результатів дослідження отримали фотометричну точність у діапазоні $\pm 0,2$ % з кроком інтегрування $\Delta\lambda = 4$ см^{-1} .

Додатково аналізували поверхні зламу розроблених матеріалів методом оптичної та електронної мікроскопії. Для цього застосовували металографічний

мікроскоп моделі XJL-17AT із камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). При обробленні світлин застосовували програму «Image Analyse».

2.3.5. Оцінка дії мікроорганізмів на полімерні композити.

Дослідження проводили згідно ISO 846:2019 «Оцінка дії мікроорганізмів на пластмаси» [158]. Цей стандарт описує методи випробувань для виявлення розкладання пластмас під дією грибків, бактерій та ґрунтових мікроорганізмів.

Метод випробування вимагає інокуляцію зразків суспензією спор, інкубацію інокульованих зразків, оцінку будь-якого фізичного впливу на зразки, а також аналіз динаміки росту грибків. Обсяг випробувань і вид тестових штамів залежать від передбачуваного застосування пластику. У певних кліматичних та екологічних умовах мікроорганізми поселяються на поверхні пластмасових виробів та швидко там поширюються. Проте їхня присутність і продукти метаболізму не тільки пошкоджують полімерний композит, але й негативно впливають на металеві деталі та механізми, які захищають.

Стандарт визначає методи оцінки псування пластмас під дією грибків і бактерій. Його метою є визначення здатності до біологічного розкладання пластмас, встановлення типу і ступеню спричиненого погіршення [159]. У рамках цього стандарту тип та ступінь погіршення визначають таким чином:

- візуальний огляд;
- зміна маси;
- зміна фізичних властивостей.

Випробування, що проводять відповідно до стандарту, є дійсними для всіх пластикових матеріалів з плоскою поверхнею, які легко очищаються.

Згідно стандарту застосовували такі методи випробувань: метод А (тест на ріст грибків) та метод В (визначення фунгістатичних ефектів). За методом А експеримент проводили наступним чином. Зразки формували квадратної форми з розмірами 50 ± 1 мм, рекомендована товщина – 0,5...2 мм. Зразки поміщали

на поверхню негазованого агаризованого живильного середовища. Поверхню агару, а також пробірки засівали суспензією спор. У кожную пробірку (чашку) поміщали по одному зразку, причому всі варіанти досліджувалися на п'яти зразках. Інкубація відбувалась при 28 ± 1 °C впродовж 28 днів. Упродовж цього часу тестовані мікроорганізми використовували полімер як джерело їжі для свого розвитку. Цей тест включає вплив на матеріал тестових штамів грибків і бактерій в певних температурних умовах впродовж узгодженого періоду часу.

За методом В зразки поміщали в чашки Петрі з живильним середовищем і завантажували в спеціальні камери, що працюють в режимі температури 28 ± 1 °C і вологості понад 90 %. Згідно стандарту ISO 846: 2019 використано наступні штами тестових грибів:

- *Aspergillus niger* (ATCC 6275);
- *Penicillium funiculosum* (ATCC 36839);
- *Chaetomium globosum* (ATCC 6205);
- *Trichoderma virens* (ATCC 9645);
- *Raecilomyces varioti* (ATCC 18502).

Зразки витримували впродовж 3 місяців. У кожную чашку поміщали по одному зразку, причому всі варіанти досліджували на 5 зразках. Як критерії оцінки розглядали зміни маси та коефіцієнта біологічної стійкості після 1, 2 і 3 місяців витримання.

Тести та умови тестування, описані в стандарті ISO 846: 2019, є експериментальними і охоплюють більшість, якщо не всі потенційні програми. Для певних додатків та довгострокового тестування необхідно застосовувати процедури, що відображають продуктивність у реальних умовах.

У основному вплив мікроорганізмів на досліджувані матеріали відбувається у двох різних процесах:

- пряма дія: руйнування полімеру, який є поживною речовиною для росту мікроорганізмів;
- непряма дія: вплив продуктів метаболізму мікроорганізмів, наприклад знебарвлення або подальше погіршення властивостей.

Ідентифікацію мікроорганізмів проводили в мікробіологічній лабораторії Сумського державного університету (свідоцтво про атестацію № РУ-0213/19 від 15.03.2019).

2.3.6. Випробування корозійної стійкості захисних адгезивів.

Корозійну стійкість композитів досліджували, аналізуючи проникність агресивних середовищ у структуру захисного покриття. Поглинання визначали за стандартною методикою (ISO 62:2008), оцінюючи зміну маси зразків впродовж 90 діб. У цьому випадку проникність B обчислювали за формулою:

$$B = (b - a)/a \cdot 100\%,$$

де a і b – маса зразків до випробування та через визначені проміжки часу.

2.3.7. Метод математичного планування експерименту. Математичне планування експерименту використано у роботі для оптимізації кількості інгредієнтів у розроблених епоксикомпозитних покриттях [160-163]. Для реалізації вибраної матриці експериментального планування проводили 9 випробувань, при повторюваності кожного з них у кількості 5 разів.

У результаті проведених експериментів будували математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ застосовуючи рівняння регресії:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2.$$

де

y_i – вихідна характеристика, яку оптимізують;

x_1, x_2 – концентрація модифікатора та вибраного наповнювача;

$b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ – коефіцієнти регресії.

Коефіцієнти регресії аналізували згідно формул:

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

При аналізі результатів випробувань проводили статистичну обробку наслідків експерименту. Зокрема перевіряли їх відтворюваність за критерієм Кохрена [160]. Важливим також є застосування критерію Стюдента [160], який дозволяє оцінити значущість коефіцієнтів отриманої регресії. На завершальному етапі математичного планування експерименту згідно критерію Фішера перевіряли адекватність розробленої моделі [160]:

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

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}$$

де

$S_{u \max}^2$ – розрахована дисперсія адекватності;

S_y^2 – дисперсія відтворення.

За умови, коли абсолютне значення критерію Фішера, отримане при розрахунку згідно попередньо встановлених значень дисперсій адекватності та відтворення, є меншим від табличного, вважали, що рівняння адекватно відтворює необхідний вміст інгредієнтів для формування КМ з максимальними показниками когезійних властивостей. При цьому зазначимо, що табличне значення критерію Фішера вибрано із врахуванням 95 %-го довірчого рівня.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ І ДИСПЕРСНОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ТРАНСПОРТНОЇ ГАЛУЗІ З ПОЛІПШЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ТА КОГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Загальновідомо [3, 5, 10], що захисні полімерні композитні покриття широко поширені у різних галузях промисловості завдяки поліпшеним у комплексі адгезійним, когезійним та теплофізичним властивостям. Останні в основному визначаються властивостями полімерних матриць, які для захисту засобів транспорту формують у більшості випадків з використанням епоксидних олігомерів. Додатково для підвищення експлуатаційних характеристик полімерних композитних матеріалів (КМ), які формують на основі епоксидних зв'язувачів, вводять модифікатори, каталізатори чи наповнювачі [133-136]. Уведення таких добавок за незначного вмісту забезпечує активацію перебігу фізико-хімічних процесів взаємодії, що підвищує вміст гель-фракції у КМ, у результаті чого спостерігають збільшення довговічності нових матеріалів. У цьому плані вважали за доцільне покращити властивості епоксидної матриці за рахунок введення у зв'язувач хімічно активного та екологічно чистого модифікатора *d*-аскорбінової кислоти (ДАК). Результати оптимізації вмісту даної добавки у епоксидній матриці згідно критеріїв адгезійної міцності, механічних та теплофізичних властивостей КМ наведено у даному розділі дисертаційної роботи.

3.1. Адгезійні та фізико-механічні властивості модифікованої *d*-аскорбіновою кислотою епоксидної матриці

Позитивний вплив хімічно активних модифікаторів на властивості епоксидної матриці доведено авторами праць [133-139]. Зокрема встановлено, що модифікування епоксидного зв'язувача такими добавками як 4,4-сульфонілбіс, 4,4-сульфонілбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-диетилдитіокарбамат), 3,3¹-

(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрил), 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропіоамід, фталімід та ін. забезпечує суттєве підвищення, залежно від хімічної природи активатора, показників адгезійних, фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомпозитів. При цьому зазначимо, що введення модифікаторів за незначного вмісту (1...3 мас. % на 100 мас. % епоксидного зв'язувача) забезпечує активацію процесів структуроутворення матриці, що передбачає збільшення ступеня її гель-фракції за рахунок зростання густини матеріалу у результаті виникнення додаткових хімічних та фізичних зв'язків між макромолекулами епоксидного олігомеру та добавки на одиницю об'єму компаунду.

Виходячи з цього цікавим з наукової та практичної точки зору було вивчення впливу як модифікатора *d*-аскорбінової кислоти (ДАК), за незначного його вмісту, на структуру та властивості епоксидної матриці. Даний модифікатор містить гідроксильні та карбонільні групи, які при зшиванні можуть взаємодіяти з азотовмісними групами твердника, створюючи додаткові хімічні зв'язки як з ПЕПА, так і з аналогічними боковими групами основного ланцюга епоксидного олігомеру ЕД-20. Це, як було зазначено вище, може привести до збільшення ступеня зшивання матриці і, як наслідок, підвищаться показники її адгезійних та когезійних властивостей.

Попередньо досліджували природу хімічних зв'язків у структурі синтезованого модифікатора ДАК і його молярну масу. Для цього застосовували метод газової хроматографії з мас-селективним детектуванням [147]. Згідно даної методики було вибрано наважку матеріалу з кількістю 0,01 г, яку розчиняли у середовищі метанолу. При цьому під час проведення експерименту використовували пристрій GC/MS Agilent Technologies 6890 N з колонкою HP 19091S-433 (HP-5MS). Капіляр робочої колонки має довжину 30 мм, з діаметром 0,25 мм та фазою 0,25 мкм. Дослідження проводили у середовищі гелію, а постійний потік газу-носія становив 1,5 мл/хв. Додатково при виконанні експерименту застосовували автоінжектор 7683, Split 20:1 і мас-селективний детектор з температурою інтерфейсу 280 °С.

Хроматографування зразків проводили за температури випаровувача 255 °С згідно наступних технологічних режимів нагрівання. Початкова та кінцева температура проведення експерименту: $T_{поч} = 100$ °С, $T_{кін} = 285$ °С. Тривалість витримки зразків – 2 хв, швидкість піднімання температури – 15 °С/хв. Іонізацію проводили електронним ударом з енергією 70 еВ. При цьому температура іонного джерела становила 230 °С, а температура квадруполя – 150 °С.

На початковому етапі провели випробування шляхом хроматографування зразків, у результаті чого встановили залежність інтенсивності (I , %) сигналу від часу (t , хв) витримування модифікатора. Результати даного дослідження наведено на рис. 3.1. Таким чином було встановлено перший пік на кривій залежності «інтенсивність сигналу – тривалість утримання зразка», згідно якого можна оцінити структуру та характеристики досліджуваної речовини. Експериментально доведено, що максимальний параметр інтенсивності сигналу знаходиться у діапазоні випробування за часу витримування, який становить $t = 1,14 \dots 1,31$ хв (рис. 3.1).

На наступному етапі за експериментально виявленого діапазону витримування (у часовому проміжку $t = 1,14 \dots 1,31$ хв) додатково проведено дослідження залежності інтенсивності (I , %) сигналу від часу (t , хв) витримування зразка. Експериментально встановлено показник часу витримування сигналу ($t = 1,246$ хв), згідно якого надалі досліджували характеристики синтезованого модифікатора (рис. 3.2).

Залежність інтенсивності характеристичних сигналів від відношення наперед заданої маси досліджуваної проби модифікатора до величини заряду при тривалості витримування сигналу ($t = 1,246$ хв) наведено на рис. 3.3. При цьому нами встановлено відносні показники інтенсивності характеристичних сигналів (рис. 3.3, а), а також аналогічні параметри інтенсивності у розгорнутих координатах з метою додаткового підтвердження достовірності отриманих результатів проведеного експерименту.

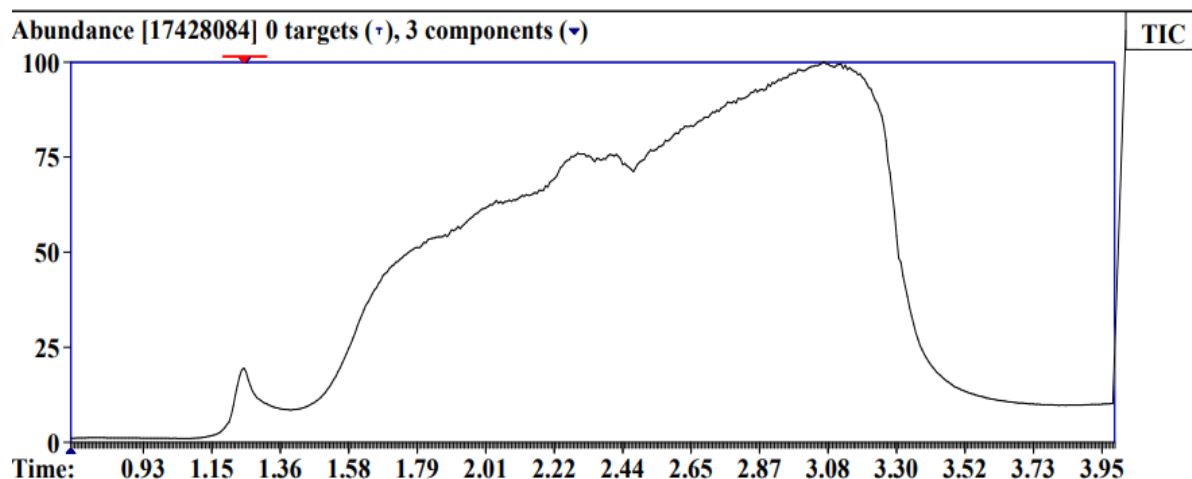


Рис. 3.1. Залежність інтенсивності (I , %) сигналу від часу (t , хв) витримування модифікатора

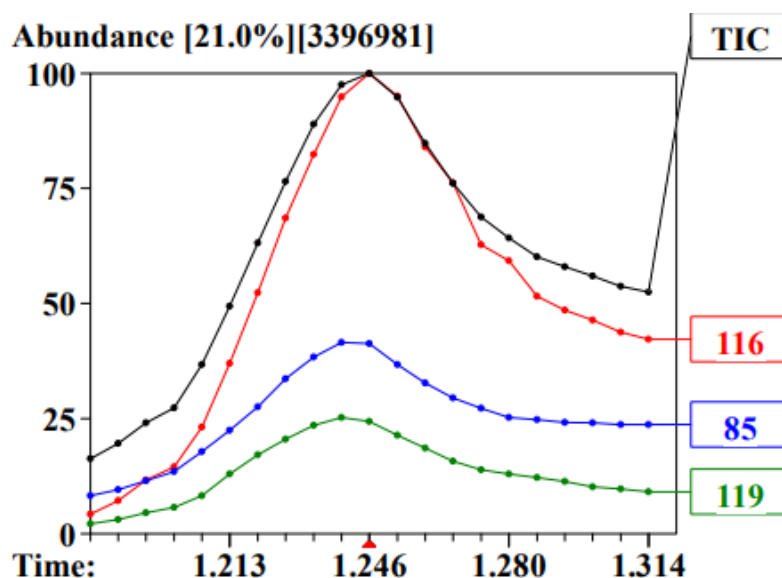
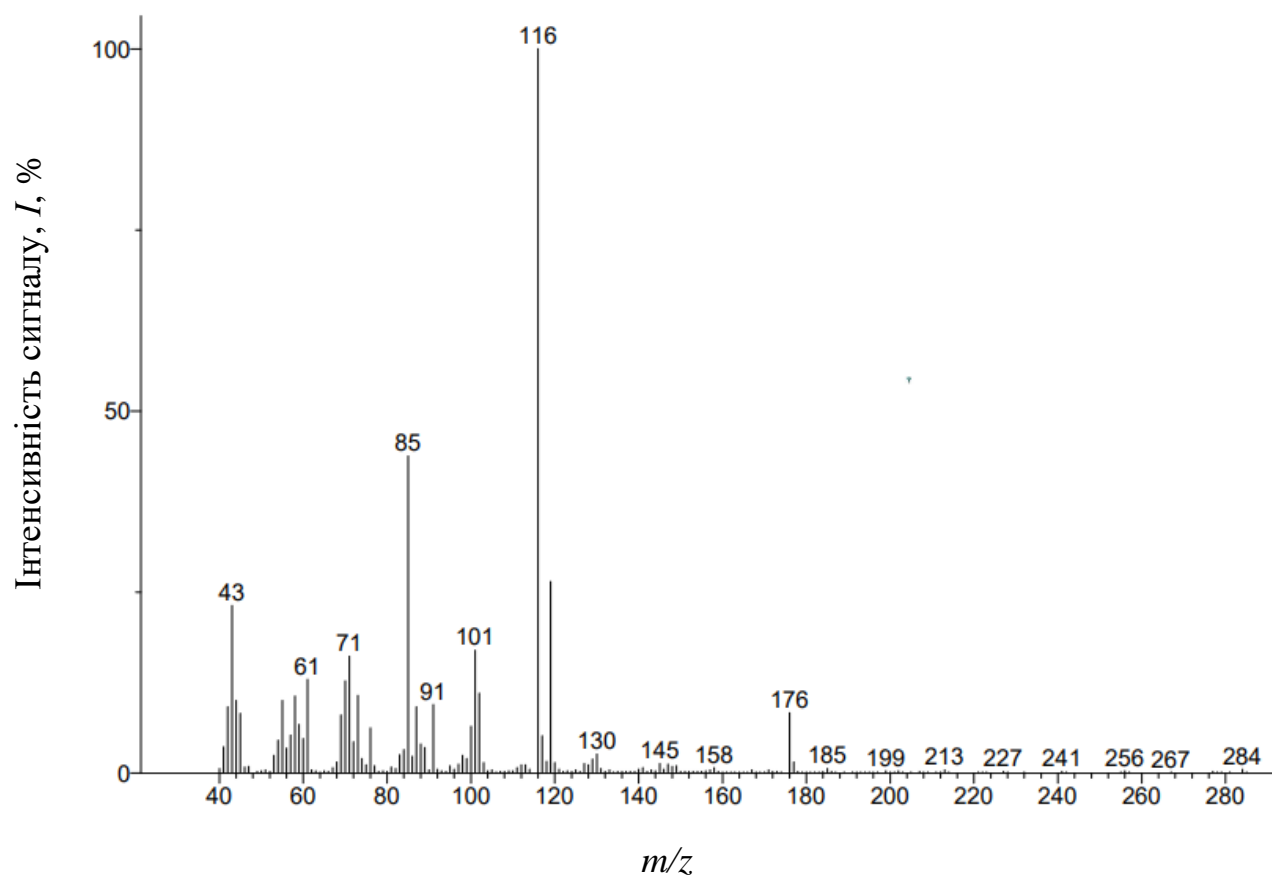
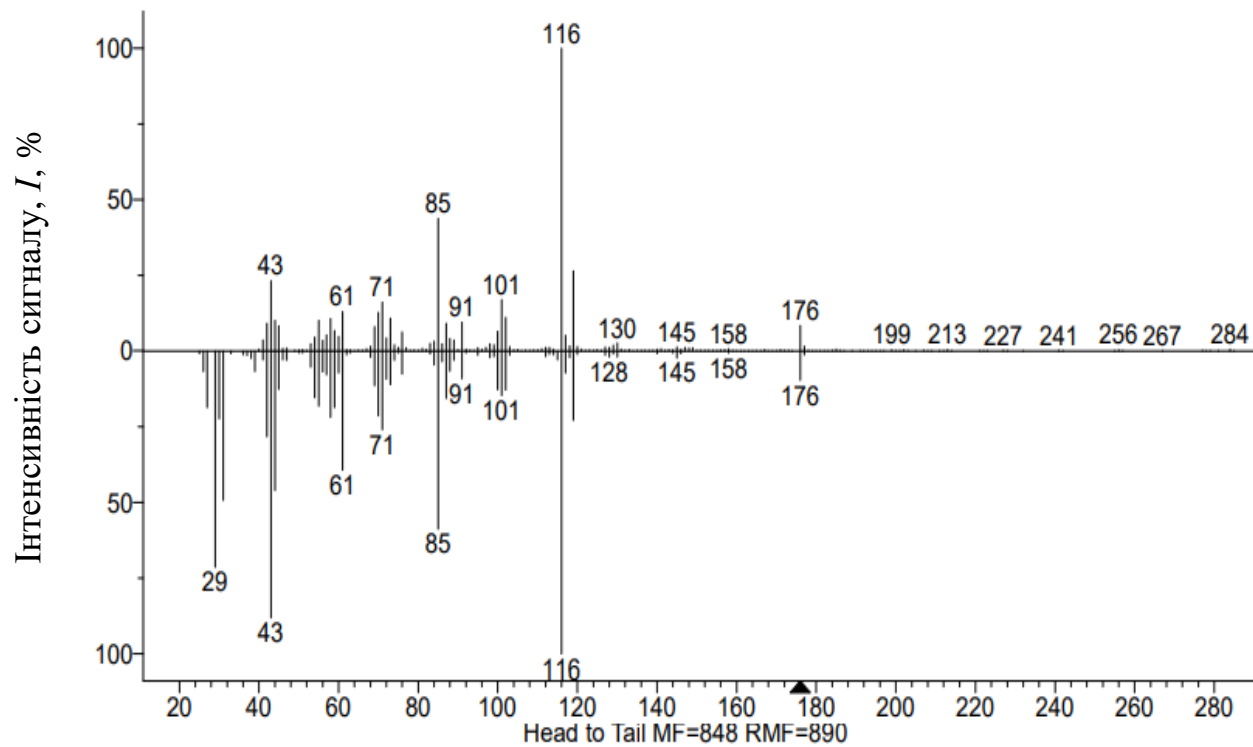


Рис. 3.2. Залежність інтенсивності (I , %) сигналу від часу (t , хв) витримування зразка (у часовому проміжку $t = 1,14 \dots 1,31$ хв)

Аналітичні розрахунки залежності інтенсивності сигналу (I , %) від величини m/z заряду, які отримано на основі експериментальних кривих, наведено у табл. 3.1. У результаті аналізу отриманих даних (табл. 3.1) виокремлено найбільші піки інтенсивності характеристичних сигналів (I , %) та значення m/z заряду для них (табл. 3.2).



a)

 m/z

b)

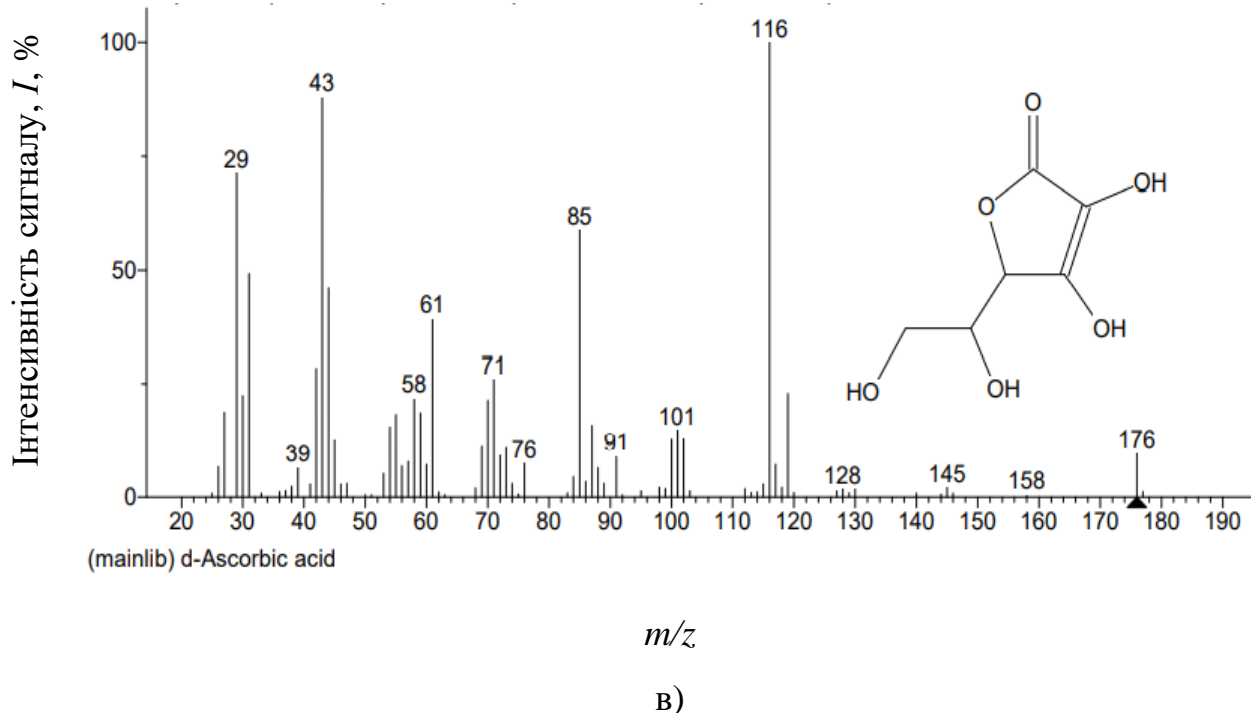


Рис. 3.3. Залежність інтенсивності характеристичних сигналів від m/z при тривалості витримування сигналу $t = 1,246$ хв; m – маса речовини; z – заряд

а) відносні показники інтенсивності характеристичних сигналів; б) відносні показники інтенсивності у розгорнутих координатах; в) хімічна формула молекули модифікатора, визначена згідно показників інтенсивності сигналів і бібліотечних даних.

Надалі отримані експериментальні результати узгоджували з бібліотечними даними, внаслідок чого визначили структурну формулу (рис. 3.2, в) і величину молекулярної маси синтезованого модифікатора. Таким чином встановлено, що молекулярна формула модифікатора має наступний вигляд – $C_6H_8O_6$. Крім того, згідно проведених розрахунків визначено молярну масу *d*-аскорбінової кислоти, яка становить 176,032088.

На основі проведених випробувань можна констатувати наступне. У структурі молекули модифікатора *d*-аскорбінової кислоти присутня досить значна кількість гідроксильних груп. Це є одним із основних критеріїв, які визначають активність добавки щодо гомогенної взаємодії при зшиванні компаунду на основі епоксидного зв'язувача. При цьому передбачають

утворення хімічних зв'язків не лише із активними групами твердника ПЕПА, але й з аналогічними боковими гідроксильними групами епоксидного олігомеру ЕД-20.

Таблиця 3.1

Залежність інтенсивності сигналу (I , %) від величини m/z заряду

m/z	I , %	m/z	I , %	m/z	I , %	m/z	I , %	m/z	I , %
25	0,8	26	6,7	27	18,6	29	71,3	30	22,3
31	49,1	33	0,8	36	1,2	37	1,4	38	2,3
39	6,7	41	2,8	42	28,2	43	87,9	44	45,9
45	12,5	46	2,8	47	3,0	50	0,5	51	0,5
53	5,2	54	15,3	55	18,1	56	6,8	57	7,8
58	21,8	59	18,5	60	7,2	61	39,2	62	1,1
63	0,5	68	2,0	69	11,3	70	21,3	71	25,9
72	9,2	73	11,0	74	3,0	75	0,6	76	7,5
83	0,9	84	4,5	85	58,7	86	3,4	87	15,6
88	6,5	89	3,0	91	9,1	92	0,5	95	1,3
98	2,1	99	1,8	100	12,7	101	14,6	102	12,8
103	1,3	112	1,8	113	1,0	114	1,1	115	2,8
116	99,9	117	7,2	118	2,1	119	22,8	120	1,0
127	1,3	128	1,9	129	0,9	130	1,9	140	0,8
144	0,6	145	2,2	146	0,8	158	0,6	176	9,6

Таблиця 3.2

Найбільші піки інтенсивності сигналу (I , %) та значення m/z заряду для них

I , %	m/z	I , %	m/z	I , %	m/z	I , %	m/z	I , %	m/z
22,8	119	25,9	71	28,2	42	39,2	61	45,9	44
49,1	31	58,7	85	71,3	29	87,9	43	99,9	116

Крім того, зазначимо наявність у структурі модифікатора карбонільних C=O груп, які також можуть брати участь у структуроутворенні матеріалів, що дозволить підвищити ступінь гель-фракції, а, отже, й когезійні властивості модифікованої матриці. З метою підтвердження даних припущень проведено дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей вихідної та модифікованої матриці за різного вмісту у зв'язувачі *d*-аскорбінової кислоти, результати яких наведено нижче.

На початку досліджено показники адгезійних та когезійних властивостей вихідної епоксидної матриці (контрольний зразок). Показано (рис. 3.4), що адгезійна міцність вихідної епоксидної матриці, сформованої за схемою полімеризації, яка описана у п. «Методика дослідження», становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Уведення у епоксидолігомер модифікатора ДАК за незначних концентрацій забезпечує підвищення показників адгезійних характеристик розроблених композитів. Зокрема, можна констатувати, що модифікування епоксикомпозицій добавкою ДАК у кількості 0,25...0,50 мас. % забезпечує підвищення адгезійної міцності від 24,8 МПа до 29,5...32,1 МПа (рис. 3.4, залежність 1). Максимальні показники адгезії в усьому спектрі досліджених композитів відзначено для модифікованих матеріалів, які містять ДАК у кількості 0,75...1,00 мас. %. Для таких розроблених матеріалів характерна адгезійна міцність, яка становить 32,6...33,1 МПа. Подальше збільшення кількості модифікатора у гомогенних системах не є доцільним з точки зору поліпшення адгезії матеріалів, оскільки показники міцності адгезійного зчеплення з металевою основою зменшуються. Зокрема, встановлено, що наповнення систем добавкою ДАК у кількості 1,25...2,00 мас. % зумовлює створення матеріалів для матриці, які мають адгезійну міцність 27,4...31,7 МПа. Отримані показники адгезії є дещо меншими порівняно і кількісними значеннями адгезії, яка характерна для композитів з оптимальним вмістом добавки.

Отже, експериментально доведено позитивний вплив модифікатора на поліпшення адгезії модифікованої *d*-аскорбінової кислоти епоксиматриці. Отримані результати дослідження можна пояснити наступним.

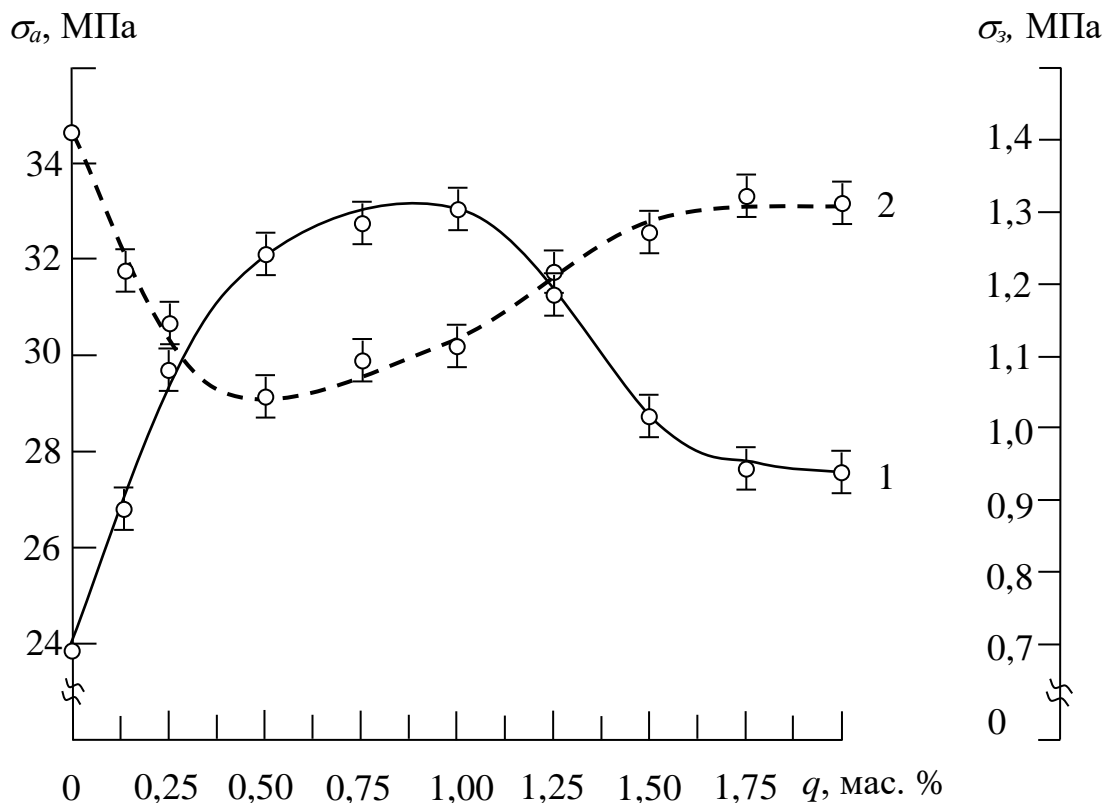


Рис. 3.4. Динаміка адгезійної міцності до сталюї основи (сталь Ст 3) і залишкових напружень у КМ залежно від концентрації модифікатора ДАК:

- 1 – адгезійна міцність (σ_a);
- 2 – залишкові напруження (σ_3).

Авторами [13, 14, 28] доведено, що від хімічної будови модифікатора залежить міжмолекулярна взаємодія у гомогенній полімерній системі. При цьому важливе значення має можливість формування між макромолекулами модифікатора та основного оліго- чи полімеру ван-дер-ваальсових, водневих чи акцепторних зв'язків. Саме вони суттєво впливають на основні властивості полімерних компаундів, такі як адгезійна та механічна міцність, модуль пружності, міжмолекулярний розподіл, густина молекулярної упаковки та ін.

У випадку наповнення епоксидного олігомеру модифікатором ДАК можна констатувати, що наявність у добавці гідроксильних та карбонільних груп дозволяє каталізувати або інгібувати реакції полімеризації. З метою вивчення механізму взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з модифікатором ДАК застосовували метод ІЧ-спектроскопії. Експериментально встановлено [13, 14], що на ІЧ-спектрах вихідного епоксидного композиту на основі ЕД-20 присутня смуга поглинання при хвильовому числі $821...828\text{ см}^{-1}$, яка свідчить про деформаційні δ -коливання зв'язків С-Н в ароматичному кільці. У композитах з модифікатором абсолютна величина даної смуги зменшується. Особливо це помітно при аналізі ІЧ-спектрів КМ, які містять добавку у кількості $0,75...1,25\text{ мас. \%}$. Це дозволяє констатувати про додаткову взаємодію даних груп у присутності модифікуючої добавки з утворенням нових зв'язків.

Крім того, смуга коливань 922 см^{-1} , яка ілюструє наявність епоксидних груп, у КМ за оптимального вмісту ДАК взагалі відсутня. Тобто, можна стверджувати про розкриття епоксидних кілець при зшиванні поліетиленполіаміном за наявності модифікуючої добавки.

На ІЧ-спектрі модифікатора спостерігали смуги поглинання при $1716...1732\text{ см}^{-1}$, які відносяться до валентних коливань зв'язку С=О в альдегідах, кетонах, складних ефірах. У компаундах спостерігали їх зміщення у бік менших хвильових чисел, а також зменшення величини піка. Це також є свідченням взаємодії карбонільної групи з твердником і можливо з активними радикалами епоксидного олігомеру. Отримані результати дозволяють стверджувати про активацію впливу добавки на процеси зшивання у епоксиолімерах, що дозволяє підвищити ступінь структуроутворення епоксидних композитів.

Окремо слід виокремити наявність гідроксильних груп як у епоксидному олігомері (3441 см^{-1} – валентні коливання ОН-груп), так і у модифікаторі (3206 см^{-1} – валентні коливання ОН-груп). У наповнених матеріалах спостерігали суттєве розширення смуги поглинання та зменшення висоти піка (порівняно із вихідною епоксиматрицею). Це очевидно свідчить про

накладання двох чи кількох піків у спектрах модифікованих композитів. Водночас слід констатувати на зменшенні величини піка, а це дозволяє стверджувати про те, що участь у зшиванні беруть участь як гідроксильні групи епоксидного олігомеру, так і модифікуючої добавки.

Також слід зауважити, що у модифікованих композитах у діапазоні хвильових чисел $2965 \dots 2976 \text{ см}^{-1}$, порівняно з епоксидною матрицею, виникають нові смуги поглинання. Можна передбачити, що вони є свідченням валентних коливань зв'язків С-Н в епоксидних та метильних групах. Тобто, виникають нові максимуми на ІЧ-спектрах КМ з модифікатором. Це є прямим свідченням про утворення нових додаткових хімічних зв'язків у розроблених матеріалах, що свідчить про підвищення їх ступеню зшивання.

На основі зазначеного вище можна констатувати, що вплив модифікатора ДАК на структуру і властивості сіткового полімеру, який формується у компаунді, проявляється як у кінетичному аспекті (модифікатор збільшує швидкість і ступінь реакцій зшивання), так і у контексті того, що сформований полімер відзначається, порівняно з вихідною епоксиматрицею, меншим міжмолекулярним розподілом, а відповідно, обмеженою молекулярною рухливістю в результаті дії енергетичного та ентропійного факторів. Можна стверджувати, що така активація перебігу фізико-хімічних процесів при зшиванні компаундів у присутності модифікуючої добавки забезпечує суттєве покращення властивостей матеріалів, у тому числі й адгезійної міцності.

З метою підтвердження наведеного вище механізму взаємодії модифікатора й епоксидного олігомеру ЕД-20 при структуроутворенні компаундів проведено аналіз динаміки залишкових напружень у КМ залежно від вмісту добавки. Встановлено величину залишкових напружень для вихідної епоксиматриці – $\sigma_z = 1,4 \text{ МПа}$ (рис. 3.4, залежність 2). При введенні модифікатора у кількості 0,25...0,50 мас. % формуються матеріали, які мають наступні показники залишкових напружень 1,0...1,2 МПа. У першу чергу зазначимо, що таке зменшення величини залишкових напружень є опосередкованим свідченням погіршення когезійної міцності новостворених

систем. Поясненням цього може бути зниження вмісту гель-фракції у композитах у результаті недостатньої взаємодії добавки з твердником. Очевидно, що модифікатор у цьому випадку не є у повній мірі каталізатором молекулярної взаємодії.

Навпаки, при введенні добавки за концентрації 0,75...2,00 мас. % формуються матеріали з достатньо підвищеними показниками залишкових напружень, порівняно зі згаданими вище матеріалами. Для таких композитів залишкові напруження знаходяться у діапазоні значень 1,1...1,3 МПа. Можна констатувати про утворення структурної сітки у компаунді зі значною кількістю фізичних та хімічних зв'язків на одиницю об'єму у матеріалі. Це додатково свідчить про активацію взаємодії гомогенної системи у присутності модифікатора.

Отже, на основі наведених вище результатів дослідження можна стверджувати наступне. При формуванні епоксиматриці з підвищеними адгезійними характеристиками до металевої основи необхідно у епоксидний олігомер (100 мас. %) вводити модифікатор *d*-аскорбінову кислоту у кількості 0,75...1,00 мас. %. У такому випадку отримаємо модифіковану епоксиматрицю з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – 32,6...33,1 МПа, залишкові напруження – 1,1 МПа.

На наступному етапі досліджували фізико-механічні властивості модифікованих матеріалів. Доведено, що модуль пружності вихідної епоксиматриці становить $E = 2,8$ ГПа, а руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_p = 48,0$ МПа (рис. 3.5). Згідно результатів проведених випробувань встановлено, що введення у епоксидний олігомер модифікатора забезпечує підвищення показників механічних характеристик матеріалів. Зокрема, доведено, що наповнення *d*-аскорбіновою кислотою епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує симбатне підвищення показників як модуля пружності, так і руйнівних напружень при згинанні. При цьому зауважимо, що така динаміка поліпшення властивостей матеріалів характерна лише за умови модифікування компаундів до оптимальної концентрації модифікатора, яка становить

1,5 мас. % на 100 мас. % досліджуваного епоксидного олігомеру (рис. 3.5). Такі матеріали характеризуються підвищеними фізико-механічними властивостями. Експериментально встановлено, що показники для таких композитів, порівняно з епоксиматрицею, зростають від 2,8 до 3,5 ГПа (модуль пружності) та від 48,0 до 59,4 МПа (руйнівні напруження). У подальшому – збільшення концентрації добавки призводить до погіршення механічних властивостей матеріалів, позаяк (порівняно з композитами, які мають оптимальний вміст добавки) показники їх властивостей зменшуються до 3,3 ГПа (модуль пружності) та до 57,3 МПа (руйнівні напруження).

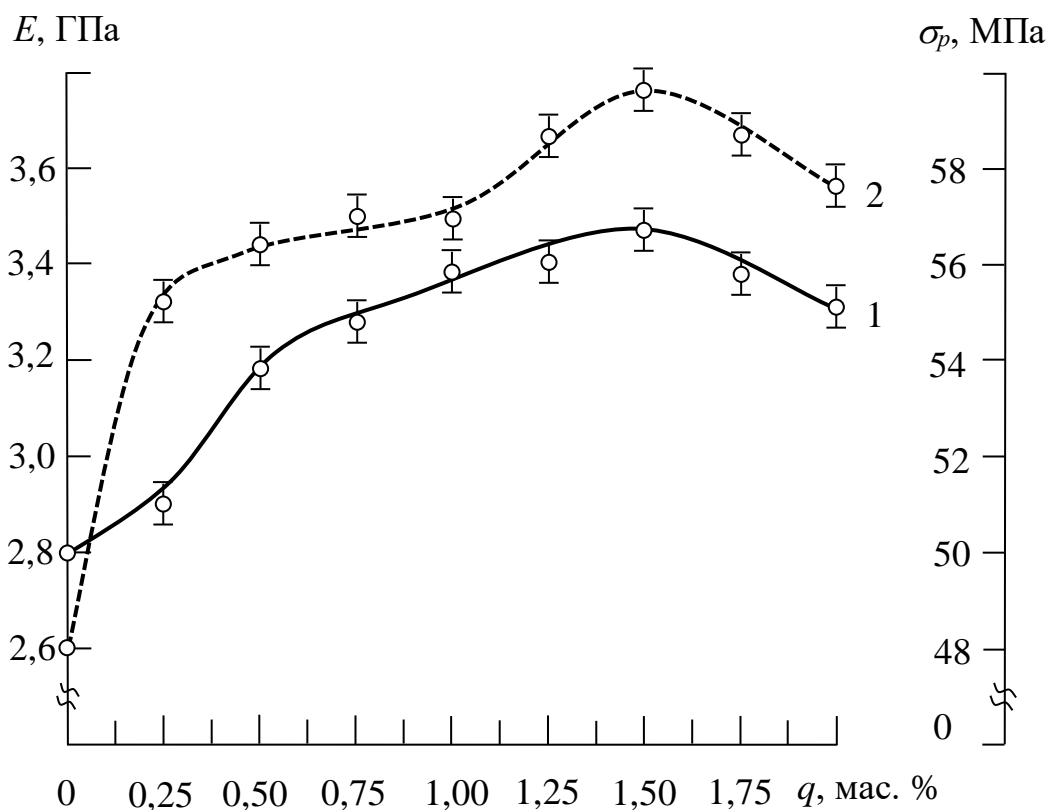


Рис. 3.5. Динаміка фізико-механічних властивостей епоксиматриці від концентрації ДАК:

- 1) модуль пружності (E);
- 2) руйнівні напруження (σ_p).

Слід зазначити, що однією з цілей даної роботи є розроблення епоксиматриці, на основі якої передбачено формування полімерних композитів, призначених для експлуатації в умовах впливу ударних навантажень. Тому важливим є проведення випробувань стійкості модифікованих матеріалів під дією ударних навантажень.

Згідно результатів проведених досліджень встановлено, що показник ударної в'язкості для вихідної епоксиматриці має величину $W = 7,4$ кДж/м² (рис. 3.6). Модифікація компаунду забезпечує підвищення ударної в'язкості композитів, що зумовлено поліпшенням їх когезійної міцності. Доведено, що при введенні модифікатора ДАК за оптимального вмісту (1,5 мас. %) формується матеріал, показники ударної в'язкості якого, порівняно з вихідною епоксиматрицею, зростають від 7,4 до 8,6 кДж/м². Як було описано вище, це зумовлено додатковим формуванням фізичних і хімічних зв'язків у структурній сітці компаунду при його зшиванні у присутності модифікуючої добавки. Це безумовно позначається на показниках когезійної міцності матеріалів, і, як наслідок, на їх міцності при ударі.

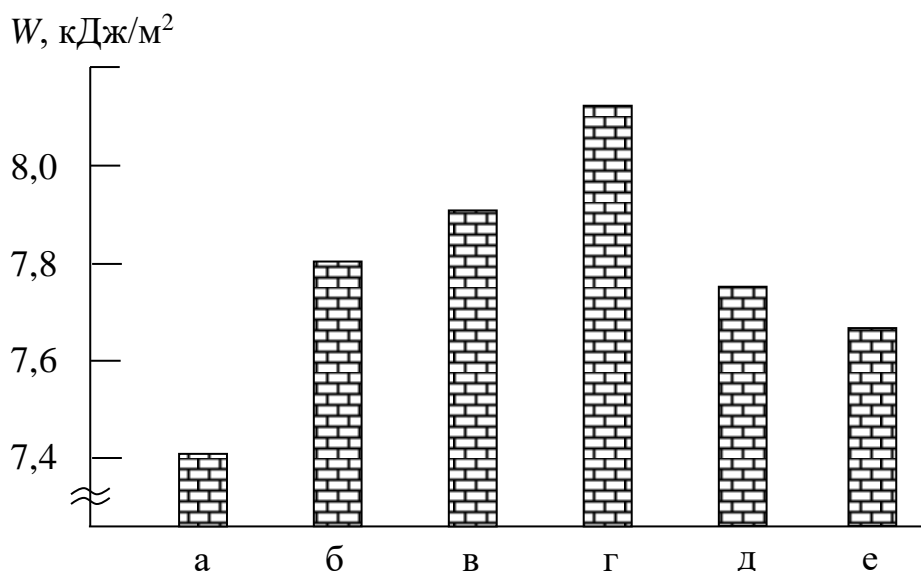


Рис. 3.6. Динаміка ударної в'язкості (W) від концентрації ДАК:

а) вихідна епоксиматриця; б) 0,75 мас. %; в) 1,25 мас. %; г) 1,50 мас. %; д) 1,75 мас. %; е) 2,00 мас. %.

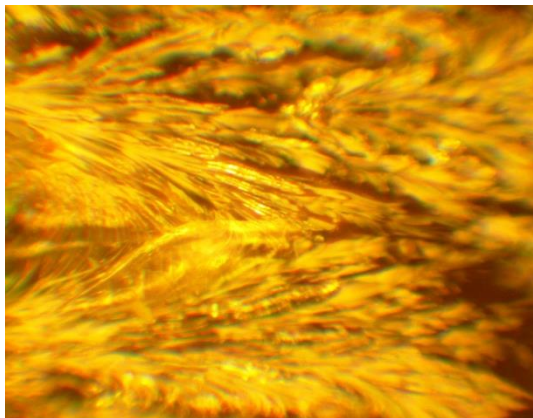
З метою підтвердження наведених вище результатів випробувань фізико-механічних властивостей розроблених епоксикомпозитів додатково аналізували їхню структуру методом оптичної мікроскопії. Експериментально встановлено (рис. 3.7, а-г), що на світлинах поверхні зламу КМ, модифікованих ДАК у кількості 0,5...0,75 мас.%, спостерігали розгалужені лінії сколювання. Вони мають нерівномірний характер. Присутні кратери, що свідчить про виривання матеріалу під час удару. Наведене вище є свідченням нерівномірності аналізованих поверхонь матеріалів, що зумовлено гетерогенністю їх когезійних характеристик у одиниці об'єму.

Аналіз поверхні зламу КМ і модифікатором у кількості 1,25 мас.% дозволяє стверджувати про наявність напряму фронту поширення тріщин (рис. 3.7, д, е). Водночас слід констатувати, що такі магістральні тріщини мають складний рельєф. Це є свідченням наявності залишкових напружень у гетерогенній системі, які мають відносно значну величину. Безумовно це є наслідком інтенсифікації перебігу процесів структуроутворення при зшиванні КМ. Як наслідок формуються матеріали, для яких характерна відсутність рівноваги з кінетичної точки зору, що може негативно впливати на когезійні властивості системи при експлуатації.

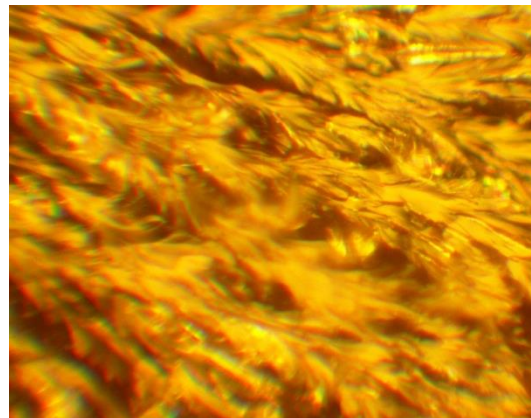
Навпаки, аналіз поверхні зламу КМ із вмістом ДАК у кількості 1,5 мас.% доводить про формування рівномірно розподіленої структури композиту (рис. 3.7, є, ж). На світлинах помітна полога поверхня без кратерів та повітряних включень. Така гомогенність поверхні матеріалу дозволяє стверджувати про його кінетичну та термодинамічну рівновагу, що, відповідно, є основою отримання матеріалів з підвищеними когезійними характеристиками. Тобто, отримані результати щодо аналізу світлин підтверджують результати випробувань механічних властивостей матеріалів. Вище доведено (рис. 3.5, рис. 3.6), що найкращими механічними властивостями характеризується саме композит з добавкою у кількості 1,5 мас.%.

Оцінювання світлин КМ з концентрацією ДАК 1,75 та 2 мас.% дозволяє констатувати про нерівномірність поверхні матеріалів, наявність глибоких ліній

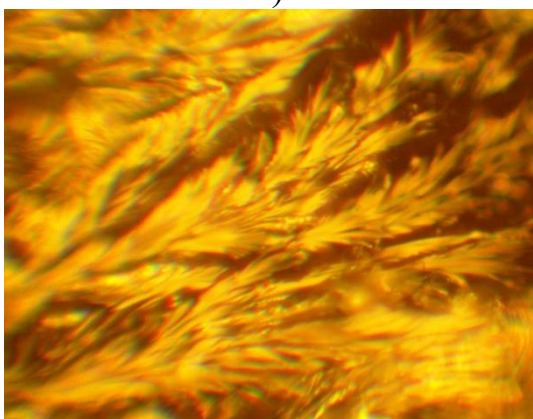
сколювання та тріщин, які мають нерівномірний характер. Усе це є причиною надмірної кількості модифікатора у системах, що спричиняє погіршення їх когезійних властивостей.



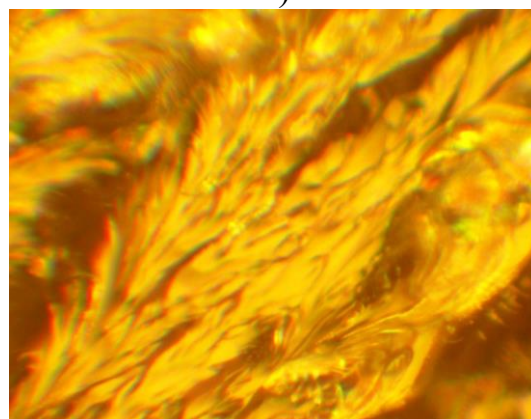
а)



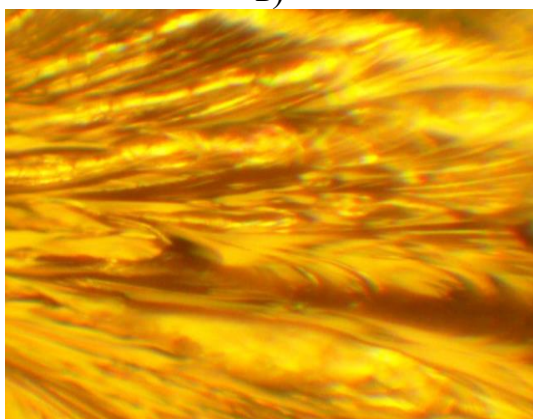
б)



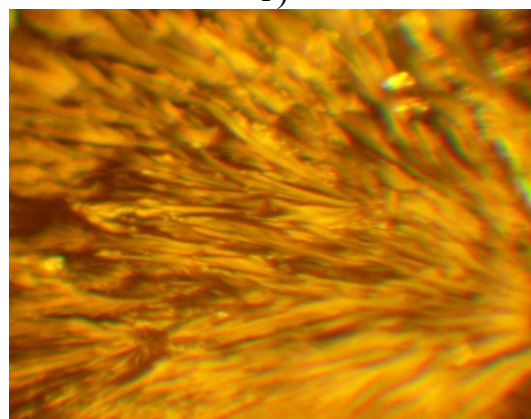
в)



г)



д)



е)

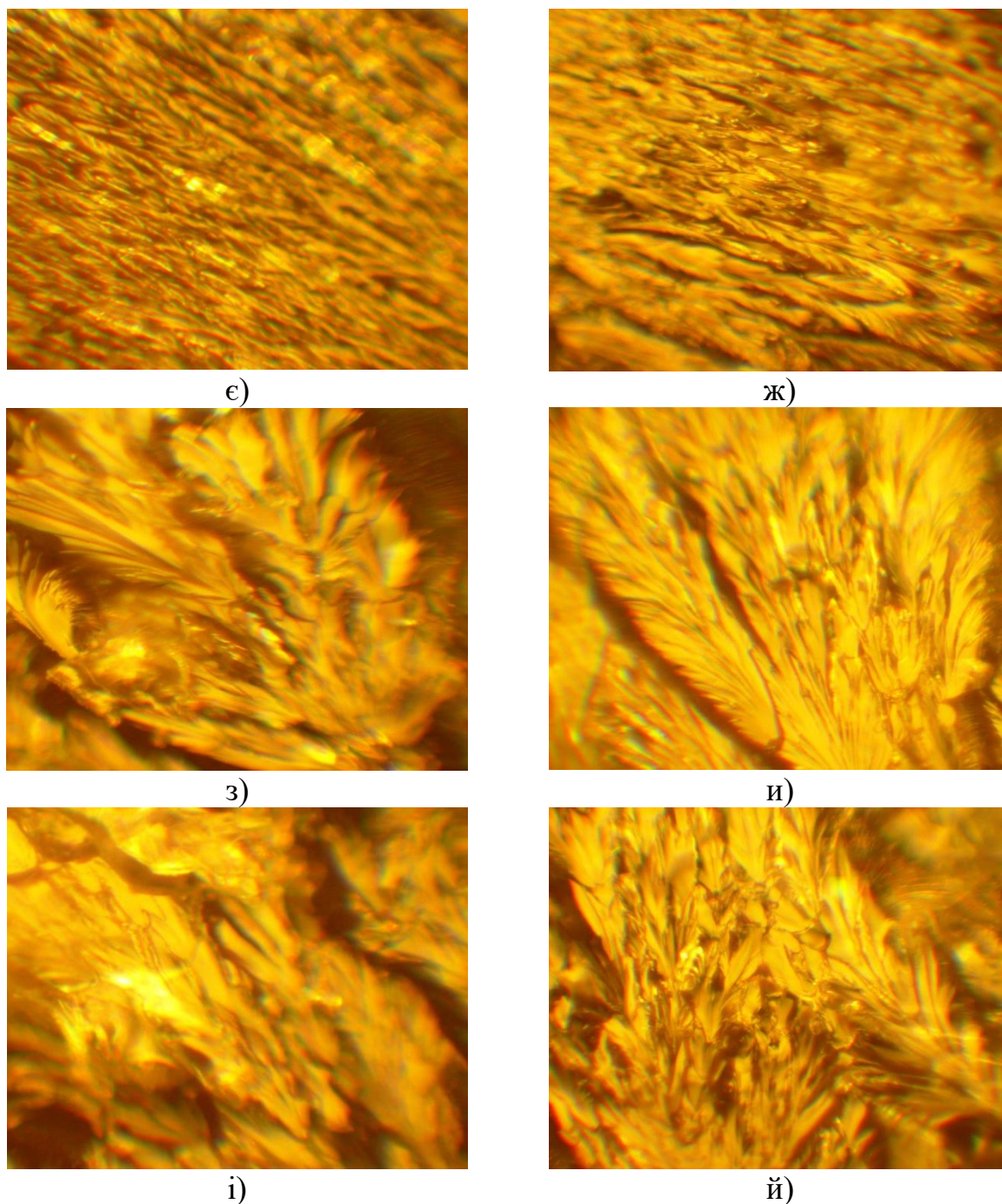


Рис. 3.7. Мікросвітлини зламу КМ за різної концентрації модифікатора ДАК, q , мас. % (розраховано відносно 100 мас. % ЕД-20) ($\times 50$):

а, б) 0,50; в, г) 0,75; д, е) 1,25; є, ж) 1,50; з, и) 1,75; і, й) 2,00.

Отже, на основі наведено вище можна стверджувати, що методом оптичної мікроскопії підтверджено результати дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих матеріалів. Доведено, що для поліпшення механічних властивостей матеріалів, а також їх міцності при ударі, слід

добавляти у епоксиматрицю модифікатор ДАК у кількості 1,5 мас.%. Як доведено вище методом ІЧ-спектроскопії, саме за такої концентрації добавки максимальна кількість бокових груп та сегментів епоксидного олігомеру й модифікатора бере участь у процесах зшивання компаунду. Саме це є причиною поліпшення когезійної міцності модифікованого КМ, що позначається на показниках його механічних властивостей.

3.2. Розроблення модифікованої епоксиматриці з поліпшеними теплофізичними властивостями для захисту деталей водного транспорту

Проблема забезпечення потреб південного регіону і України в цілому у підвищенні експлуатаційних характеристик суднових вантажних механізмів не є вирішеною, адже проведення досліджень у напрямку оптимізації управління рухом, уточнення логістики, підвищення ефективності використання засобів транспорту та їх технічного обслуговування і ремонту є ключовою для країни та регіону. Розвиток транспортних технологій на сьогодні обумовлює необхідність не лише створення основ оптимального технічного використання засобів транспорту, їх технічної експлуатації, але й технічного обслуговування і ремонту, вивчення закономірностей змінювання технічного стану засобів транспорту, розроблення технічних заходів щодо підвищення надійності функціональних і енергетичних транспортних систем, створення умов для високоефективного використання засобів транспорту з дотриманням вимог охорони навколишнього природного середовища. Це допоможе істотно знизити матеріальні витрати на побудову нових суден та експлуатацію вже існуючих, підвищити рівень безпеки судноводіння та сприятиме енерго- та ресурсозбереженню.

Одним із основних завдань транспортних технологій є пошук нових перспективних наукових напрямів та їх впровадження у практику, а також забезпечення ефективного застосування новітніх технологій та інноваційних методів для формування чи відновлення об'єктів водного транспорту. У цьому плані перспективним є застосування полімерних композитів на основі

епоксидної смоли. Вони відрізняються покращеними показниками адгезійних та когезійних властивостей порівняно з іншими відомими олігомерами, що визначає широкий спектр їх застосування на водному транспорті. Як показано авторами [12, 22], на сьогодні актуальним є використання таких полімерних композитних матеріалів (КМ) у вигляді покриттів для суднових вантажних механізмів. З метою поліпшення властивостей адгезивів на основі епоксидної матриці у неї на початковій стадії формування вводять добавки різної фізичної природи [17, 21]. Це дозволяє не лише підвищити механічні властивості захисних покриттів, але й їх стійкість в умовах температурних навантажень. Перспективним у цьому контексті вважають [26-28] наповнення епоксиматриці модифікаторами, які уводять у епоксидний олігомер за незначної кількості. Враховуючи це, вважали за доцільне провести випробування у напрямку вивчення впливу хімічно-активного для епоксидної смоли модифікатора *d*-аскорбінової кислоти (ДАК). При цьому актуальним було вивчення поведінки модифікованих матеріалів під дією температури, що є важливим при експлуатації механізмів водного транспорту.

У роботі досліджували наступні теплофізичні властивості КМ: теплостійкість і термічний коефіцієнт лінійного розширення.

На початковому етапі досліджували теплостійкість вихідної епоксидної матриці і встановлено, що вона становить $T = 341$ К (рис. 3.8). Надалі визначали теплостійкість модифікованих КМ, де концентрацію модифікатора ДАК змінювали у межах від 0,25 мас.% до 2 мас.%. Доведено, що модифікатор поліпшує теплостійкість епоксиматриці, позаяк його введення за незначної кількості (0,25...1,0 мас.%) забезпечує її збільшення порівняно з ненаповненою матрицею від 341 К до 347...351 К. За динамікою теплостійкості від концентрації ДАК встановлено оптимальний вміст добавки у епоксидному компаунді, який становить 1,25...1,50 мас.% на 100 мас.% епоксидної смоли (рис. 3.8). Саме такий вміст модифікатора забезпечує отримання композитів з максимальними значеннями теплостійкості серед усіх досліджуваних матеріалів. Для таких КМ характерні наступні значення теплостійкості –

352...354 К. Надалі збільшення концентрації добавки (1,75...2,00 мас.%) призводить до зменшення теплостійкості матеріалів до 352 К.

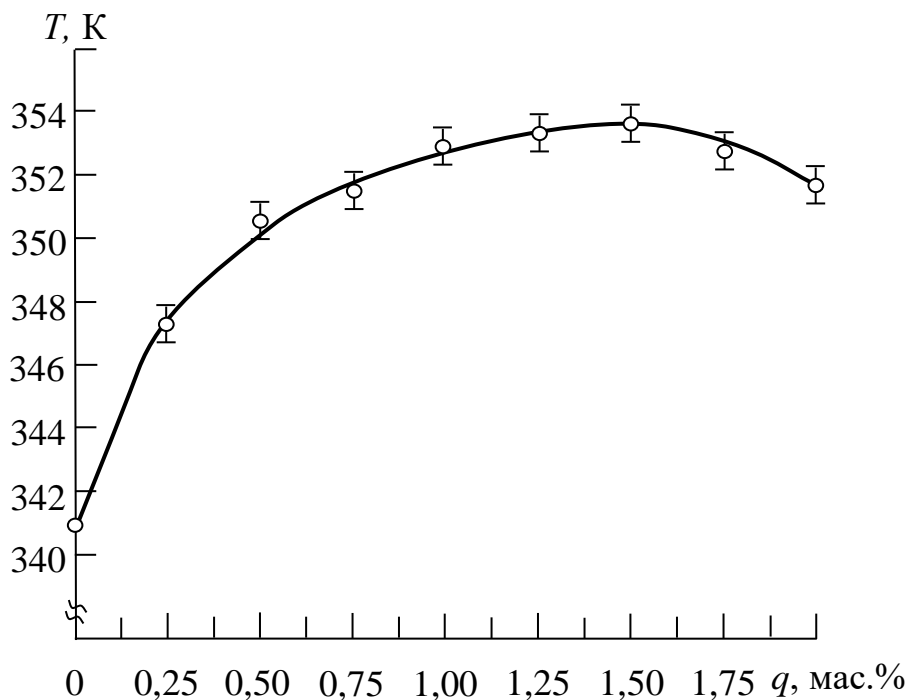


Рис. 3.8. Залежність теплостійкості КМ від концентрації ДАК

Механізм підвищення теплостійкості епоксидної матриці у присутності модифікатора можна пояснити наступним чином. Загальновідомо [38-40], що властивості епоксикомпозитів у першу чергу визначаються структурою сіткового полімеру, яка формується при зшиванні епоксидної матриці. Кінетика реакції епоксидного олігомеру з твердником поліетиленполіаміном досить складна. Однак зазначимо, що вона відбувається без утворення побічних продуктів за схемою приєднання діепоксиду до поліаміну з одночасним розкриттям епоксидного кільця. У результаті перебігу таких хімічних процесів взаємодії формується просторова сітка полімеру, яка має аморфну структуру.

Водночас зазначимо, що одним із важливих елементів надмолекулярної структури аморфних полімерів є глобулярні утворення. На сьогодні вченими проведено широкий спектр досліджень стосовно напрямків розкриття глобул з метою збільшення густини просторової тривимірної сітки полімеру. Це передбачає підвищення ступеня гель-фракції і, як наслідок, покращення

когезійних властивостей матеріалів. Зокрема, проведено дослідження у напрямку зміни хімічної будови епоксидного олігомеру або твердника, розроблення нових технологій формування полімерів, дії теплових і механічних полів після полімеризації епоксиматриці. Водночас можна констатувати, що суттєвого ефекту у зміні форми глобул чи їх розкриття після зшивання матеріалів не спостерігали.

Авторами [5, 19] показано, що суттєвого ефекту при підвищенні як когезійних, так і теплофізичних характеристик полімерів досягають їх структурною модифікацією. Відзначимо, що розрізняють три основних способи модифікації сіткових полімерів: хімічний, фізико-хімічний та фізичний. У нашому випадку застосовано у вигляді модифікатора *d*-аскорбінову кислоту, яка містить у своїй структурі гідроксильні, карбонільні та інші функціональні групи. Тобто передбачали фізико-хімічний спосіб модифікації епоксидного олігомеру внаслідок введення модифікуючої добавки.

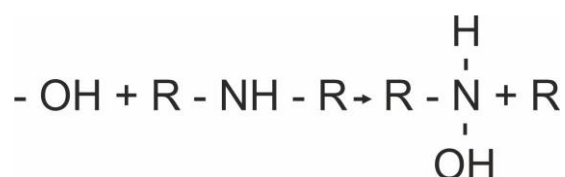
Виходячи із теорії формування полімерів на макро-, мезо- та мікрорівні [19] необхідно на кожному рівні визначати та прогнозовано регулювати структуру вихідного полімеру, у тому числі й надмолекулярну. Це передбачає наявність між компонентами гомогенної системи термічно та гідролітично стійких зв'язків (у нашому випадку між епоксидним олігомером та модифікатором). Очевидним є те, що модифікатор має мати у вихідній структурі функціональні групи, які здатні приймати участь у реакції зшивання з активними групами епоксидного олігомеру. Лише виконання даної умови забезпечить отримання матеріалу зі стійкими хімічними зв'язками, що у подальшому визначатиме його когезійну міцність.

Як було зазначено вище у структурі модифікатора наявні гідроксильні та карбонільні групи, які дозволяють каталізувати або інгібувати реакції полімеризації. На основі аналізу ІЧ-спектрів незалежно модифікатора, епоксидного олігомеру, а також модифікованих матриць за різного вмісту ДАК можна виокремити декілька можливих механізмів взаємодії епоксидної смоли з добавкою при різних концентраціях.

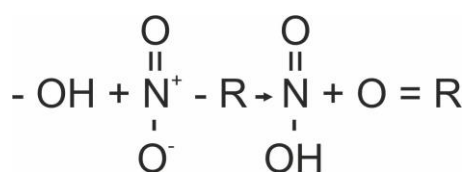
1. Реакція гідроксильних OH-груп *d*-аскорбінової кислоти з епоксидними групами:



2. Реакція гідроксильних OH-груп епоксидного олігомеру та модифікатора *d*-аскорбінової кислоти з твердником:



(a)

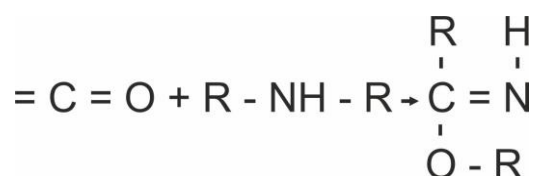


(б)



(в)

3. Реакція карбонільних C=O модифікатора груп з твердником:



4. Реакція карбонільних C=O груп епоксидного олігомеру з твердником.

У результаті перебігу наведених вище можливих реакцій структуроутворення компаунду на основі епоксидного олігомеру та модифікатора у присутності поліетиленполіаміну виникають в основному міцні

хімічні зв'язки типу C-O, NH₂, O-NH₂, N=O, N-O-H, C=N, які значною мірою обумовлюють підвищення показників когезійної міцності новостворених модифікованих епоксидних матриць. Зазначимо, що саме показники когезійної міцності матриці визначають теплостійкість матеріалу в умовах впливу підвищених температур.

Додатково у роботі досліджено показники температури склування і усадки модифікованих КМ залежно від кількості модифікатора. Встановлено (рис. 3.9), що температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Уведення модифікатора забезпечує підвищення даного показника до 330 К для матеріалів, які містять ДАК у кількості 0,5...1,0 мас.%. Максимальні показники температури склування (333 К) спостерігали для модифікованого матеріалу, який містить ДАК у кількості 1,5 мас.%. Надалі спостерігали зменшення даного показника при збільшенні вмісту добавки, оскільки для КМ із модифікатором у кількості 2,0 мас.% спостерігали значення температури склування 331 К. Тобто, можна констатувати, що оптимальним вмістом модифікатора у епоксиполімері є 1,5 мас.%. За такого вмісту добавки спостерігали максимальні значення як теплостійкості, так і температури склування. Саме за такої концентрації ДАК при зшиванні компаунду формується максимально зшита структурна сітка аморфного полімеру з найбільшою кількістю хімічних зв'язків, механізм формування яких детально описано вище.

Відомо [12-14], що при полімеризації епоксидного олігомеру відбувається зменшення міжмолекулярних відстаней від 0,3...0,5 нм до 0,15 нм. Це безумовно спричиняє зменшення об'єму полімерного компаунду після зшивання, що передбачає його усадку. Водночас зазначимо, що усадочні деформації призводять до виникнення додаткових залишкових напружень у полімерному композиті. Це причиною погіршення когезійних і, як наслідок, теплофізичних та механічних, властивостей матеріалу під час його експлуатації.

Відомо [13], що швидкість збільшення усадочних деформацій у КМ є максимальною у перші години полімеризації. Через 3...5 діб залежно від

природи олігомеру динаміка усадки стабілізується. Залежно від ступеня наповнення, виду модифікаторів чи пластифікаторів величина усадки композитів у даний період може досягати значень 0,02%...0,15%. Таким чином авторами [12-14] доведено, що введення добавок дозволяє зменшити величину усадки.

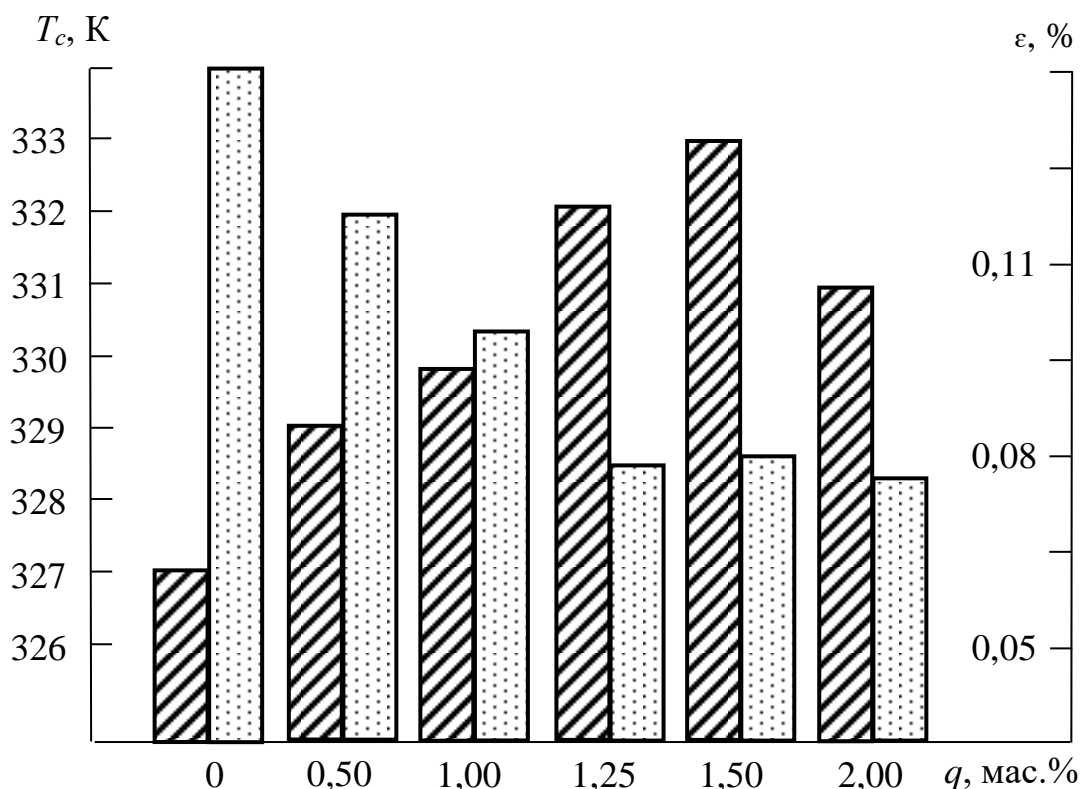




Рис. 3.9. Динаміка температури склування (T_c) і усадки (ϵ) КМ від вмісту модифікатора ДАК:

-  – температура склування (T_c);
-  – усадка (ϵ).

У роботі встановлено (рис. 3.9), що величина усадки епоксидної матриці (після 3-х діб полімеризації) становить $\epsilon = 0,14$ %. Уведення модифікатора за вмісту 0,5...1,0 мас.% дозволяє зменшити показники усадки матеріалів до 0,10...0,12%. Це дозволяє констатувати про позитивний вплив модифікатора на поліпшення даної властивості матеріалів. Однак, слід зазначити, що при зшиванні у будь-якому випадку виникають залишкові напруження. У процесі

експлуатації покриття чи виробу вони можуть бути причиною порушення суцільності КМ внаслідок утворення тріщин у мікро- та макрооб'ємах матриці (у тому числі і в надмолекулярних структурах). Це є причиною передчасного старіння матеріалів і виходу з ладу деталей водного транспорту.

Доведено (рис. 3.9), що оптимальним з точки зору зменшення усадки є наповнення епоксикомпаунду модифікатором у кількості 1,25...2,0 мас.%. У такому випадку формуються матеріали з величиною усадки 0,07 %. Надалі зменшення величини усадки, на наш погляд, можна досягнути введенням мікродисперсного наповнювача за незначного вмісту. Таке введення оптимального вмісту мікрочасток приведе до зменшення власних деформацій кластерів з одного боку та зменшить ймовірність зародження тріщин при статичних і динамічних критичних навантаженнях деталей транспорту з іншого боку.

Для отримання КМ з густозшитою структурою необхідним є забезпечення ефекту максимальної рухливості макромолекул при структуроутворенні з подальшим їх щільним укладанням у компаунді за вибраних термічних і часових режимів полімеризації. Дані фактори залежать від в'язкості зв'язувача, кількості модифікатора, температури та часу полімеризації. Слід зазначити, що саме ці критерії, як і активність до структуроутворення добавки, визначають ступінь зшивання матриці. Останній параметр є важливим для оцінки теплофізичних властивостей матеріалів та їх динаміки при експлуатації деталей транспорту. Опосередковано його можна оцінити, знаючи динаміку термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) КМ від температури. Результати даних випробувань наведено у табл. 3.3.

Встановлено (табл. 3.3), що з підвищенням температури зростає ТКЛР КМ незалежно від вмісту модифікатора. Зокрема для епоксидної матриці встановлено підвищення даного показника у 1,7 разів при збільшенні області температур від 320 К до 370 К. При цьому можна констатувати, що за вибраних областей температур (останні відповідають режимам експлуатації засобів

транспорту) введення модифікатора приводить до зменшення ТКЛР модифікованих матриць порівняно з вихідною. Зокрема, у області температур 300...320 К спостерігали зменшення даного показника від $6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $(3,8...4,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У області температур, де знаходиться температура склування матеріалів (300...420 К), ТКЛР КМ зменшується від $9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $(5,4...6,7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

При цьому слід констатувати, що мінімальні значення ТКЛР спостерігали для матриці, модифікованої ДАК у кількості 1,5 мас.%. У вибраних діапазонах температур коефіцієнт лінійного розширення, порівняно з вихідною матрицею, зменшується у 1,3...1,8 разів. Отримані результати можна пояснити наступним.

Таблиця 3.3

Динаміка термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) КМ від температурних областей випробування

Концентрація модифікатора ДАК, q , мас.%	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
	Температурні діапазони дослідження, $\Delta T, \text{ K}$			
	300...320	300...370	300...420	300...470
0	6,3	6,8	9,9	10,9
0,5	4,8	5,6	6,7	9,3
1,0	4,4	5,2	6,0	8,9
1,5	3,8	4,2	5,4	8,5
2,0	4,1	4,8	5,8	9,0

Аналіз результатів показує, що модифікатор ДАК здійснює пластифікуючу дію при формуванні епоксиматриці. Як доведено (табл. 3.3), ця залежність (вміст добавки – показники ТКЛР) має явно виражений екстремальний характер. Зменшення ТКЛР за оптимального вмісту ДАК складає від 55% до 78%. Отримані результати (табл. 3.3) можна пояснити,

виходячи із закономірностей формування мікро- і наноструктури модифікованих матриць. Як було зазначено вище, вихідні та модифіковані епоксиполімери містять надмолекулярні глобулярні утворення, кінцеві ланцюги яких можуть переплітатись при структуроутворенні на молекулярному рівні. Таким чином формується сіткова структура полімерів. При введенні у епоксидний олігомер незначної кількості модифікатора знижуються сили тертя між глобулами та розгалуженими макромолекулами епоксидного олігомеру. Це приводить до суттєвого зниження динамічної в'язкості компаунду. На початковому етапі полімеризації відбувається також утворення фібрилярних агрегатів з макромолекул епоксидного олігомеру та модифікатора. При цьому сповільнюється швидкість зростання пластичності компаунду. На завершальних етапах тверднення під час формування тривимірної аморфної сітки полімеру відбувається утворення міжпачкової структури компаунду. Відповідно динамічна в'язкість гомогенної системи різко зменшується.

На основі наведеного вище можна стверджувати, що введення у епоксидний олігомер модифікатора за оптимальної концентрації (1,25...1,5 мас.%) сприяє утворенню додаткових поперечних зв'язків у сітковій структурі полімерної матриці. Водночас слід врахувати додаткове утворення фізичних зв'язків у модифікованій матриці за рахунок впливу йонних та Ван-дер-ваальсових сил. У кінцевому випадку це приводить до збільшення швидкості полімеризації компаунду і поліпшенню теплофізичних властивостей модифікованого матеріалу.

Крім того, зауважимо наступне. Вище було описано проблему щодо розкриття глобул при зшиванні матриці, яку вирішують за рахунок структурної модифікації полімерів. За результатами проведеного у роботі комплексу випробувань теплофізичних властивостей матеріалів можна констатувати, що пластифікуючий ефект від уведення модифікатора зумовлює нівелювання значного відсотку глобулярних утворень. Це зумовлює утворення невеликих, порівняно з фібрилами, кластерів внаслідок зниження енергетичного потенціалу.

Другим важливим моментом необхідності введення модифікатора є те, що модифікована система відзначається меншою в'язкістю, порівняно з вихідною епоксидною смолою. У майбутньому це дозволить збільшити ступінь наповнення композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

3.3. Підвищення механічних властивостей епоксидних композитів для водного транспорту внаслідок застосування алюмінієво-мідної шихти

На сьогодні нанесення полімерних покриттів на основі полімерних матеріалів є широко поширеним способом захисту виробів та деталей водного транспорту від впливу різних середовищ і для підвищення їх ресурсу експлуатації після проведення ремонтно-відновлювальних робіт [11, 12]. Актуальним є застосування у вигляді основи для полімерних композитних матеріалів (КМ) на основі епоксидних смол. Це зумовлено комплексом їх фізико-механічних властивостей, підвищеною адгезією до металевої основи, незначною усадкою та здатністю полімеризуватись при кімнатних температурах [15].

Зазначимо, що епоксисмоли містять хімічно активні до взаємодії гідроксильні та епоксидні групи. Це дозволяє для їх зшивання застосовувати широкий спектр органічних та неорганічних твердників. Серед останніх широке розповсюдження отримали аліфатичні ди- та поліаміни, такі як диетилентриамін (ДЕТА), триетилентетрамін (ТЕТА), тетраетилентетрамін (ТЕПА) та ін. [4, 14]. Важливою характеристикою даних речовин, що обумовлює широке використання твердників амінного типу, є велика швидкість перебігу хімічних процесів полімеризації епоксиматриці при кімнатній температурі. Серед переліку неорганічних твердників також слід виокремити поліетиленполіамін (ПЕПА), який рекомендують для отверджування епоксидних олігомерів за температур, які не є нижчими від +5 °С [13]. Він майже не містить летких речовин. Його рекомендують для виготовлення виробів і захисних покриттів, стійких до перепадів температур від -40 до +150 °С. Крім того, даний твердник забезпечує формування матеріалів з

високими показниками адгезії, механічних властивостей, тепло- і термостійкості. ПЕПА рекомендують для формування стійких до води, кислот та лугів антикорозійних покриттів.

Відомо [13, 14], що для покращення експлуатаційних та технологічних властивостей термореактивних полімерів проводять їх модифікацію на стадії формування. Це забезпечує:

- регулювання тривалості гелеутворення композицій;
- прогнозований контроль реологічних характеристик компаундів;
- підвищення показників фізико-механічних властивостей КМ;
- збільшення стійкості до проникнення агресивних середовищ (хімічна та теплостійкість);
- підвищення діелектричних властивостей чи навпаки — електропровідності;
- зменшення горючості;
- покращення економічності внаслідок зменшення витрат дорогавартісних хімічних інгредієнтів;
- покращення екологічності матеріалів та утилізація відходів промисловості.

Під модифікацією розуміють процеси ціленаправленого регулювання на попередніх етапах формування матеріалів у першу чергу структури полімеру і, як наслідок, властивостей полімерних КМ. На початковому етапі передбачають можливі напрямки утворення дефектів у полімерній матриці як на мікрорівні, так і при формуванні надмолекулярних структур. Важливим є врахування наявності майбутніх дефектних областей у поверхневих шарах матриці навколо введених добавок, що досить суттєво погіршує властивості епоксикомпозитів. З метою нівелювання і попередження цих недоліків, а також задля компенсації впливу неоднорідностей структури на властивості полімерів проводять їх модифікування інертними чи хімічно активними до зв'язувача інгредієнтами.

Авторами [14] показано, що в основному існують три види модифікації: фізична, хімічна та фізико-хімічна. Також у промисловості часто застосовують

комбіновані методи. Зокрема, фізичну модифікацію епоксиполімерів застосовують шляхом їх ультразвукового, ультрафіолетового, магнітного віброакустичного оброблення на початковій стадії формування композицій (до введення твердника).

Хімічна модифікація передбачає зміну хімічної будови аморфної сітки епоксидного полімеру внаслідок використання компаундів з дво- чи кількох марок смол та твердників. Сюди також слід віднести наявність різних способів введення в реакційну систему хімічно активних олігомерів, таких як ізоціонати та активні розчинники, які здатні утворювати додаткові хімічні зв'язки з епоксидною матрицею. Слід враховувати, що хімічну модифікацію реалізують шляхом безпосередньої участі модифікуючих компонентів у реакції полімеризації. Деколи застосовують добавки, які можуть взаємодіяти з епоксидним олігомером уже на стадії гідродинамічного суміщення компонентів.

Фізико-хімічна модифікація передбачає введення у епоксидний зв'язувач активних чи інертних розчинників та пластифікаторів, органічних та синтезованих наповнювачів, поверхнево-активних речовин і стабілізаторів. При цьому останнім часом важливим напрямком створення нових матеріалів є активація міжфазової взаємодії у процесі їх структуроутворення. Цього досягають, вводячи у олігомер за незначної кількості активні нано- та мікродисперсні наповнювачі. Саме наявність активних з хімічної точки зору мікрочасток за критичного вмісту у гетерогенній системі забезпечує утворення нової фази у структурі композитів – зовнішніх поверхневих шарів, які в основному і визначають властивості матеріалів при експлуатації.

Виходячи з наведеного вище вважали доцільним для поліпшення механічних властивостей полімерних КМ проводити їх фізико-хімічну модифікацію. Зокрема, перспективним з практичної точки зору є введення у епоксисмолу мікродисперсного наповнювача синтезованої алюмінієво-мідної шихти (САМШ) за незначного вмісту. Даний наповнювач було розроблено науковцями Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України

(м. Миколаїв) [76, 149]. При цьому ними використано метод електророзрядного синтезу з метою зменшення розміру дисперсних часток та створення нових сполук на основі вихідних компонентів. У результаті височастотного оброблення було отримано високомодульні сполуки у вигляді порошку з середнім розміром часток $d_{сер} = 13 \pm 1$ мкм наступного складу: $Al + Cu + CuAl_2 + Al_4C_3$. Припускали перебіг процесів фізико-хімічної модифікації при введенні даного наповнювача, що дозволить підвищити показники адгезійних та механічних властивостей нових матеріалів.

На початку випробувань визначено показник адгезійної міцності епоксидної матриці до металевої основи, яка становить $\sigma_a = 24,8$ МПа (рис. 3.10). Показано (рис. 3.10), що фізико-хімічна модифікація епоксидного композиту мікрочастками САМШ забезпечує суттєве покращення адгезії матеріалів. Зокрема, уведення мінімальної кількості дисперсних часток (за вмісту 0,5...1,0 мас.%) у епоксидолігомер забезпечує формування композиту зі значеннями адгезійної міцності, які становлять 37,0...37,5 МПа. Максимальні показники адгезії (43,1 МПа) спостерігали для КМ, наповнених дисперсними частками у кількості 2,0 мас.%. Тобто, експериментально доведено, що фізико-хімічна модифікація епоксиматриці за критичного вмісту наповнювача дозволяє підвищити показники адгезійної міцності КМ у 1,7 разів. У подальшому збільшували кількість мінеральної добавки у КМ, що призвело до отримання композитів із меншими, порівняно з критичним вмістом САМШ, значень адгезії. Показано (рис. 3.10), що за вмісту наповнювача у кількості 3 та 4 мас.% формуються КМ зі значеннями адгезії 34...38 МПа.

Результати випробувань залишкових напружень у КМ залежно від вмісту добавки підтверджують наведену вище динаміку адгезійної міцності за різної кількості САМШ. Встановлено (рис. 3.10), що збільшення кількості наповнювача призводить до монотонного зростання величини залишкових напружень від $\sigma_z = 1,4$ МПа (для епоксиматриці) до 1,6 МПа (для КМ з оптимальним вмістом САМШ у кількості 2 мас.%). Аналогічно, збільшення

добавки понад 2 мас.% зумовлює зменшення показників напружень до 1,3...1,4 МПа. Отримані результати дослідження можна пояснити наступним.

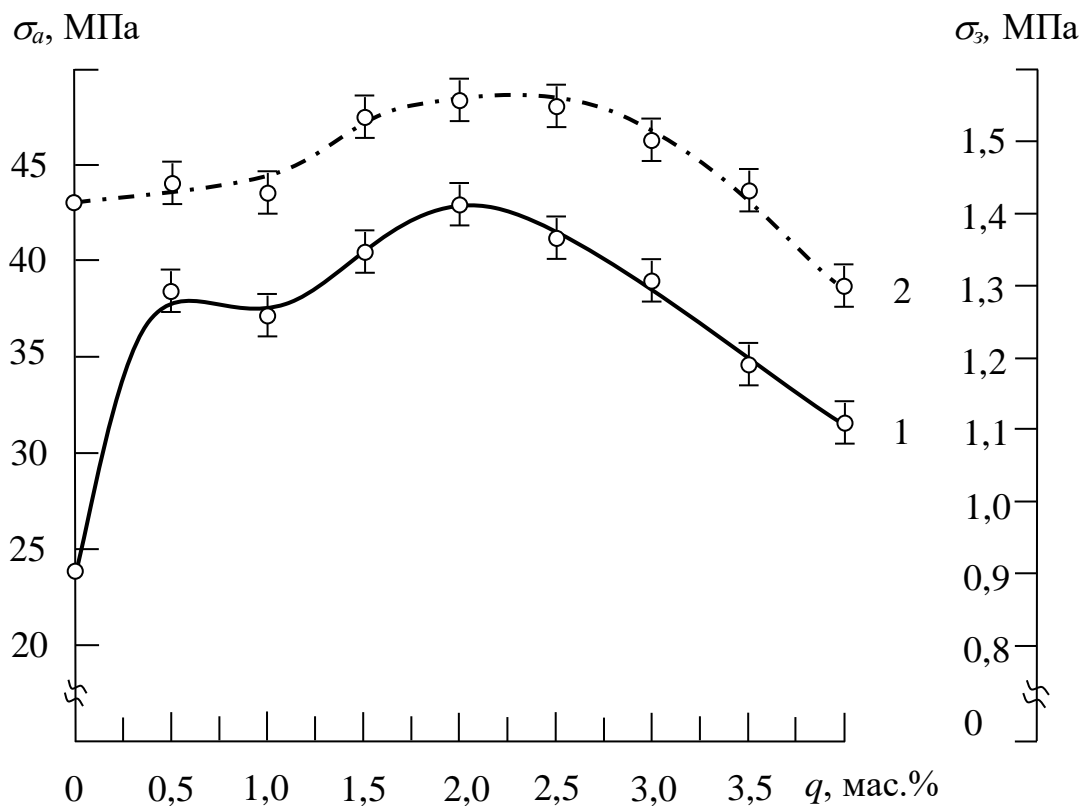


Рис. 3.10 Динаміка адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ залежно від вмісту наповнювача САМШ:

- 1 – адгезійна міцність (σ_a);
- 2 – залишкові напруження (σ_3).

Необхідною умовою отримання матеріалів з підвищеними показниками фізико-механічних властивостей є добре змочування поверхні наповнювача олігомерним зв'язувачем. Синтезований наповнювач САМШ, який використано у даній роботі, відзначається підвищеними показниками поверхневої енергії завдяки високій дисперсності (розмір часток становить $d_{сер} = 13 \pm 1$ мкм). Крім того, він містить як у структурі, так і на поверхні часток значну кількість каталітично активних центрів, таких як Al^+ , Cu^+ , $CuAl_2$ та Al_4C_3 , що здатні взаємодіяти з функціональними групами епоксидної смоли. Отже, наведені вище обидва фактори: добре змочування (у тому числі й з

низьков'язкими ньютонівськими рідинами, до яких належать епоксидні смоли) та наявність на поверхні активних центрів сприяють покращенню міжфазової взаємодії при структуроутворенні епоксикомпозитів. При цьому авторами [19] зазначено, що поверхня наповнювача добре змочується зв'язувачем, якщо сили взаємодії на межі поділу фаз переважають над силами міжмолекулярної взаємодії у полімерній матриці. Це особливо актуально для гетерогенних систем, які розглядаються у даній роботі. Саме даним чинником можна пояснити підвищення показників як адгезійної міцності, так і залишкових напружень після введення часток наповнювача. Передбачали активацію міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів за рахунок утворення хімічних зв'язків між боковими групами та сегментами епоксидолігомеру і наведеними вище активними центрами на поверхні часток.

Відомо [53, 54], що для отримання КМ з максимально ущільненою структурою необхідним є виконання критерію щодо забезпечення максимально можливої рухливості макромолекул з метою оптимального їх впакування у структурній сітці КМ. У даній роботі реалізацію цього критерію досягали за рахунок наступних факторів:

- підбирання наповнювача з високою активністю до міжфазової взаємодії;
- використання дисперсних часток з відносно незначними розмірами;
- невеликий ступінь наповнення гетерогенних систем, що нівелює суттєве підвищення динамічної в'язкості композицій;
- оптимальний підбір температурних та часових режимів полімеризації;
- оптимізація технології формування композицій, що дозволяє отримати матеріали з поліпшеними показниками міцності та незначними напруженнями, завдяки їх релаксації після зшивання.

Досить важливою при формуванні аморфної хімічної сітки під час структуроутворення епоксикомпозитів є кінетика їх зшивання. Згідно наведених вище результатів експерименту можна стверджувати, що введення у епоксикомпозицію досить незначного вмісту дисперсних часток (0,5...1 мас.%) не лише забезпечує поліпшення адгезійних властивостей матеріалів, але й

спричиняє сповільненню полімеризації. Це можна пояснити утворенням нових додаткових фізичних та хімічних зв'язків у присутності активаторів структуроутворення (у даному випадку маємо на увазі частки наповнювача) з одного боку. З іншого боку слід врахувати процеси утворення поверхневих шарів навколо часток наповнювача з іншою більш зшитою структурною сіткою порівняно з полімером в об'ємі (рис. 3.11, а, б). Тобто, значна частина полімеру за наявності наповнювача переходить у проміжний стан – стан граничних поверхневих шарів, ступінь зшивання яких відрізняється від густини вихідних інгредієнтів: полімеру та наповнювача [19].

Іншою не менш важливою складовою механізму покращення властивостей композитів у результаті введення наповнювача САМШ є не лише утворення у процесі полімеризації структурних елементів глобулярної будови, але й часткове їх розкриття біля активної поверхні часток твердої фази (рис. 3.11, а, б). Вважали, що при збільшенні вмісту наповнювача (1,5...2,5 мас.%) апріорі відбувається збільшення кількості кінетично активних центрів полімеризації, що інтенсифікує процеси зшивання, а, відповідно, в'язкість композицій зростає. Передбачали, що за такого ступеня наповнення у епоксиматриці утворюються не лише глобулярні, але й фібрилярні структури, які додатково збільшують ступінь зшивання матриці (рис. 3.11, в). При цьому зазначимо, що у діапазоні оптимального вмісту наповнювача у КМ збільшується не лише адгезійна міцність, але й залишкові напруження. У першу чергу це зумовлено пришвидшенням перебігу процесів зшивання і утворенням надмолекулярних структур (глобул й фібрил) та додаткових поперечних зв'язків у структурі полімеру (рис. 3.11).

Додатковим аспектом при обґрунтуванні механізму перебігу міжфазової взаємодії при структуроутворенні дисперснонаповнених композитів є врахування пластифікуючої дії добавки. Слід врахувати, що з одного боку при введенні добавки зростає в'язкість композицій за рахунок збільшення швидкості структуроутворюючих процесів. Однак, з іншого боку, як зазначено вище, у граничних шарах навколо дисперсних часток не лише існують

глобулярні утворення, але й відбувається часткове їх розкриття (рис. 3.11, б). Тобто, це збільшує ступінь зшивання КМ, внаслідок чого підвищується їх адгезійна міцність (водночас зростають залишкові напруження). Водночас можна констатувати про збільшення рухливості надмолекулярних утворень. Очевидним є те, що ця рухливість вимушена і зумовлена впливом силового поля з боку дисперсного наповнювача. Наслідком цього є часткове (у оптимальному варіанті – повне) розкриття глобулярних утворень, у результаті чого бокові групи та сегменти кінцевого ланцюга макромолекул епоксидного олігомеру мають більшу здатність до комплексоутворення. Завдяки цьому на початковому етапі полімеризації внаслідок дії силового поля поверхні наповнювача зменшуються сили тертя між глобулами та окремими макромолекулами епоксидного олігомеру, що і є ефектом пластифікуючої дії введеної у гетерогенну систему добавки у вигляді мікродисперсного наповнювача.

Як було зазначено вище, оптимальний вміст наповнювача (у нашому випадку – 2 мас.%) сприяє формуванню додаткових поперечних зв'язків у сітці полімерної матриці. Це сприяє активації хімічної взаємодії на межі поділу фаз «наповнювач – полімер», що у кінцевому випадку приводить до пришвидшення процесу полімеризації і покращення адгезійних властивостей КМ. Водночас пластифікуючу дію наповнювача, яка виявляється лише при умові його введення за оптимального вмісту у КМ, можна пояснити також тим, що дисперсна фаза здійснює руйнівний вплив на відносно великі (мається на увазі мікро- та нанорівень) надмолекулярні утворення у епоксиматриці (рис. 3.11). Даний ефект приводить до утворення кластерів меншого розміру внаслідок високого енергетичного потенціалу на поверхні дисперсної фази. При цьому необхідно врахувати, що наповнення дисперсними частками полімерних КМ дозволяє не лише підвищити показники властивостей матеріалів, але й знизити витрати дорогого епоксидного зв'язувача. Це безумовно є вигідним з економічної точки зору.

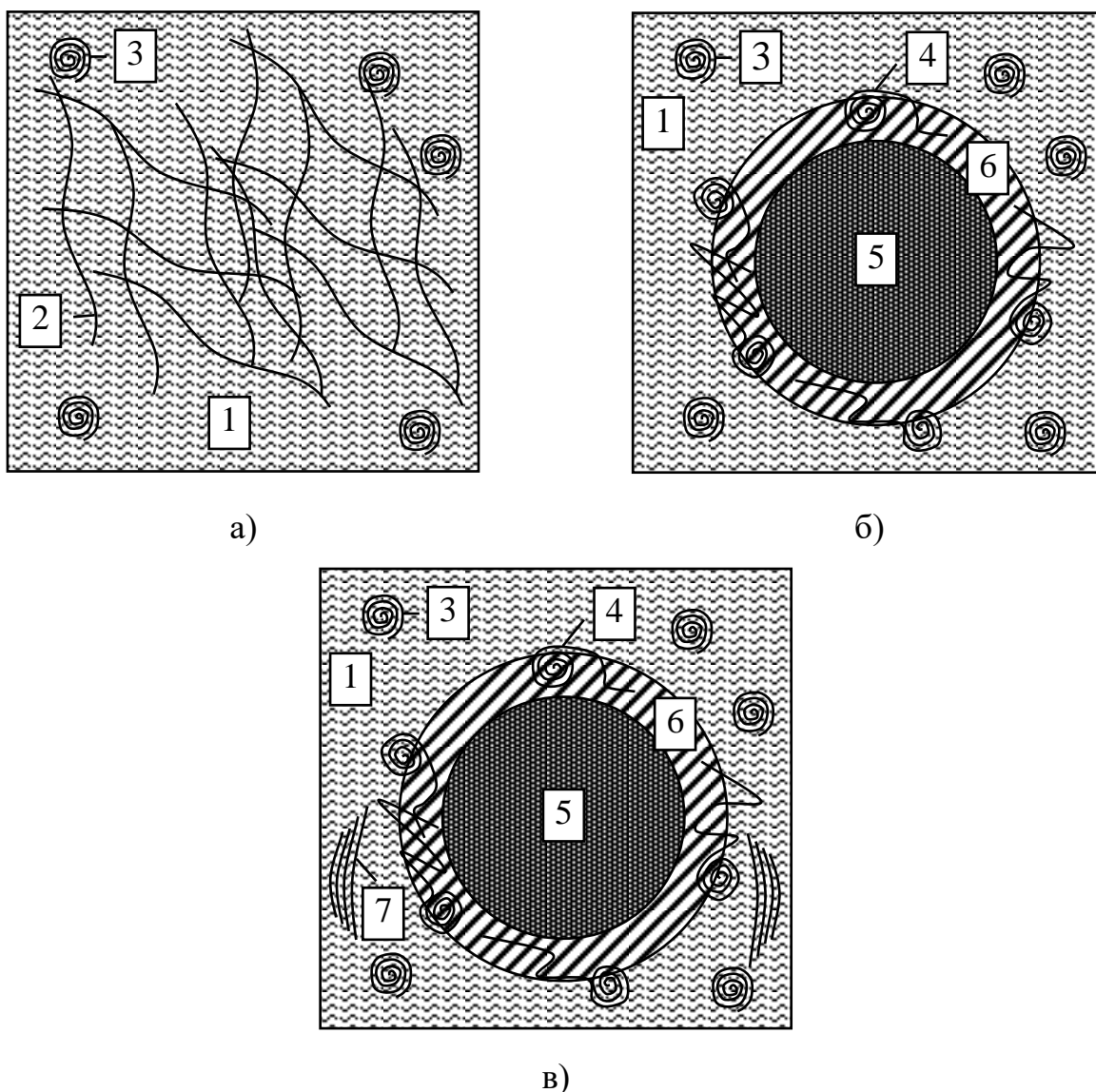


Рис. 3.11. Модель формування епоксидних КМ у присутності дисперсного наповнювача:

а) I етап – утворення сіткової структури полімеру із надмолекулярними глобулярними включеннями (полімерна система без наповнювача);

б) II етап – утворення граничних поверхневих шарів навколо часток наповнювача, які включають частково розкриті кінцеві елементи основного ланцюга глобул;

в) III етап – формування структурної сітки гетерогенної системи, яка містить граничні поверхневі шари та надмолекулярні структури у вигляді глобул та фібрил;

1 – епоксидна матриця;

2 – ланцюги епоксидного олігомеру;

3 – глобула (надмолекулярне структурне утворення);

4 – частково розкрита глобула;

5 – частка дисперсного наповнювача;

6 – граничний поверхневий шар навколо частки наповнювача;

7 – фібрила (надмолекулярне структурне утворення).

Вище було наведено обґрунтування щодо перебігу фізико-хімічних процесів зшивання з утворенням надмолекулярних структур у КМ, які містять наповнювач за незначної кількості, а також при оптимальному вмісті. На рис. 3.10 показано, що при збільшенні ступеня наповнення полімеру (уведення часток понад критичного вмісту – 2 мас.%) відбувається монотонне зменшення показників адгезійної міцності та залишкових напружень у КМ. Експериментально виявлено, що це не суттєво впливає на зміну швидкості полімеризації. Передбачали, що така стаціонарність показників динамічної в'язкості та тривалості зшивання при збільшенні ступеня наповнення КМ за межі критичного вмісту зумовлена наявністю фібрилярної надмолекулярної структури у об'ємі матриці. При цьому під час збільшення вмісту добавки частина полімеру переходить у дискретний стан, що призводить до дефіциту зв'язувача та різкого збільшення крихкості сформованих КМ. Очевидно, що це погіршує адгезійні властивості розроблених матеріалів.

При подальшому збільшенні вмісту часток (максимальна кількість САМШ у вибраному діапазоні випробувань – 3,5...4 мас.%) відбувається хаотичне утворення агрегатів з епоксидного олігомеру та часток наповнювача, нерівномірний розподіл елементів твердої фази у композиті, що спричиняє зменшення пластичності, а відповідно збільшення крихкості розроблених КМ. Зазначимо, що під час полімеризації таких композицій спостерігали різке зростання їх в'язкості. Це зумовлено як дефіцитом зв'язувача, так і великою питомою поверхнею часток наповнювача. Відмітимо, що останній фактор досить суттєво впливає на процеси полімеризації зв'язувача і є одним з визначальних при визначенні оптимального вмісту дисперсного наповнювача у розроблених композитах.

Враховуючи наведене вище, важливим було проведення досліджень когезійної міцності розроблених композитів. При цьому зауважимо, що попередньо нами описано механізм структуроутворення композитів на мікро- та нанорівні, де розглянуто можливі напрямки утворення надмолекулярних структур та граничних шарів у полімері навколо поверхні часток наповнювача.

Надалі вважали за необхідне проведення аналізу показників міцності матеріалів як у динаміці, так і при дії ударних навантажень. При цьому аналіз структури матеріалів буде проведено на макрорівні, що дозволить оптимізувати кількість наповнювача з точки зору когезійної міцності та обґрунтувати його вплив на інтенсивність поширення фронту тріщин при дії зовнішніх навантажень.

Згідно проведених експериментів встановлено величину модуля пружності епоксидної матриці – $E = 2,8$ ГПа (рис. 3.12). Виявлено, що введення у епоксидолігомер дисперсного наповнювача не приводить до суттєвої зміни даної характеристики. Зокрема, наповнення композицій частками САМШ за вмісту 0,5...1 мас.% забезпечує отримання КМ з показниками E , які аналогічні значенням епоксидної матриці (різниця у статистичних даних знаходиться в межах похибки експерименту). Максимальні абсолютні значення модуля пружності (3,2 ГПа) отримано для композиту, що містить САМШ у кількості 2 мас.%. Динаміка залежності модуля пружності від вмісту САМШ доводить, що це оптимальна кількість наповнювача у КМ (рис. 3.12). Надалі збільшення вмісту часток у гетерогенних системах призводить до зменшення показників досліджуваної властивості. Зокрема, за вмісту часток у кількості 3,5...4 мас.% формуються матеріали з модулем пружності, який рівний показнику епоксидної матриці.

Аналогічно досліджували залежність руйнівних напружень від вмісту САМШ у КМ. Встановлено, що показник руйнівних напружень під час згинання епоксидної матриці становить $\sigma_p = 48$ МПа (рис. 3.12). На відміну від динаміки модуля пружності від вмісту САМШ констатуємо, що високомодульні частки здійснюють суттєвий вплив на підвищення показників руйнівних напружень розроблених матеріалів. Доведено (рис. 3.12), що наповнення КМ мікродисперсними частками забезпечує монотонне збільшення показника напружень при руйнуванні в умовах чотириточкового згинання від 48 МПа (показник для епоксиматриці) до максимального значення 86,4 МПа. Максимум показника руйнівних напружень, як і модуля пружності, отримано для матеріалу

за вмісту часток у кількості 2 мас.%, що є оптимальним серед усього діапазону концентрацій наповнювача, вибраних для випробувань у даній роботі.

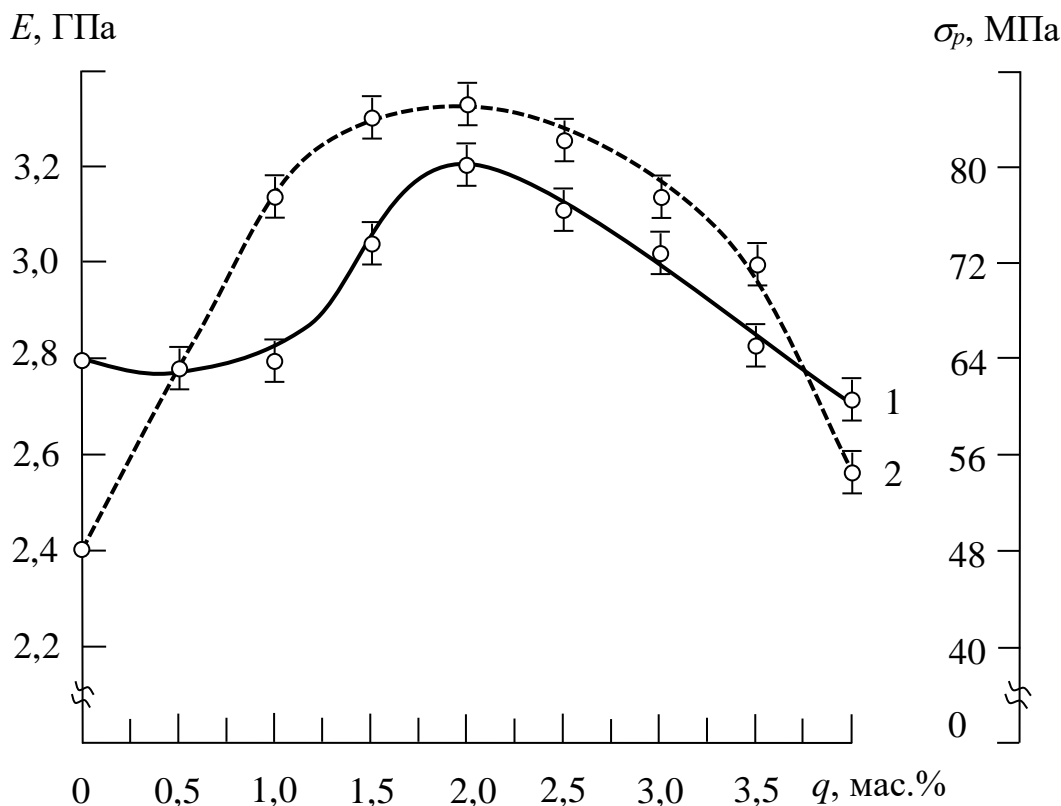


Рис. 3.12. Динаміка фізико-механічних властивостей КМ від вмісту САМШ:

- 1) модуль пружності (E);
- 2) руйнівні напруження (σ_p).

Отримані результати свідчать про ефективний вплив дисперсної фази на покращення когезійних властивостей матеріалів. Як було описано вище, позитивний вплив наповнювача на підвищення показників механічної міцності КМ зумовлений у першу чергу зміною структури полімеру у присутності добавки. Це є причиною регульованого формування надмолекулярних структур та граничних шарів у полімері за рахунок прогнозованого введення у зв'язувач дисперсної фази за оптимального вмісту. Звичайно, що нано- та мікрорівень визначає поведінку матеріалів на макрорівні. Зокрема, кількість хімічних зв'язків на мікрорівні у одиниці об'єму у полімері є регулятором швидкості і

траєкторії поширення тріщин під час дії статичних чи динамічних навантажень, що виявляється на макрорівні. Обґрунтування даних теоретичних положень і висновків буде наведено нижче при аналізі поверхонь руйнування матеріалів, які отримали методом оптичної мікроскопії.

Додатково досліджували міцність матеріалів під дією удару. Попередньо встановлено показник ударної в'язкості епоксидної матриці – $W = 7,4$ кДж/м² (рис. 3.13). Виходячи з аналізу попередніх результатів, для дослідження вибрано матеріали з дискретним кроком наповнення зв'язувача: 1, 2, 3, 4 мас.%. Отримані показники випробувань ударної в'язкості КМ повністю збігаються з результатами дослідження руйнівних напружень та модуля пружності розроблених матеріалів. Це свідчить про достовірність проведених випробувань та отриманих результатів. Доведено (рис. 3.13), що максимальними показниками ударної в'язкості відзначаються матеріали за вмісту часток САМШ у кількості 2 мас.%. Формування такого КМ забезпечує збільшення наведеної вище характеристики від 7,4 кДж/м² до 15,3 кДж/м². Тобто, порівняно з епоксиматрицею абсолютні значення ударної в'язкості зростають у 2 рази. Як зазначалося вище, отриманий ефект можна пояснити підвищенням когезійної міцності гетерогенних композитів за рахунок введення наповнювача САМШ за оптимальної кількості.

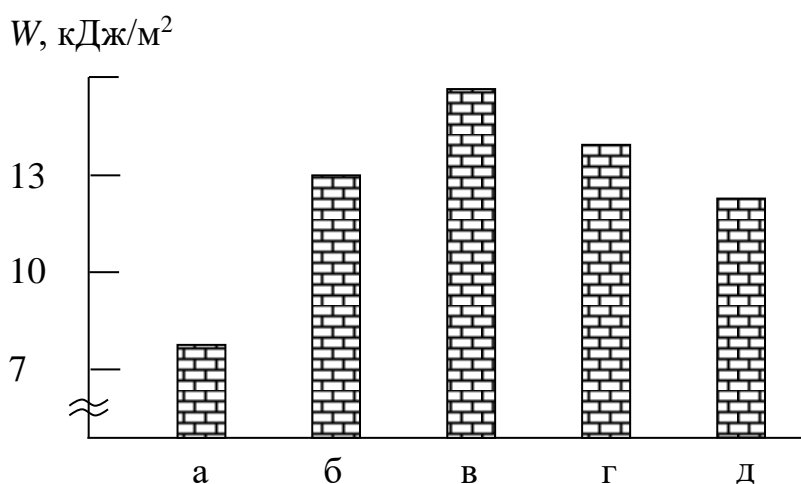


Рис. 3.13. Динаміка ударної в'язкості (W) від вмісту САМШ:

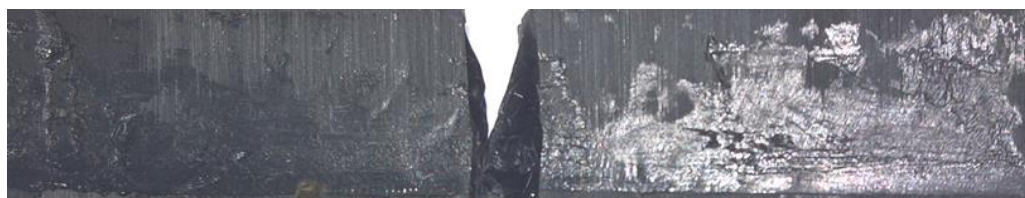
а) вихідна епоксиматриця; б) 1 мас. %; в) 2 мас. %; г) 3 мас. %; д) 4 мас. %.

Важливим для підтвердження результатів дослідження когезійної міцності матеріалів при навантаженнях як динамічного, так і ударного характеру є результати аналізу структури поверхні зламу композитів, які отримано методом оптичної мікроскопії. На основі попередніх випробувань для аналізу вибрано матеріали з вмістом дисперсних часток у кількості 1, 2, 3 мас.%. Показано (рис. 3.14, а), що фронт поширення тріщин при руйнуванні КМ з вмістом часток 1% є прямолінійним. Це опосередковано свідчить про незначну когезійну міцність гетерогенної системи, як було показано вище (рис. 3.12, рис. 3.13). Аналіз структури поверхні зламу даного зразка (рис. 3.15, а) підтверджує наявність глибоких магістральних хвилеподібних тріщин. Також відмічено існування макрократерів, розташування яких має неоднорідний характер. По усій площі поверхні зразка спостерігали лінії мікротріщин, які розташовані у різних векторах щодо напрямку удару ззовні. Усе наведене вище дозволяє констатувати про низьку когезійну міцність такого композиту.

Аналіз зразка КМ з наповнювачем у кількості 2 мас.% дозволяє стверджувати про формування хвилеподібного напрямку поширення фронту тріщин при руйнуванні (3.14, б). Це є свідченням опору на шляху її поширення в результаті наявності наповнювача. Відзначимо наявність граничних поверхневих шарів навколо часток у полімері, які відзначаються більшим ступенем гель-фракції, порівняно з епоксидною матрицею. На наш погляд це і є основною причиною формування нерівномірної траєкторії поширення фронту тріщин. Крім того, поверхня зламу зразка з таким вмістом САМШ є гладкою, що свідчить про кінетичну рівновагу сформованих систем внаслідок рівномірного розподілу наповнювача в об'ємі композиту (рис. 3.15, б). У результаті такий матеріал відзначається підвищеними показниками когезійної міцності (рис. 3.12, рис. 3.13).

Результати аналізу світлин зламу зразка з наповнювачем у кількості 3 мас.% дозволяють стверджувати наступне. Фронт поширення тріщин має прямолінійний вигляд (рис. 3.14, в). При цьому цікавим є вигляд поверхні

зламу даного зразка. Відмічено (рис. 3.15, в) різномірність рельєфу поверхні, який містить кратер з широкими та глибокими магістральними тріщинами. Звичайно це є свідченням не достатньої когезійної міцності КМ. Як було зазначено вище при наповненні композицій добавкою, вміст якої є вищим за критичне значення, виникає дефіцит зв'язувача. Наслідком цього є недостатнє змочування дисперсних часток епоксидним олігомером, що призводить до нерівноваги системи з кінетичної та термодинамічної точки зору. У результаті отримали матеріал з низькими показниками механічних характеристик.



а)

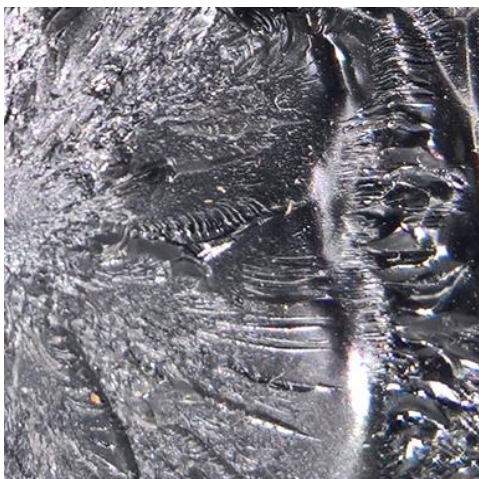


б)



в)

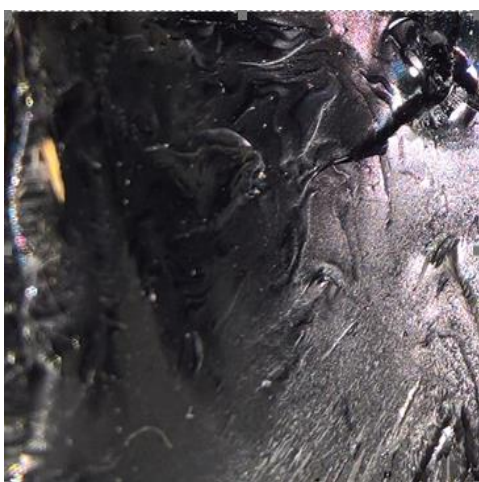
Рис. 3.14. Світлини руйнування КМ з різним вмістом часток САМШ, q , мас. % (розраховано відносно 100 мас. % ЕД-20) ($\times 2$): а) 1; б) 2; в) 3.



а)



б)



в)

Рис. 3.15. Мікросвітлини поверхні зламу КМ з різним вмістом часток САМШ, q , мас. % (розраховано відносно 100 мас. % ЕД-20) ($\times 8$): а) 1; б) 2; в) 3.

Підсумовуючи наведене вище можна стверджувати про позитивний вплив наповнювача САМШ на поліпшення адгезійно-когезійних властивостей розроблених композитів на основі епоксидної матриці. Доведено, що для покращення експлуатаційних властивостей захисних покриттів для водного транспорту у епоксидний олігомер необхідно вводити дисперсні частки наповнювача за оптимального вмісту 2 мас.%. За результатами досліджень обґрунтовано, що такі покриття відзначаються підвищеними показниками як адгезійних, так і механічних властивостей, а також міцністю при ударі. Це дозволить збільшити ресурс роботи деталей водного транспорту при їх експлуатації в критичних умовах.

3.4. Підвищення ресурсоздатності транспортного обладнання теплостійкими покриттями з епоксикомпозитів, наповнених алюмінієво-мідною шихтою

Розвиток суднобудівної галузі та транспортної індустрії в цілому потребує розробки та впровадження нових конструкційних матеріалів [29, 30]. До них відносяться полімерні композитні матеріали (КМ) та захисні адгезиви на основі модифікованих синтетичних зв'язувачів з підвищеними експлуатаційними та технологічними характеристиками. Області застосування полімерних КМ, особливо при ремонтно-відновлювальних роботах засобів водного транспорту постійно розширюються. Порівняно з традиційно відомими методами застосування таких композитів, а саме: формування виробів чи корпусів механізмів сучасних суден з підвищеними показниками механічних властивостей, використання антикорозійних покриттів на корпусах суден, формування бортів та палуб з пластиків на основі синтетичних тканин і полімерних матриць, постійно виникає необхідність створення нових матеріалів з унікальними властивостями. У першу чергу вирішують практичну проблему – створення матеріалів з необхідним комплексом адгезійно-когезійних, антикорозійних властивостей та зносостійкості в умовах експлуатації устаткування не лише при динамічних навантаженнях, але й при підвищених температурах. Для цього з високою ефективністю застосовують термореактивні полімери. Авторами [32, 34, 36] показано, що реактопласти відзначаються високою термічною тривкістю, стійкістю до впливу агресивних середовищ, міцністю та твердістю та, що важливо, стабільністю механічних характеристик при роботі засобів водного транспорту за підвищених температур.

Підвищені температури, при яких експлуатують реактопластичні матеріали (особливо в умовах циклічної зміни температури), призводять до розм'ягчування (чи плавлення), а відповідно до втрати механічних властивостей термопластів. Порівняльний аналіз теплофізичних (тепло- і термостійкість) та механічних (руйнівні напруження і ударна міцність) властивостей термо- й

реактопластів доводить про ефективність та перспективність застосування останніх, особливо для забезпечення надійності деталей і виробів морського й річкового транспорту.

У вигляді термореактивних зв'язувачів для полімерних композитів достатньо широко застосовують епоксидні смоли завдяки поліпшеним фізико-механічним властивостям пластиків, виготовлених з них. Відомо [40], що у процесі полімеризації епоксидні смоли у переважній більшості випадків набувають необхідних властивостей внаслідок формування просторової структури у вигляді сітчастого полімеру. При цьому властивості матеріалів, як правило, визначаються саме будовою аморфного сіткового епоксидного полімеру, який характеризується топологічною, молекулярною та надмолекулярною структурою. Саме ці рівні структури визначають властивості епоксикомпозитів. Зазначимо, що, у свою чергу, структуру регулюють хімічною природою твердника, модифікатора, пластифікатора, наповнювача, а також технологічними режимами реакції тверднення.

Як показано авторами [48] широке застосування епоксидних смол зумовлено наступними факторами:

- широкою сировинною базою та доступністю ресурсів для їх виробництва;
- гнучкістю основного ланцюга макромолекул;
- активністю до міжфазової взаємодії сегментів та бокових груп ланцюга макромолекул.

Усе наведене вище забезпечує широкий комплекс характеристик композитів на основі епоксисмол, таких як: адгезійні, фізико-механічні і діелектричні властивості у широкому діапазоні температур, корозійна та зносостійкість. Крім того, важливим є невеликий показник усадки епоксипластів після полімеризації (менше 2%), що дозволяє зберегти високу міцність зчеплення полімеру з металеву основу. При цьому не виникають значні залишкові напруження, які є характеристикою довговічності виробів у критичних умовах експлуатації сучасних суден морського транспорту.

Водночас епоксипласти також мають і недоліки. Це, зокрема, висока вартість, крихкість, наявність усадкових деформацій, а у багатьох випадках недостатня хімічна стійкість. Це обмежує застосування епоксидних композитів у транспортній галузі. Для покращення згаданих вище властивостей епоксикомпозитів у зв'язувач на стадії формування вводять мікро- та нанорозмірні дисперсні наповнювачі. Такий підхід забезпечує не лише поліпшення властивостей матеріалів, але й дозволяє додатково зменшити вартість вихідного продукту та вирішити проблеми, пов'язані з утилізацією відходів і охороною оточуючого середовища.

У вигляді дисперсних наповнювачів широко застосовують металеві порошки на основі алюмінію, заліза, цинку, міді та ін. Крім того, високу ефективність у поліпшенні властивостей КМ показали оксиди та карбіди металів, такі як Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , SiC , TiC , B_4C та ін. [56, 57]. Наповнення епоксидних композитів такими порошками за оптимального вмісту дозволило підвищити їх тепло- і термостійкість, хімічну стійкість, механічну та адгезійну міцність і водночас зменшити залишкові напруження, коефіцієнт тертя, термічний коефіцієнт лінійного розширення. Слід зауважити про пришвидшення процесу тверднення епоксикомпозитів при введенні наповнювачів, що зумовлено активацією міжфазової взаємодії при структуроутворенні матеріалів.

У цьому контексті цікавим є використання як наповнювача синтезованої алюмінієво-мідної шихти (САМШ), яку створено авторами [149, 150]. Даний синтезований порошок з розміром часток 12...14 мкм має такий хімічний склад: $\text{Al} + \text{Cu} + \text{CuAl}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$. Доцільність застосування цього наповнювача з метою покращення теплофізичних властивостей покриттів для засобів транспорту зумовлена наявністю у його складі не лише елементів металів (Al та Cu), але й хімічно активних сполук CuAl_2 і карбіду алюмінію. На наш погляд, такі елементи забезпечать зміну структурної сітки полімеру на різних рівнях та етапах її формування, що дозволить покращити властивості матеріалів, які експлуатують під впливом теплового поля.

У роботі встановлено динаміку теплофізичних властивостей епоксикомпозитів від вмісту наповнювача САМШ. Доведено ефективність впливу добавки на покращення вказаних властивостей матеріалів, оскільки вже за незначної міри наповнення епоксидного зв'язувача дисперсними частками (0,5 мас.%) спостерігали підвищення теплостійкості КМ від 341 К (для епоксиматриці) до 349 К (рис. 3.16). Надалі при збільшенні кількості дисперсних часток спостерігали монотонне підвищення теплостійкості епоксикомпозитів, а максимум на кривій залежності «теплостійкість – вміст САМШ» відзначено для композитів із вмістом наповнювача у кількості 2...2,5 мас.%. Такі матеріали мають наступне значення теплостійкості – 361 К. Збільшення кількості наповнювача до 3...4 мас.% призводить до зменшення показників теплофізичної характеристики, оскільки теплостійкість у цьому випадку зменшується до 352...358 К.

Аналогічну залежність спостерігали при аналізі температури склування КМ із різним вмістом САМШ. Доведено (рис. 3.16), що за вмісту часток у кількості 0,5 мас.% суттєво підвищується температура склування КМ порівняно з матрицею (від 327 К до 332 К). Збільшення вмісту часток від 1 до 3 мас.% забезпечує формування матеріалів з абсолютним значенням температури склування – 337 К. Подальше збільшення кількості наповнювача погіршує показники даної властивості розроблених КМ. Отже, за критеріями теплофізичних характеристик (теплостійкість та температура склування) визначено оптимальний вміст наповнювача САМШ у епоксикомпозитах, який становить 2...2,5 мас.% у перерахунку на 100 мас.% епоксидної смоли. Уведення у епоксидний зв'язувач наповнювача за такого вмісту забезпечує підвищення теплостійкості порівняно з матрицею від 341 К до 361 К, а температури склування – від 327 К до 337 К. Отримані результати можна пояснити наступним.

Аналізуючи поведінку вихідної епоксидної матриці при підвищенні температури слід виходити з позицій, що епоксидний полімер, затверджений поліетиленполіаміном, відзначається щільною гомогенною структурою, яка

водночас містить глобулярні включення з розміром ≈ 100 нм [40]. Розмір таких надмолекулярних утворень залежить від багатьох факторів, у тому числі й від природи твердника і технологічних режимів полімеризації. Однак, при підвищенні температури у матриці розмір глобул збільшується, що відповідно призводить до зменшення її густини.

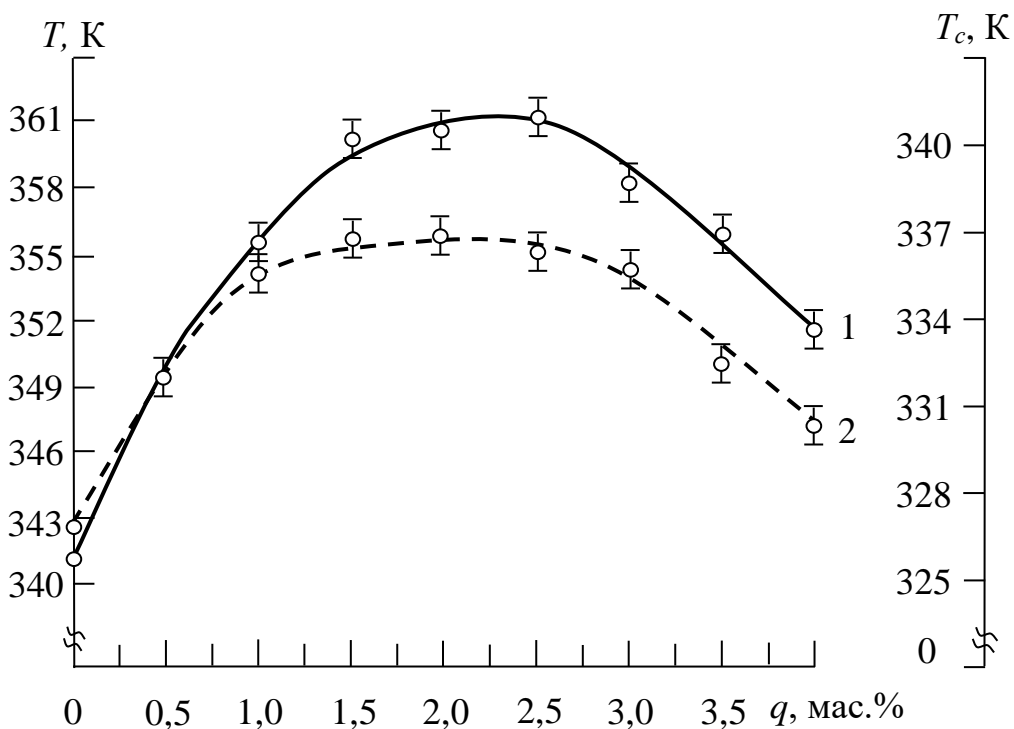


Рис. 3.16. Залежність теплостійкості (T) (1) та температури склування (T_c) (2) композитів від вмісту САМШ

З іншого боку структурна сітка полімеру знаходиться у аморфній фазі, яка відзначається меншою густиною, порівняно з густиною глобулярних структур (рис. 3.17). При цьому слід врахувати міжмолекулярний розподіл на одиницю об'єму полімеру, який характеризується середньою кількістю поперечних зв'язків між ланцюгами макромолекул. Центри поперечних зв'язків знаходяться на значній відстані один від одного, якщо розглядати структурну сітку полімеру на мікрорівні. Водночас сегменти основного ланцюга макромолекул між центрами поперечного зшивання структурної сітки полімеру характеризуються певною рухливістю, яка зростає при підвищенні температури. Саме цим можна пояснити перехід полімерів за підвищених

температур у в'язко-текучий стан, що передбачає часткову втрату їх механічних властивостей. Одним із критеріїв оцінки втрати механічних властивостей при підвищенні температури є теплостійкість.

Загальновідомо [164, 165], що при уведенні наповнювача формується гетерогенна система, яку описують з точки зору структурних рівнів. При цьому саме активність до міжфазової взаємодії та кількість наповнювача у полімерній системі визначає домінуючий вплив одного з нижче наведених структурних рівнів. Слід виокремити наступних три структурних рівні: мікро-, мезо- та макроструктура матеріалу (рис. 3.17). Під мікроструктурою розуміють, як описано вище, зв'язки на молекулярному та міжмолекулярному рівні у об'ємі полімеру. Сюди ж слід врахувати наявність надмолекулярних утворень у вигляді глобул, які також включені у структурну сітку полімеру.

Мезоструктура характеризується наявністю граничних шарів полімеру, які формуються навколо часток наповнювача. Такі області полімеру включають також глобули, які частково розкриваються і збільшуються в об'ємі. Граничні шари характеризуються меншими міжмолекулярним розподілом, що передбачає збільшення густини зшивання полімеру в одиниці об'єму (рис. 3.17).

Макроструктура характеризується кластерними утвореннями, які включають декілька мезоструктур з наповнювачем та граничним шарами. Також кластери передбачають мікроструктурні включення, які не охоплені мезоструктурами.

У результаті при формуванні гетерогенних КМ відбувається ієрархічне поєднання структурних рівнів, а домінуючий вплив одного з них (у нашому випадку) визначається лише вмістом наповнювача. У даній роботі розглядається лише один наповнювач, тому активність часток до міжфазової взаємодії апіорі не розглядається.

Слід також врахувати, що структура і властивості композитів визначаються перебігом процесів структуроутворення:

- всередині окремого взятого рівня;

- між різними рівнями у кластері;
- між кластерами.

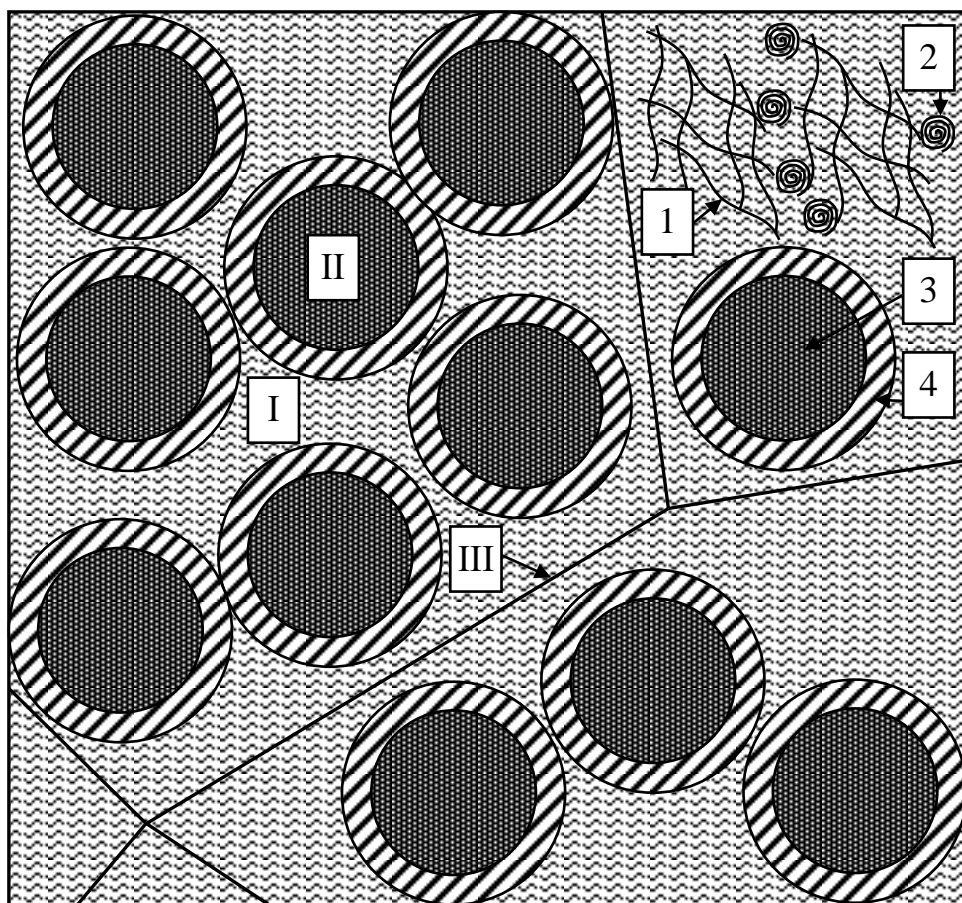


Рис. 3.17. Модель структурних рівнів при зшиванні епоксидних КМ у присутності дисперсного наповнювача:

I – Мікроструктура (молекулярні і надмолекулярні утворення):

1 – молекулярні утворення (ланцюги макромолекул з поперечними зв'язками);

2 – надмолекулярні утворення (глобули).

II – Мезоструктура (наповнювач та граничний шар):

3 – частка дисперсного наповнювача;

4 – граничний шар.

III – Макроструктура у вигляді кластерних утворень (стрілкою показано межу кластеру).

У межах поліструктурної теорії [40] виокремлено такі підходи щодо оптимізації наповнювача з метою ієрархічного поєднання структурних рівнів для отримання композитів з максимальним показниками експлуатаційних характеристик:

- застосування наповнювачів з необхідною дисперсністю і достатньою фізико-хімічною активністю;
- невисока в'язкість олігомерного зв'язувача, що передбачає добре змочування дисперсної фази;
- врахування правила переривчастої гранулометрії, де вирішальне значення мають дві ознаки: 1) рухливість макромолекул полімеру при зшиванні повинна бути достатньо високою, щоб сприяти вивільненню повітря, яке міститься в ньому; 2) необхідно створити оптимальне зчеплення між олігомером та поверхнею часток навіть при високому ступені наповнення та водночас врахувати небезпеку утворення дефектів (наприклад, утворення дислокацій при агломерації часток дисперсної фази чи з причини їх недостатнього змочування).
- уведення часток за оптимального вмісту з метою забезпечення у комплексі максимальних показників необхідних (у нашому випадку теплофізичних) властивостей.
- оптимізація технологічних режимів термічної полімеризації з можливістю забезпечення умов структуроутворення на мікро-, мезо- та макрорівнях у КМ.

Отже, наведений вище механізм із врахуванням рівнів структуроутворення КМ у присутності наповнювача дозволяє констатувати про формування мезорівня з центром у вигляді дисперсної частки (рис. 3.17). При введенні у зв'язувач часток навіть за незначного вмісту навколо дисперсної фази формуються граничні шари у об'ємі полімеру. Активні частки добавки при структуроутворенні формують власні поля деформацій і напружень. Величина сили впливу даних полів на зовнішнє середовище у вигляді макромолекул і надмолекулярних утворень у олігомері залежить як від

поверхневих характеристик часток (топології їх поверхні), так і від хімічної активності наповнювача. Саме ці фактори при введенні у КМ наповнювача САМШ за незначного вмісту визначають мезоструктуру матриці, яка є визначальною з точки зору поліпшення когезійної міцності і, як наслідок, теплофізичних властивостей розроблених композитів.

Збільшення вмісту наповнювача, а саме – уведення його за оптимального вмісту (у нашому випадку – 2...2,5 мас.%) забезпечує підвищення ступеня зшивання КМ, що позначається на показниках теплостійкості та температури склування. Це відбувається за рахунок збільшення кількості мезоструктур у КМ. Додатково між мезоструктурами, які утворюються навколо дисперсних часток, формуються також містки молекулярних ланцюгів мікроструктури.

Додатково слід врахувати вплив наповнювача на макроструктуру, який виявляється у кластероутворенні (рис. 3.17). За оптимального вмісту наповнювача кінетичний та термодинамічний стан гетерогенної системи прагне до рівноваги за рахунок зменшення поверхневої енергії. Наслідком цього є рівномірна агрегація за об'ємом мезоструктур з утворенням кластерів, які можуть мати різні об'єми залежно від наперед заданих технологічних режимів структуроутворення.

Таким чином формується метастабільний стан гетерогенної системи, який забезпечує максимальне насичення структури кластерами і приводить до її найбільшого зміцнення навіть в умовах впливу теплового поля. Зазначимо, що формування такої кластерної метастабільної макроструктури визначається у першу чергу такими критеріями:

- об'ємним (чи масовим) вмістом зв'язувача та наповнювача;
- активацією процесів міжфазової фізико-хімічної взаємодії;
- співвідношенням густини і деформаційних властивостей мезоструктур у полімері.

При цьому врахуємо, що за значного підвищення вмісту наповнювача у системах спостерігається дефіцит зв'язувача. Як наслідок, утворюються мезоструктури з дефектами, між якими не утворюється необхідна кількість

містків на мікрорівні. У кінцевому випадку кластерні макроструктури не перебувають у метастабільному стані, що звичайно позначається на погіршенні теплофізичних властивостей розроблених композитів. Підтвердженням цього є характер руйнування зразків. Матеріали з незначним або оптимальним вмістом наповнювача схильні до в'язкого руйнування, а композити з надмірною кількістю САМШ відрізняються крихкістю.

Важливим також при аналізі поведінки композитів під впливом теплового поля є значення їх термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР). Це особливо суттєво для захисних покриттів, оскільки велике значення їх ТКЛР призводить до відшарування адгезиву від металевої основи. Останнє є причиною руйнування покриттів і передчасного виходу з ладу палубного обладнання. Тому у роботі додатково досліджували ТКЛР матриці та розроблених композитів. Зазначимо, що, виходячи з попередніх результатів дослідження теплостійкості та температури склування матеріалів, у подальшому для випробувань вибрано КМ за наступного вмісту САМШ: 0,5; 2,5 та 3,5 мас. %.

Доведено (рис. 3.18, табл. 3.4), що серед усіх вибраних зразків максимальними значеннями ТКЛР характеризується епоксидна матриця, яка у температурній області $\Delta T = 300 \dots 320 \text{ K}$ має ТКЛР $- 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Уведення наповнювача сприяє зменшенню даного показника до $(2,7 \dots 3,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, при цьому найменшими значеннями відзначається КМ із вмістом часток у кількості 2,5 мас. % $- 2,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Аналіз областей досліджень з більшим діапазоном температур дозволяє стверджувати про зростання ТКЛР усіх матеріалів з підвищенням температури. Зокрема, у області температур від 300 K до 420 K (дана область охоплює температуру склування КМ) спостерігали збільшення досліджуваної характеристики для матриці у 1,6 разів. Найменший показник ТКЛР у цій області відзначено для КМ з вмістом САМШ (2,5 мас. %) $- 4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Можна стверджувати, що такий діапазон температур є оптимальним для експлуатації розроблених композитів, оскільки абсолютні значення ТКЛР для них є відносно

невеликими. При збільшенні області температурного дослідження до 470 К спостерігали різке зростання ТКЛР для усіх матеріалів. Зокрема, для дисперснонаповнених КМ ТКЛР наближається до показника епоксिमатриці і знаходиться в межах $(9,0...9,4) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Це майже у 2 рази більше стосовно показника, характерного для попередньої області температурних випробувань (300...420 К).

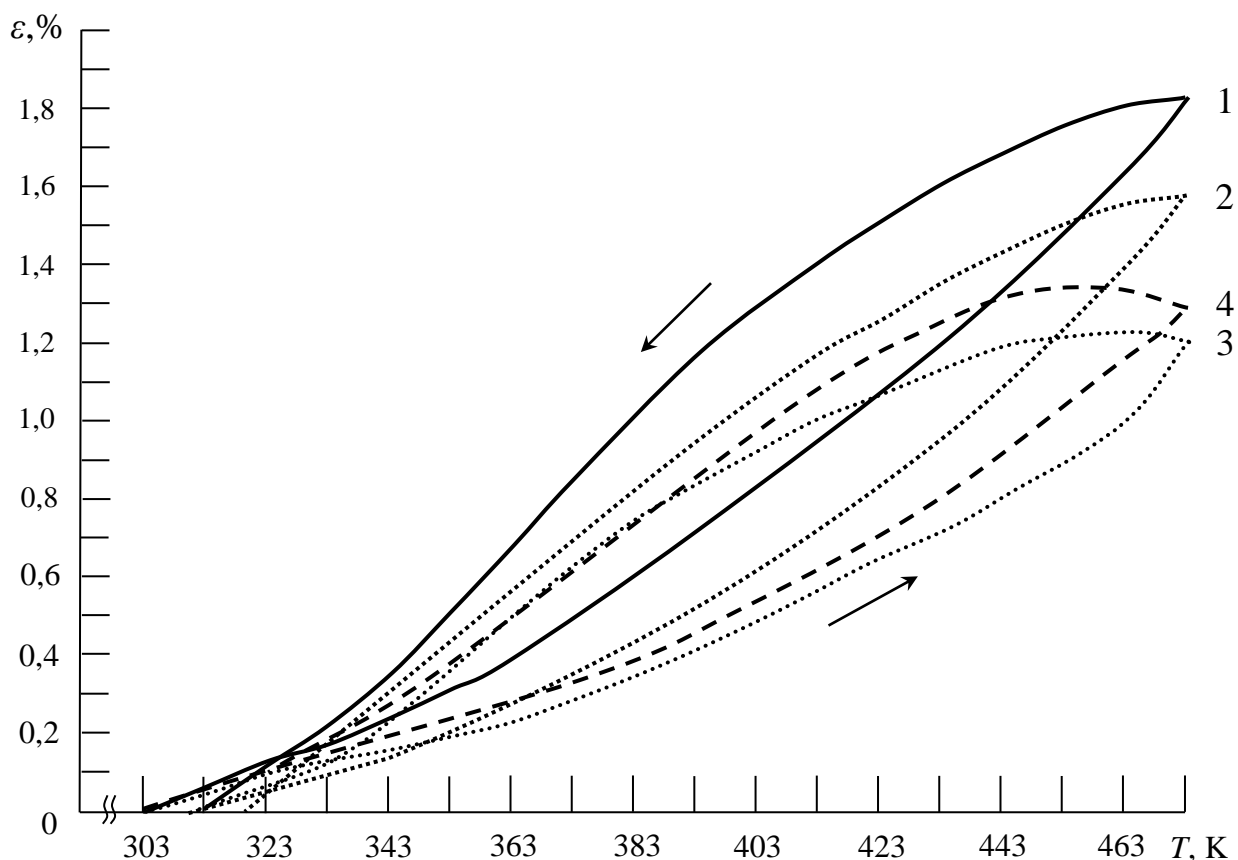


Рис. 3.18. Дилатометричні криві епоксिमатриці (1) та композитів з добавкою САМШ: 0,5 мас. % (2); 2,5 мас. % (3); 3,5 мас. % (4).

Позитивний вплив наповнювача на зменшення ТКЛР КМ можна пояснити наступними чинниками. Виходили з того, що вихідний епоксиолімер, як будь-яка полярна рідина, характеризується наявністю впорядкованих областей – асоціатів, які формуються в результаті фізико-хімічної взаємодії при зшиванні матриці. Зазвичай, при підвищенні температури збільшується їх рухливість та форма внаслідок теплового руху. На рис. 3.17 показано, що асоціати існують у вигляді макромолекул з поперечними

зв'язками (молекулярна структура) та глобул (надмолекулярна структура). Таким чином формуються фізичні і хімічні зв'язки на мікрорівні. У результаті просторово-зшиті полімери розглядають як густозшиті агрегати, розміщені у структурній аморфній сітці матриці. При цьому слід відмітити, що між сильно-зшитими агрегатами у полімерній системі існує молекулярна структура з нерівномірно-розподіленими зв'язками. Це є передумовою існування у затвердженій полімерній системі, поряд з гель-фракцією, ще й золь-фракції. Саме наявність останньої призводить до погіршення когезійних і, як наслідок, теплофізичних властивостей матриці при її експлуатації за температур, які є вищими від температури гелеутворення. Покращують дані властивості шляхом збільшення вмісту гель-фракції у КМ, а саме – введенням наповнювача за оптимального вмісту. У такому випадку формуються мезоструктури, які включають граничні шари полімеру з високим ступенем зшивання.

Таблиця 3.4

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) композитів від температурних областей випробування

Вміст САМШ, q , мас.%	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
	Області температури дослідження, ΔT , К			
	300...320	300...370	300...420	300...470
0	6,3	6,8	9,9	10,9
0,5	3,2	3,6	4,9	9,2
2,5	2,7	3,1	4,5	9,0
3,5	2,9	3,2	4,8	9,4

Відзначимо, що внесок основних компонентів (зв'язувач та наповнювач) на структуроутворюючі процеси не доцільно представляти у вигляді простої суми їх парціальних впливів, позаяк необхідно враховувати синергетичний ефект. Основними факторами, що визначають специфіку міжфазних явищ, є значення поверхневих енергій матриці і дисперсної фази, особливо важливою є

питома площа поверхні часток наповнювача. Відповідно, як у нашому випадку, можна стверджувати про підсилюючу дію (мається на увазі показники міцності) наповнювача на полімерну систему. Така підсилююча дія у першу чергу зумовлена формуванням граничних поверхневих шарів навколо часток наповнювача. Тобто, необхідним є формування мезоструктур при зшиванні КМ. У цьому випадку посилення міцності можна досягнути за рахунок високої адгезії матриці з поверхнею наповнювача, який повинен містити на поверхні активні функціональні групи чи атоми.

Крім того, наявність наповнювача зумовлює виникнення енергетичних полів, у тому числі внутрішнього ван-дер-ваальсового поля, у областях полімеру, що межують з поверхнею твердої фази. Це спричиняє впорядкування структури полімеру у даних ділянках впливу поверхневого потенціалу дисперсних часток. Таким чином формуються поверхневі граничні шари, які, як зазначено авторами [164, 165], не мають чітких меж, а існують у вигляді проміжної фази. На відміну від описаних мезоструктур, які формуються у вигляді наповнювача та граничних шарів, область матриці (мікроструктура), що прилягає до поверхні поділу фаз, суттєво відрізняється за властивостями. Тому важливим є наповнення КМ за оптимального (критичного) вмісту добавки, який забезпечить перехід максимального об'єму полімеру у стан граничних шарів (мезоструктура).

Слід також врахувати фактори, описані у працях [40, 164], які визначають властивості мезоструктури (граничні шари) під впливом твердої мікродисперсної фази наповнювача.

1. Ентропійний фактор – визначає геометричні обмеження щодо просторового розташування ланцюгів макромолекул та надмолекулярних утворень у полімері. Передбачають, що наявність поверхні твердої фази, незалежно від її хімічної активності, є умовою обмеження сегментальної рухливості макроланцюгів. Навпаки, одночасно збільшується активність бокових груп основного ланцюга макромолекул. Такий вплив не залежить від температури, в основному виявляється у граничних шарах і нівелюється у

віддалених від поверхні часток областях полімеру (мікрорівень). Домінуючий вплив ентропійного фактору при структуроутворенні КМ є причиною погіршення як когезійних, так і теплофізичних властивостей матеріалів.

2. Енергетичний (адсорбційний) фактор – визначає густину впакування та величину міжмолекулярних сил у граничних шарах. В основному він враховує топологію і поверхневу активність наповнювача. Обидва критерії регулюють сегментальну та групову рухливість макромолекул, що є основою ущільнення та переорієнтації ланцюгів у граничних шарах. Вклад енергетичного фактору зменшується при зростанні температури.

3. Хімічний фактор – визначається кількістю хімічно-активних центрів на поверхні добавки, здатних до взаємодії з макромолекулами зв'язувача. Вклад хімічної складової є визначальним при наповненні КМ частками за критичного вмісту. Він враховує кінетику реакцій взаємодії внаслідок селективної адсорбції, а також інгібування реакцій функціональними групами добавки.

Зазначимо, що при структуроутворенні композитів у присутності наповнювача необхідно враховувати зазначені вище фактори у комплексі. Лише вони визначають перебіг фізико-хімічних процесів з утворенням граничних шарів. Останні є складовою мезоструктури як одиниці кластеру (макроструктура), що є основою формування теплофізичних властивостей нових матеріалів.

З метою додаткового аналізу поведінки граничних шарів та матеріалів в цілому за підвищених температур нами проведено їх дослідження методами ДТА та ДТГ. Експериментально встановлено (рис. 3.19, табл. 3.5) відсоток втрати маси матриці та епоксикомпозитів з різним вмістом САМШ при підвищенні температури. При цьому актуальним вважали показник температури, який характеризує початок втрати маси зразків, адже це є ознакою руйнування хімічних зв'язків.

Показано (табл. 3.5), що температура початку втрати маси епоксиматриці становить 600 К, а для зразків з наповнених КМ вона знаходиться в межах 618...626 К. Тобто, можна констатувати, що початок руйнування КМ

відбувається у вищій області температури саме за рахунок наявності мезоструктур, які спричиняють підвищення гел-фракції у КМ. Можна припустити, що руйнування у епоксиматриці відбувається лише на мікрорівні, де відбувається деструкція хімічних зв'язків між макроланцюгами та глобулярними утвореннями. Аналогічно така ж термодеструкція відбувається і у КМ, однак в меншій мірі, за рахунок існування мезоструктур.

Крім цього занадто, що серед досліджуваних КМ найвищою початковою температурою втрати маси (626 К) характеризується зразок із кількістю добавки – 2,5 мас.%. Вважали, що це, як було зазначено вище, пов'язано із утворенням у такому матеріалі, окрім мезоструктури, ще й кластерів. Такі кластерні утворення найбільш ефективно виявляють вплив на термостійкість матеріалу за умови його наповнення добавкою при критичному вмісті. Саме тоді мезоструктури є максимально ущільнені у кластерах, що позначається на когезійних характеристиках композиту.

Описана вище тенденція спостерігається при аналізі втрати маси зразків в усьому досліджуваному діапазоні температур (табл. 3.5). Не менш важливими є показники кінцевої втрати маси. Встановлено (табл. 3.5), що максимальною втратою маси ($\varepsilon_m = 73\%$) серед усіх досліджуваних матеріалів відзначається епоксидна матриця. Навпаки, найменшим показником відносної втрати маси (62%) характеризується матеріал з вмістом САМШ – 2,5 мас.%. Отримані результати добре узгоджуються з результатами випробувань інших теплофізичних властивостей КМ, описаних вище.

Крім втрати маси аналогічно аналізували ДТА-криві розроблених матеріалів (рис. 3.19, табл. 3.6) та визначали величину екзотермічних ефектів. Нами було проаналізовано початок екзоефекту, його максимум та температурний діапазон.

Встановлено (табл. 3.6), початкова температура екзоефекту мінімальною є для епоксиматриці – 460 К. Для усіх КМ вона знаходиться у діапазоні 464...471 К. Аналогічно для КМ зростає температура максимуму екзоефекту від 518 К (для матриці) до 527...529 К.

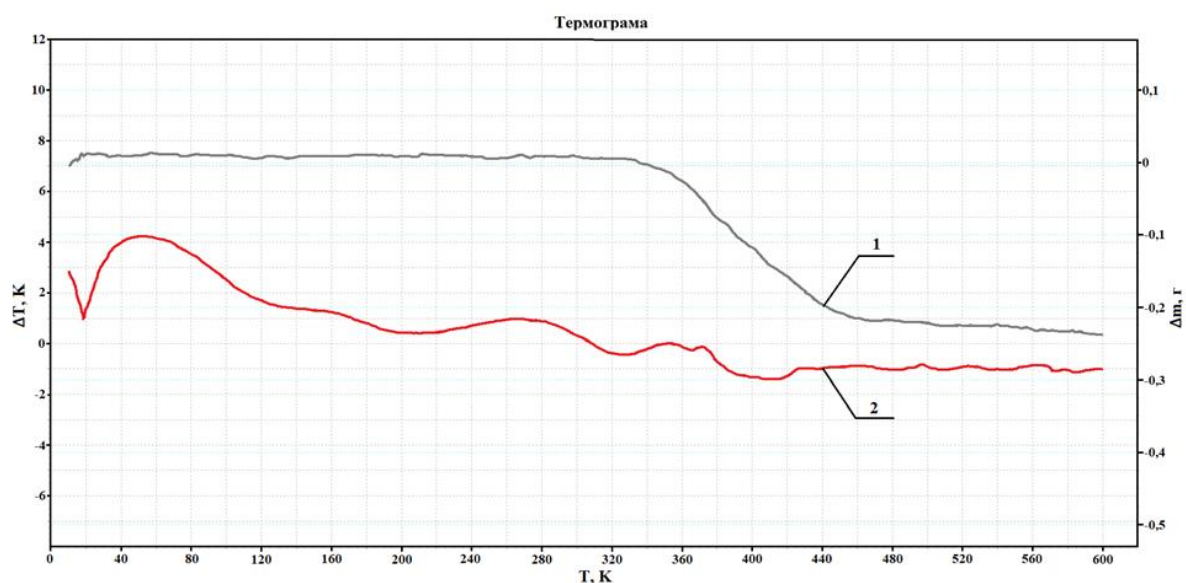


Рис. 3.19. Експериментальні криві згідно термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу для епоксиматриці [40]

Таблиця 3.5

Термостійкість композитів

Вміст САМШ, q , мас.%	T_0 , K	T_5 , K	T_{10} , K	T_{20} , K	T_k , K	ε_m , %
0	600	619	626	645	734	73
0,5	618	632	641	656	748	68
2,5	626	645	654	669	768	62
3,5	621	635	645	660	754	66

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

Однак, найважливішим з нашого погляду є аналіз інтервалу екзоэффекту при підвищенні температури зразків. Виявлено його розширення від 199 K (для матриці) до 212...228 K (для розроблених КМ). Саме діапазон екзоэффекту опосередковано свідчить про швидкість перебігу деструкційних процесів у матеріалі з підвищенням температури. Доведено, що найбільшим інтервалом

екзоефекту відзначається композит із вмістом САМШ у кількості 2,5 мас.%. Для нього визначено межі $\Delta T = 228$ К, що на 29 К є більшим від аналогічного інтервалу, характерного для епоксиматриці. Це є підтвердженням того, що хімічні зв'язки руйнуються під впливом температури повільніше за рахунок їх кращого впакування у мезо- та макроструктурах.

Таблиця 3.6

Температурні області екзотермічних ефектів композитів згідно ДТА

Вміст САМШ, q , мас.%	Інтервали екзотермічних ефектів			Значення максимуму екзоефекту, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT , К	
0	460	659	199	518
0,5	464	675	212	527
2,5	471	699	228	529
3,5	467	683	216	528

Примітка: T_n – початкова температура; T_k – кінцева температура; ΔT – температурний інтервал екзоефекту.

Отже, за допомогою комплексної оцінки теплофізичних властивостей розроблених епоксикомпозитів можна стверджувати, що КМ, який містить наповнювач САМШ у кількості 2,5 мас.%, характеризується найкращими теплофізичними властивостями серед усього діапазону досліджених матеріалів.

3.5. Регресійна модель оптимізації вмісту інгредієнтів епоксидного композиту за критерієм руйнівних напружень

У п.п. 3.1-3.4 наведено результати дослідження, які підтверджують ефективність застосування модифікатора *d*-аскорбінової кислоти (ДАК) і дисперсного наповнювача синтезованої алюмінієво-мідної шихти (САМШ) з метою покращення властивостей розроблених композитів у комплексі. Вважали

за доцільне одночасно вводити обидва компоненти у зв'язувач для додаткового підвищення показників механічних властивостей матеріалів, що може привести до синергетичного ефекту.

З метою визначення оптимального вмісту зазначених вище інгредієнтів у композиції у роботі проведено математичне планування експерименту із застосуванням програмного пакету для статистичної обробки даних Statgraphics®Centurion XVI [161]. Критерієм оптимізації вибрано одну з найважливіших властивостей когезійної міцності матеріалів – руйнівні напруження. Діапазон зміни вхідних факторів наведено у табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Вхідні фактори

Інгредієнти	Кодоване значення	Нульовий рівень, q , мас.%	Діапазон зміни, Δq , мас.%	Кодовані і натуральні значення (мас.%) вхідних факторів		
				-1	0	+1
ДАК	x_1	1,5	1,0	0,5	1,5	2,5
САМШ	x_2	2,0	1,0	1,0	2,0	3,0

Було застосовано матрицю планування (табл. 3.8), згідно якої проведено випробування 9-ти композитів, а на кожен експеримент використано три зразки.

Значення відхилень статистичних показників у одному експерименті відслідковували наступним чином:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{iu}^N x_{iu}^2}{N}; \quad (3.1)$$

Значення руйнівних напружень КМ згідно матриці планування наведено у табл. 3.9.

Таблиця 3.8

Матриця планування

№ (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

За основу використано загальновідому регресійну математичну модель:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (3.2)$$

Регресійні коефіцієнти обчислювали наступним чином:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_i y_i}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (3.3)$$

Результати обчислень наведено в табл. 3.10.

За показниками руйнівних напружень одержано рівняння регресії:

$$Y = 89,77 + 0,95x_1 + 0,48x_2 + 1,45x_1^2 - 1,25x_2^2 + 0,38x_1x_2.$$

За критерієм Кохрена перевірено відтворюваність результатів:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)} \quad (3.4)$$

тут S_{ui}^2 – дисперсія;

n – кількість зразків одного матеріалу при випробуваннях;

$S^2_{u\ max}$ – максимальне значення дисперсії.

Таблиця 3.9

Значення руйнівних напружень КМ

№	Вміст добавок, q , мас.%		Руйнівні напруження, σ_p , МПа
	x_1	x_2	y
1	0,5	1,0	89,4
2	2,5	1,0	89,7
3	0,5	3,0	90,3
4	2,5	3,0	92,1
5	1,5	2,0	91,4
6	2,5	2,0	92,2
7	0,5	2,0	88,6
8	1,5	3,0	87,5
9	1,5	1,0	87,9

Таблиця 3.10

Регресійні коефіцієнти

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
89,77	0,95	0,48	1,45	-1,25	0,38

Дисперсію адекватності обчислювали наступним чином:

$$S^2_{ui} = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad (3.5)$$

тут y_{im} - показник властивості для окремого зразка;

\bar{y}_i - середній показник.

Дисперсію відтворення обчислювали наступним чином:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}; \quad (3.6)$$

$$\text{де } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2;$$

$$\sigma^2\{y_{\text{сеп}}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}, \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N} \quad (3.7)$$

Значення дисперсій показано у табл. 3.11.

Таблиця 3.11

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

№	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Показник	Умовне позначення	Показник
1	S_{u1}^2	0,13	$\sigma^2\{y\}_1$	0,26
2	S_{u2}^2	0,12	$\sigma^2\{y\}_2$	0,24
3	S_{u3}^2	0,76	$\sigma^2\{y\}_3$	1,52
4	S_{u4}^2	1,33	$\sigma^2\{y\}_4$	2,66
5	S_{u5}^2	0,39	$\sigma^2\{y\}_5$	0,78
6	S_{u6}^2	0,63	$\sigma^2\{y\}_6$	1,26
7	S_{u7}^2	0,75	$\sigma^2\{y\}_7$	1,50
8	S_{u8}^2	0,37	$\sigma^2\{y\}_8$	0,74
9	S_{u9}^2	0,31	$\sigma^2\{y\}_9$	0,62

Доведено:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 4,79.$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,53.$$

Далі обчислювали показник критерію Кохрена (5 %-ий рівень значущості):

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (3.8)$$

$$G_{розр} = \frac{1,33}{4,79} = 0,277.$$

Згідно критерію Кохрена [160-163] проводили перевірку результатів випробувань для ймовірності 0,05. Зазначимо, що враховували максимальний показник квадратичної дисперсії, який становить: $S_{u_{\max}}^2 = 1,33$. Розрахований показник критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,277$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_m = 0,478$.

Таким чином доведено виконання умови:

$$G_{розр} = 0,277 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Аналізували показники досліджуваної властивості згідно матриці експерименту (табл. 3.12). На початку обчислювали дисперсії коефіцієнтів регресії:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (3.9)$$

Застосовано критерій Стюдента [160] для аналізу значущості коефіцієнтів регресії. Було визначено табличний (t_m) і розрахунковий (t_p) критерії Стюдента (табл. 3.13).

Додатково за розрахунковим критерієм Стюдента (t_p) встановлено значущість коефіцієнтів за умовою: $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_m$.

У цьому випадку:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad (3.10)$$

Виходячи з умови: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$, встановили табличне значення критерію Стюдента: $t_m = 2,1$.

Таблиця 3.12

Руйнівні напруження епоксикомпозитів

№	Руйнівні напруження, σ_p , МПа			Середнє значення, σ_p , МПа
	1	2	3	
1	89,0	89,5	89,7	89,4
2	89,5	90,1	89,5	89,7
3	89,9	91,3	89,7	90,3
4	93,2	92,2	90,9	92,1
5	90,9	92,1	91,2	91,4
6	92,5	91,3	92,8	92,2
7	87,6	89,1	89,1	88,6
8	87,1	88,2	87,2	87,5
9	87,3	88,4	88,0	87,9

Таблиця 3.13

Показники дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p)

№	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,059	t_{0p}	365,65
2	$S_{b_1}^2$	0,089	t_{1p}	3,19
3	$S_{b_2}^2$	0,089	t_{2p}	1,62
4	$S_{b_{11}}^2$	0,266	t_{11p}	2,81
5	$S_{b_{22}}^2$	0,266	t_{22p}	2,42
6	$S_{b_{12}}^2$	0,133	t_{12p}	1,00

Як видно з табл. 3.13 розрахункові значення критерію Стюдента для t_{0p} , t_{1p} , t_{11p} , t_{22p} є більшими від t_m , тому ці коефіцієнти є значущими. Розрахункове значення t_{2p} і t_{12p} є меншим від t_m , тому коефіцієнти b_2 і b_{12} не є значущим. Відкинувши незначущі коефіцієнти отримали таке рівняння регресії:

$$Y = 89,77 + 0,95x_1 + 1,45x_1^2 - 1,25x_2^2.$$

Згідно критерію Фішера [160] перевірено адекватність розробленої моделі:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ao}; f_y)} \quad (3.11)$$

де $S_{u \max}^2 = 1,33$ – максимальний показник квадратичної дисперсії:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}; \quad (3.12)$$

$S_y^2 = 0,53$ – відношення сумарної дисперсії відтворення до кількості експериментів;

Тоді: $F_p = 2,5$.

Додатково визначали показник критерію Фішера з таблиці [160]. Для 5%-го рівня значущості: $(f_1 = N - (k + 1) = 9 - (5 + 1) = 3, f_2 = N (n - 1) = 9 (3 - 1) = 18$, він становить: $F_{(табл.)} = 3,16$.

Доведено, що табличне значення ($F_{(табл.)} = 3,16$) є більшим від розрахункового ($F_p = 2,5$), тобто умова (3.11) виконується, а, отже, отримане рівняння є адекватним.

Аналіз отриманої моделі, яка є адекватною, дозволяє встановити вплив факторів на величину руйнівних напружень. Зазначимо, що вплив кожного фактору на абсолютний показник досліджуваної властивості не є лінійним, оскільки у моделі важливе значення також мають квадратичні члени.

Надалі у моделі переводили кодовані значення у натуральні, використовуючи наступну формулу:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i}, \quad (3.13)$$

де q_i - величина i -го фактору, q_{i0} - показник нульового рівня, Δq_i - діапазон зміни фактору.

Після перетворення отримали наступну регресійну модель:

$$\sigma_p = 69,34 + 44,85q_1 + 56,24q_1^2 - 51,33q_2^2$$

На основі даної моделі, яка враховує натуральні значення, можна встановити дійсну і прогнозовану величину руйнівних напружень у діапазоні зміни факторів, а також за його межами. У роботі побудовано залежності вихідної величини від обох факторів, при цьому враховано їх взаємодію у вигляді сумісного впливу на вихідну величину. Отримані результати моделювання наведено на рис. 3.20-3.22.

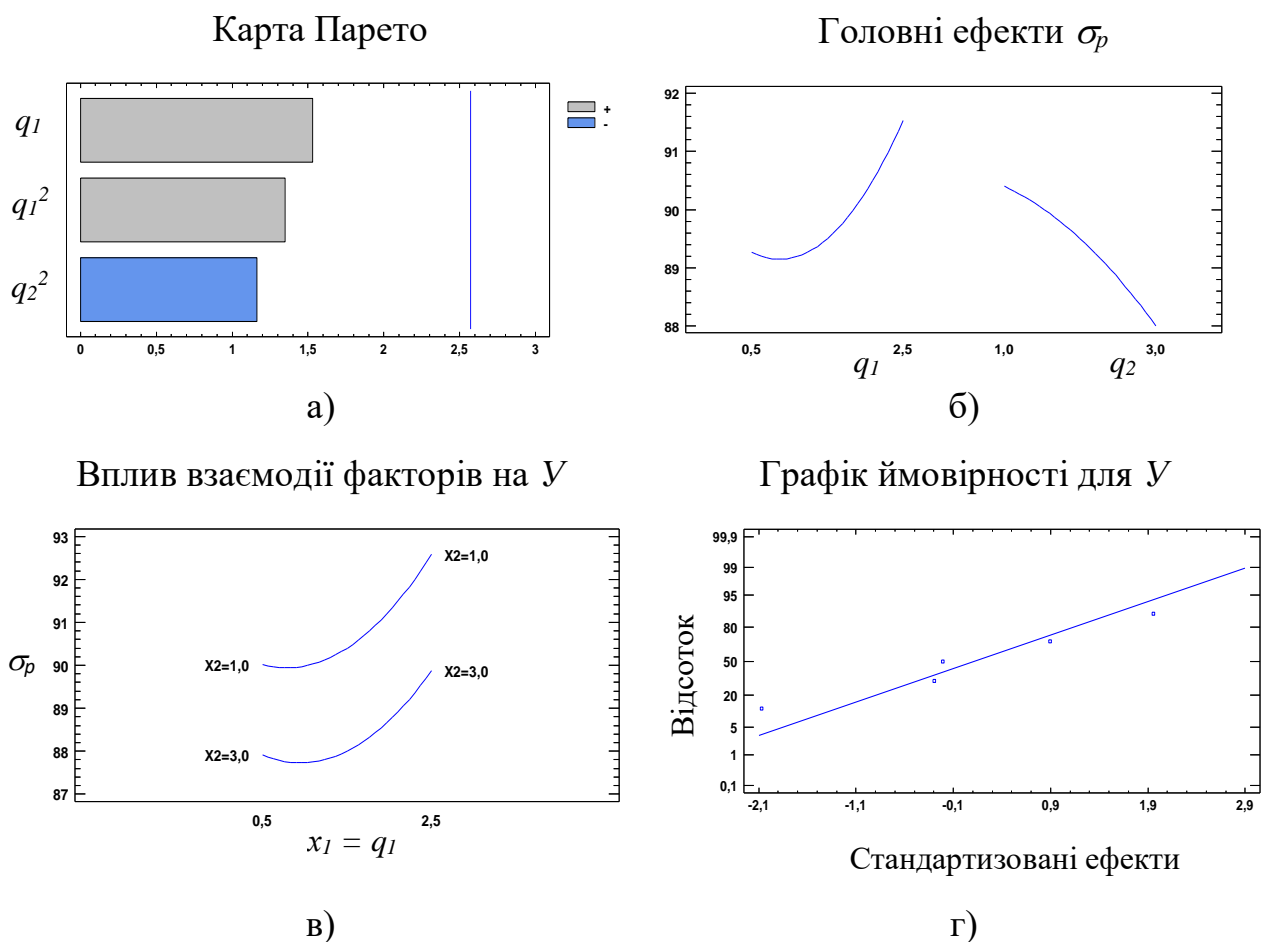


Рис. 3.20. Основні параметри впливу вхідних факторів (x_1 та x_2) на вихідну властивість U

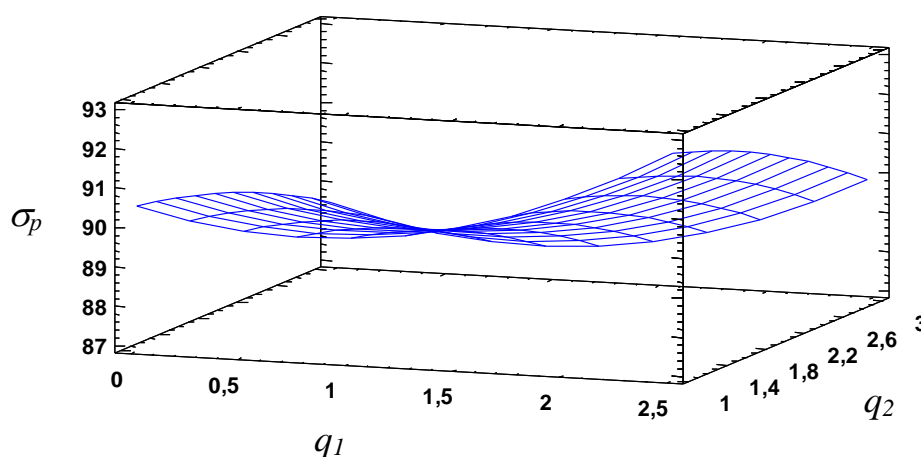


Рис. 3.21. Розрахункова поверхня відгуку $\sigma_p = f(q_1, q_2)$

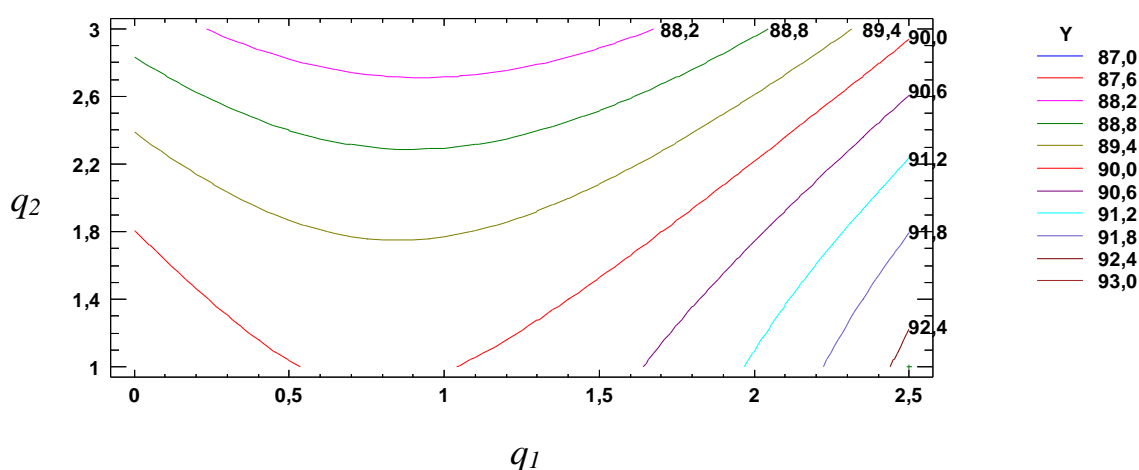


Рис. 3.22. Контури розрахункової поверхні відгуку

Можна констатувати, що згідно отриманої моделі обидва фактори є значущими і вносять суттєвий вплив на досліджувану властивість розробленого матеріалу. Такий висновок можна зробити з аналізу карти Парето і динаміки впливу взаємодії факторів на руйнівні напруження. З математичної моделі також видно, що фактор q_1 (вміст модифікатора) у рівнянні має лінійну і квадратичну величину, причому обидва доданки зі знаком «+». Це означає, що його вміст у подальшому можна збільшити з метою покращення когезійної міцності КМ. Навпаки, фактор q_2 (вміст наповнювача) має значення зі знаком «-», що доводить про доцільність зменшення його вмісту (за незначного відсотку) надалі для покращення властивостей матеріалу. Для підтвердження

даних припущень у подальшому будуть проведені додаткові дослідження при аналізі показників корозійної стійкості розроблених композитів.

У результаті проведеного математичного планування експерименту і аналізу створеної регресійної моделі встановлено, що максимальними показниками руйнівних напружень (91,4...92,2 МПа) відзначається матеріал наступного складу: модифікатор *d*-аскорбінова кислота – 1,5...2,5 мас.%, дисперсний наповнювач САМШ – 2,0...3,0 мас.%.

3.6. Висновки.

3.6.1. Методом газової хроматографії досліджували природу хімічних зв'язків у структурі синтезованого модифікатора ДАК і його молярну масу. Встановлено, що молекулярна формула модифікатора має наступний вигляд – $C_6H_8O_6$. Згідно проведених розрахунків визначено молярну масу *d*-аскорбінової кислоти, яка становить 176,032088.

У структурі молекули модифікатора *d*-аскорбінової кислоти присутня досить значна кількість гідроксильних груп. Це є одним із основних критеріїв, які визначають активність добавки щодо гомогенної взаємодії при зшиванні компаунду на основі епоксидного зв'язувача. При цьому передбачали утворення хімічних зв'язків не лише із активними групами твердника ПЕПА, але й з аналогічними боковими гідроксильними групами епоксидного олігомеру ЕД-20. Крім того, зазначимо наявність у структурі модифікатора карбонільних $C=O$ груп, які також можуть брати участь у структуроутворенні матеріалів, що дозволяє підвищити ступінь гель-фракції, а, отже, й когезійні властивості модифікованої матриці.

3.6.2. Встановлено, що модифікування епоксидних композицій *d*-аскорбіновою кислотою у кількості 0,75...1 мас. % на 100 мас.% епоксидної смоли ЕД-20 забезпечує підвищення адгезійної міцності від 24,8 МПа до 32,6...33,1 МПа, при цьому залишкові напруження зменшуються від 1,4 МПа до 1,2 МПа. Позитивний вплив модифікатора на поліпшення адгезії модифікованої *d*-аскорбінової кислоти епоксиматриці до металевої основи

зумовлений хімічною будовою модифікатора, від якої залежить міжмолекулярна взаємодія у гомогенній полімерній системі. При цьому у присутності добавки активується взаємодія з можливістю додаткового формування між макромолекулами модифікатора та основного олігомеру вандер-ваальсових, водневих та акцепторних зв'язків. Саме вони суттєво впливають на адгезійні властивості полімерного компаунду до металевої основи.

3.6.3. Методом ІЧ-спектроскопії обґрунтовано механізм взаємодії модифікатора *d*-аскорбінової кислоти й епоксидного олігомеру ЕД-20 при структуроутворенні компаундів, зміст якого полягає у наступному. Вплив модифікатора ДАК на структуру і властивості сіткового полімеру, який формується у компаунді, проявляється як у кінетичному аспекті (модифікатор збільшує швидкість і ступінь реакцій зшивання), так і у контексті того, що сформований полімер відзначається, порівняно з вихідною епоксиматрицею, меншим міжмолекулярним розподілом, а відповідно, обмеженою молекулярною рухливістю в результаті дії енергетичного та ентропійного факторів.

Свідченням цього є зміщення у модифікованій матриці смуг поглинання при $1716...1732\text{ см}^{-1}$ (C=O групи) у бік менших хвильових чисел, а також зменшення величини їх піка. Це є наслідком взаємодії карбонільної групи з твердником і можливо з активними радикалами епоксидного олігомеру. У наповнених матеріалах спостерігали суттєве розширення смуги поглинання при $3200...344\text{ см}^{-1}$ (ОН-групи) та зменшення висоти піка (порівняно із вихідною епоксиматрицею). Це свідчить про накладання двох чи кількох піків у спектрах модифікованих композитів. Водночас слід констатувати на зменшенні величини піка, а це дозволяє стверджувати про те, що участь у зшиванні беруть участь як гідроксильні групи епоксидного олігомеру, так і модифікуючої добавки. Також слід зауважити, що у модифікованих композитах у діапазоні хвильових чисел $2965...2976\text{ см}^{-1}$, порівняно з епоксидною матрицею, виникають нові смуги поглинання. Це є наслідком валентних коливань зв'язків

C-H в епоксидних та метильних групах. Тобто, виникають нові максимуми на ІЧ-спектрах КМ з модифікатором. Це є прямим свідченням утворення нових додаткових хімічних зв'язків у розроблених матеріалах, що є причиною підвищення їх ступеню зшивання.

3.6.4. Доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями у вигляді матриці необхідно застосовувати наступний компаунд: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.%), твердник поліетиленполіамін (10 мас.%), модифікатор *d*-аскорбінова кислота (1,5 мас.%). Встановлено, що показники властивостей для такого композиту, порівняно з епоксиматрицею, зростають від 2,8 до 3,5 ГПа (модуль пружності), від 48,0 до 59,4 МПа (руйнівні напруження) та від 7,4 до 8,6 кДж/м² (ударна в'язкість). Це зумовлено додатковим формуванням фізичних і хімічних зв'язків у структурній сітці компаунду при його зшиванні у присутності модифікуючої добавки, що позначається на показниках когезійної міцності матеріалу та на його міцності при ударі.

3.6.5. За динамікою теплостійкості від концентрації *d*-аскорбінової кислоти визначено оптимальний вміст добавки у епоксидному компаунді, який становить 1,25...1,50 мас.% на 100 мас.% епоксидної смоли. Уведення у епоксидний олігомер модифікатора забезпечує отримання композитів з максимальними значеннями теплостійкості серед усіх досліджуваних матеріалів. При цьому значення теплостійкості зростають від 341 К (для епоксидної матриці) до 352...354 К.

3.6.6. Обґрунтовано механізм підвищення теплостійкості епоксидної матриці у присутності модифікатора, який передбачає взаємодію епоксидної смоли з добавкою і твердником внаслідок перебігу наступних реакцій:

- реакція гідроксильних ОН-груп *d*-аскорбінової кислоти з епоксидними групами;
- реакція гідроксильних ОН-груп епоксидного олігомеру та модифікатора *d*-аскорбінової кислоти з твердником;
- реакція карбонільних С=О модифікатора груп з твердником;

- реакція карбонільних C=O груп епоксидного олігомеру з твердником.

У результаті перебігу наведених вище реакцій структуроутворення компаунду на основі епоксидного олігомеру та модифікатора у присутності поліетиленполіаміну виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу C-O, NH₂, O-NH₂, N=O, N-O-H, C=N, які значною мірою обумовлюють підвищення показників когезійної міцності новостворених модифікованих епоксидних матриць. Зазначимо, що саме показники когезійної міцності матриці визначають теплостійкість матеріалу в умовах впливу підвищених температур.

3.6.7. Встановлено, що максимальні показники температури склування (333 K) спостерігали для модифікованого матеріалу, який містить *d*-аскорбінову кислоту у кількості 1,5 мас.%. За такого вмісту добавки спостерігали максимальні значення як теплостійкості, так і температури склування порівняно з вихідною епоксиматрицею (327 K). Саме за такої концентрації модифікатора при зшиванні компаунду формується максимально зшита структурна сітка аморфного полімеру з найбільшою кількістю хімічних зв'язків.

3.6.8. Доведено, що оптимальним з точки зору зменшення усадки є наповнення епоксикомпаунду модифікатором у кількості 1,25...2,0 мас.%. У такому випадку формуються матеріали з меншою величиною усадки (0,07%) порівняно з епоксидною матрицею (0,14 %). Надалі зменшення величини усадки можна досягнути введенням мікродисперсного наповнювача за незначного вмісту. Таке введення оптимального вмісту мікрочасток приведе до зменшення власних деформацій кластерів з одного боку та зменшить ймовірність зародження тріщин при статичних і динамічних критичних навантаженнях деталей транспорту з іншого боку.

3.6.9. Обґрунтовано, що мінімальні значення ТКЛР спостерігали для матриці, модифікованої *d*-аскорбіновою кислотою у кількості 1,5 мас.%. У вибраних діапазонах температур (300...470 K) ТКЛР композиту, порівняно з вихідною матрицею, зменшується у 1,3...1,8 разів. Отримані результати можна пояснити, виходячи із закономірностей формування мікро- і наноструктури

модифікованих матриць. Модифіковані епоксиполімери містять надмолекулярні глобулярні утворення, кінцеві ланцюги яких можуть переплітатись при структуроутворенні на молекулярному рівні. Таким чином формується сіткова структура полімерів. При введенні у епоксидний олігомер оптимальної кількості модифікатора знижуються сили тертя між глобулами та розгалуженими макромолекулами епоксидного олігомеру. Це приводить до суттєвого зниження динамічної в'язкості компаунду. На початковому етапі полімеризації відбувається також утворення фібрилярних агрегатів з макромолекул епоксидного олігомеру та модифікатора. При цьому сповільнюється швидкість зростання пластичності компаунду. На завершальних етапах тверднення під час формування тривимірної аморфної сітки полімеру відбувається утворення міжпачкової структури компаунду. Відповідно динамічна в'язкість гомогенної системи різко зменшується.

На основі наведеного вище можна стверджувати, що введення у епоксидний олігомер модифікатора за оптимальної концентрації (1,25...1,5 мас.%) сприяє утворенню додаткових поперечних зв'язків у сітковій структурі полімерної матриці. Водночас слід врахувати додаткове утворення фізичних зв'язків у модифікованій матриці за рахунок впливу йонних та ван-дер-ваальсових сил. У кінцевому випадку це приводить до збільшення швидкості полімеризації компаунду і поліпшенню теплофізичних властивостей модифікованого матеріалу.

3.6.10. Встановлено, що для отримання захисних покриттів чи виробів для збільшення ресурсу водного транспорту з підвищеними показниками адгезійно-когезійних властивостей необхідно формувати композит з наступною кількістю інгредієнтів:

- епоксидний олігомер – 100 мас.%;
- твердник ПЕПА – 10 мас.%;
- мікродисперсний наповнювач синтезована алюмінієво-мідна шихта – 2 мас.%.

Наповнення епоксидолігомеру високомодульними частками ($d_{сер} = 13 \pm 1$ мкм) за такого вмісту забезпечує стосовно матриці підвищення показників наступних властивостей композитів:

- адгезійної міцності – від 24,8 МПа до 43,1 МПа;
- залишкових напружень – від 1,4 МПа до 1,6 МПа;
- модуля пружності – від 2,8 ГПа до 3,2 ГПа;
- руйнівних напружень – від 48 МПа до 86,4 МПа;
- ударної в'язкості – від 7,4 кДж/м² до 15,3 кДж/м².

3.6.11. Обґрунтовано механізм активації міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів за рахунок утворення хімічних зв'язків між боковими групами та сегментами епоксидолігомеру і активними центрами на поверхні часток, таких як Al^+ , Cu^+ , $CuAl_2$ та Al_4C_3 . Показано, що адгезійно-когезійні властивості матеріалів залежать в основному від об'єму граничних поверхневих шарів, які формуються навколо часток наповнювача при полімеризації композитів. Густина таких шарів відрізняється від густини вихідних інгредієнтів – полімеру та наповнювача і визначається такими критеріями: ступінь змочування дисперсних часток низьков'язким ньютонівським олігомером, їх дисперсність та питома площа поверхні, наявність на поверхні активних центрів.

Доведено, що для отримання композитів з максимально ущільненою структурою необхідним є виконання критерію щодо забезпечення максимально можливої рухливості макромолекул з метою оптимального їх впакування у структурній сітці композиту. Цього досягають шляхом прогнозованого регулювання надмолекулярних структур у граничних шарах: глобул та фібрил. Показано можливі варіанти такого прогнозованого регулювання при введенні часток за оптимального вмісту. У цьому випадку частково розкриваються глобулярні та формуються фібрилярні надмолекулярні структури, що передбачає пластифікацію полімеру. Це приводить до зменшення міжмолекулярного розподілу структурної сітки полімеру, додаткового

формування у ній поперечних зв'язків, а відповідно – поліпшуються властивості матеріалів.

3.6.12. Запропоновано модель формування епоксидних композитів у присутності дисперсного наповнювача. Модель передбачає поетапне формування граничних поверхневих шарів навколо часток наповнювача. Зокрема, показано можливість утворення сіткової структури полімеру із надмолекулярними глобулярними включеннями у полімерній системі без наповнювача, а також послідовні етапи структуроутворення композитів у присутності наповнювача:

- I етап – утворення граничних поверхневих шарів навколо часток наповнювача, які включають частково розкриті кінцеві елементи основного ланцюга глобул;

- II етап – формування структурної сітки гетерогенної системи, яка містить граничні поверхневі шари та надмолекулярні структури у вигляді глобул та фібрил.

3.6.13. За динамікою теплостійкості та температури склування від кількості наповнювача синтезованої алюмінієво-мідної шихти визначено оптимальний вміст добавки у епоксидному компаунді, який становить 2...2,5 мас.% на 100 мас.% епоксидної смоли. Уведення у епоксидний олігомер наповнювача забезпечує отримання композитів з максимальними значеннями показників теплофізичних властивостей серед усіх досліджуваних матеріалів. При цьому значення теплостійкості зростають від 341 К (для епоксидної матриці) до 361 К, а температури склування від 327 К до 337 К.

3.6.14. Обґрунтовано, що мінімальні значення ТКЛР спостерігали для композиту з алюмінієво-мідною шихтою у кількості 2,5 мас.%. У температурній області $\Delta T = 300...320$ К він має ТКЛР $2,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а у діапазоні температур $300...420$ К – $4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що у 2,3 разів є меншим від аналогічних показників для епоксиматриці.

3.6.15. Методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджена термостійкість розроблених композитів. Показано, що найвищою початковою температурою втрати маси (626 К) і найменшим

показником відносної втрати маси (62%) характеризується матеріал з кількістю добавки 2,5 мас.%. Інтервал екзоэффекту такого матеріалу становить $\Delta T = 228$ К, що на 29 К є більшим від аналогічного інтервалу, характерного для епоксима матриці. Це є підтвердженням того, що хімічні зв'язки руйнуються під впливом температури повільніше за рахунок їх кращого впакування у мезо- та макроструктурах. Також вважали, що це пов'язано із утворенням у такому матеріалі, окрім мезоструктури, ще й кластерів. Такі кластерні утворення найбільш ефективно виявляють вплив на термостійкість матеріалу за умови його наповнення добавкою при критичному вмісті. Саме тоді мезоструктури є максимально ущільнені у кластерах, що позначається на когезійних характеристиках композиту.

3.6.16. Обґрунтовано механізм формування гетерогенної структури композитів у присутності мікродисперсного наповнювача. Виокремлено три структурних рівні, які формуються після полімеризації матеріалу: мікро-, мезо- та макроструктура. Під мікроструктурою розуміють зв'язки на молекулярному та міжмолекулярному рівні у об'ємі полімеру. Сюди ж слід врахувати наявність надмолекулярних утворень у вигляді глобул, які також включені у структурну сітку полімеру.

Мезоструктура характеризується наявністю граничних шарів полімеру, які формуються навколо часток наповнювача. Такі області полімеру включають також глобули, які частково розкриваються і збільшуються в об'ємі. Граничні шари характеризуються меншими міжмолекулярним розподілом, що передбачає збільшення густини зшивання полімеру в одиниці об'єму.

Макроструктура характеризується кластерними утвореннями, які включають декілька мезоструктур з наповнювачем та граничним шарами. Також кластери передбачають мікроструктурні включення, які не охоплені мезоструктурами.

При формуванні гетерогенних композитів відбувається ієрархічне поєднання структурних рівнів, а домінуючий вплив одного з них визначається природою та вмістом наповнювача. Обґрунтовано, що структура і властивості

композитів визначаються перебігом процесів структуроутворення: всередині окремого взятого рівня, між різними рівнями у кластері, між кластерами.

Наведений вище механізм із врахуванням рівнів структуроутворення композитів у присутності наповнювача дозволяє констатувати про формування мезорівня з центром у вигляді дисперсної частки. При введенні у зв'язувач часток навіть за незначного вмісту навколо дисперсної фази формуються граничні шари у об'ємі полімеру. Додатково слід врахувати вплив наповнювача на макроструктуру, який виявляється у кластероутворенні. За оптимального вмісту наповнювача кінетичний та термодинамічний стан гетерогенної системи прагне до рівноваги за рахунок зменшення поверхневої енергії. Наслідком цього є рівномірна агрегація за об'ємом мезоструктур з утворенням кластерів, які можуть мати різні об'єми залежно від наперед заданих технологічних режимів структуроутворення. Таким чином формується метастабільний стан гетерогенної системи, який забезпечує максимальне насичення структури кластерами і приводить до її найбільшого зміцнення навіть в умовах впливу теплового поля.

3.6.17. Запропоновано модель структурних рівнів при зшиванні епоксидних композитів у присутності дисперсного наповнювача. У моделі виокремлено три структурних рівні: мікро, мезо- та макроструктура матеріалу:

I – Мікроструктура: молекулярні утворення (ланцюги макромолекул з поперечними зв'язками) і надмолекулярні утворення (глобули);

II – Мезоструктура: частка дисперсного наповнювача і граничний шар полімеру навколо нього;

III – Макроструктура у вигляді кластерних утворень.

3.6.18. Розроблено математичну модель, яка дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах. Встановлено, що введення у епоксисмолу (100 мас.%) модифікатора *d*-аскорбінової кислоти – 1,5...2,5 мас.% та дисперсного наповнювача САМШ – 2,0...3,0 мас.% дозволяє підвищити показники руйнівних напружень від 48 МПа до 91,4...92,2 МПа.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДИСПЕРСНОГО ТА ВОЛОКНИСТОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ЕКОЛОГІЧНІСТЬ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Останнім часом ремонт обладнання водного транспорту передбачає в основному відновлення деталей з метою підвищення їх корозійної стійкості. Важливе значення також має екологічність функціонування водних транспортних засобів у напрямку вирішення глобального стратегічного питання щодо впливу суб'єктів на навколишнє середовище. У даному контексті морські організації регулярно вводять обмеження на умови роботи морських суден, які передбачають зменшення негативу їх впливу на природне середовище. Слід врахувати також вимоги до матеріалів, які застосовують при виробництві та ремонті суден. Вони повинні відрізнятись не лише підвищеними експлуатаційними характеристиками, але й екологічністю.

Наведеним вище вимогам досить добре відповідають епоксидні композитні матеріали (КМ), які мають комплекс необхідних властивостей. Їх широко використовують з метою підвищення ресурсу експлуатації дейдвудних валів, водяних pomp, сепараторів та механізмів палубного обладнання. Композиції на основі епоксисмол відзначаються технологічністю при нанесенні та можуть полімеризуватись за звичайних температур. Епоксиматеріали, що важливо, можна формувати під час рейсу судна як покриття чи у вигляді виробу необхідної форми. Висока ефективність від використання епоксидних КМ також зумовлена їх підвищеними антикорозійними властивостями, особливо у агресивному морському середовищі.

4.1. Збільшення ресурсу суднового обладнання шляхом використання полімерних композитів з дискретними волокнами

З метою підвищення характеристик КМ у полімер добавляють різного роду інгредієнти за оптимальний концентрацій. Серед відомих добавок слід

виокремити суттєвий внесок у поліпшення властивостей матеріалів дисперсних та волокнистих наповнювачів. Дисперсні частки з розмірами на нано- та мікрорівні вводять у полі- чи олігомери в основному за незначного вмісту. Це не лише дозволяє підвищити показники властивостей, але й активує й пришвидшує процеси зшивання матеріалів.

У праці [59] обґрунтовано доцільність введення у епоксидний олігомер волокнистих наповнювачів для отримання епоксипластів з наперед заданими характеристиками. Автори також стверджують про необхідність активації волокон ультразвуком для покращення взаємодії з епоксидолігомером при подальшому зшиванні композитів. Також автори [139] доводять перспективність ультразвукового оброблення при формуванні композицій не лише з наночастками, але й з дискретними волокнами. При цьому ними використано незначний об'ємний вміст волокон у КМ – від 0,01 до 2 % за масою зв'язувача.

Отже, можна стверджувати про ефективність застосування дискретних волокон з метою поліпшення властивостей КМ. Цікавим з наукової та практичної точки зору є введення у полімер багатофункціонального наповнювача, що містить дискретні волокна різної фізичної природи. Припускали, що це приведе до створення матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями внаслідок активації міжфазової взаємодії при структуроутворенні нових матеріалів.

Склад і структуру багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача (БДВН) детально описано у п. 2.1. Враховуючи, що розроблені матеріали заплановано для застосування у морській галузі, досліджували механічні та теплофізичні властивості матеріалів за незначного вмісту БДВН.

Попередньо дослідили твердість за Брінеллем КМ і встановили її значення для епоксиматриці $HB = 34$ МПа (рис. 4.1). Наповнювач БДВН вводили у епоксидолігомер поетапно за незначного вмісту. Композит з кількістю добавки 0,01 мас. % характеризується твердістю, що становить 47 МПа. Це зумовлено активацією міжфазової взаємодії при введенні добавки, яка

виявляється у створенні хімічних зв'язків С–О–С на поверхні елестану (він є складовою дискретних волокон) з епоксидними і ОН-групами епоксисмоли. Також у багатофункціональному наповнювачі БДВН присутні волокна віскози, які містять атоми Na^+ і S^- , що також додатково можуть брати участь у реакціях полімеризації. Таким чином формуються нові хімічні зв'язки, що забезпечує утворення сітки полімеру з ущільненою структурою. Як наслідок, підвищується, порівняно з епоксиматрицею, твердість КМ у присутності дискретних волокон.

Аналіз твердості КМ, наповнених БДВН у кількості 0,02 та 0,03 мас.%, дозволяє стверджувати наступне. Твердість таких матеріалів збільшується до 57...59 МПа, що у 1,7 разів вище від аналогічного показника для матриці. Розроблені композити з таким вмістом наповнювача характеризуються найвищими показниками твердості порівняно з іншими досліджуваними матеріалами. Встановлено (рис. 4.1), що надалі збільшувати кількість дискретних волокон у КМ немає змісту, позаяк показники твердості зменшуються зі збільшенням кількості добавки. При цьому КМ із добавкою у кількості 0,04 та 0,05 мас.% характеризуються твердістю у діапазоні значень 47...53 МПа.

Окрім твердості у роботі додатково досліджено величину залишкових напружень у покриттях. Встановлено (рис. 4.2), що введення добавки за незначного вмісту (0,01 мас.%) призводить до підвищення значень залишкових напружень від 1,4 МПа (для епоксиматриці) до 1,62 МПа. З точки зору фізико-хімії полімерів [147] це зумовлено перебігом процесів взаємодії активних центрів на поверхні волокон з боковими групами та сегментами ланцюгів макромолекул епоксидного оліомеру, що збільшує ступінь полімеризації новостворених матеріалів. З іншого боку такі процеси призводять до збільшення гетерогенності структури матеріалів. Це, у свою чергу, спричиняє формування нестабільної системи з точки зору кінетичної та термодинамічної рівноваги. Останнє є причиною збільшення показника залишкових напружень у КМ.

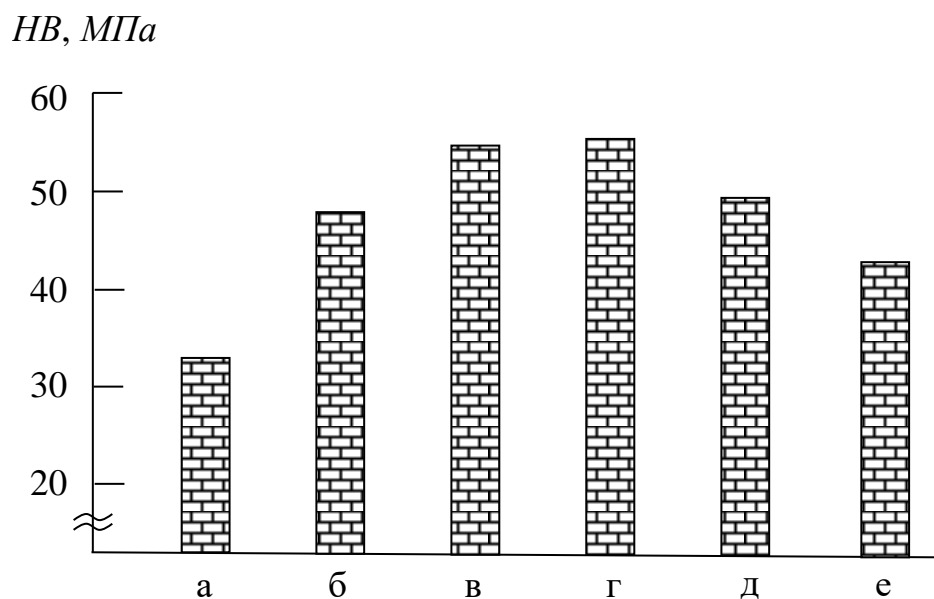


Рис. 4.1. Значення твердості композитів від кількості БДВН, мас. %:
а) епоксиматриця; б) 0,01; в) 0,02; г) 0,03; д) 0,04; е) 0,05.

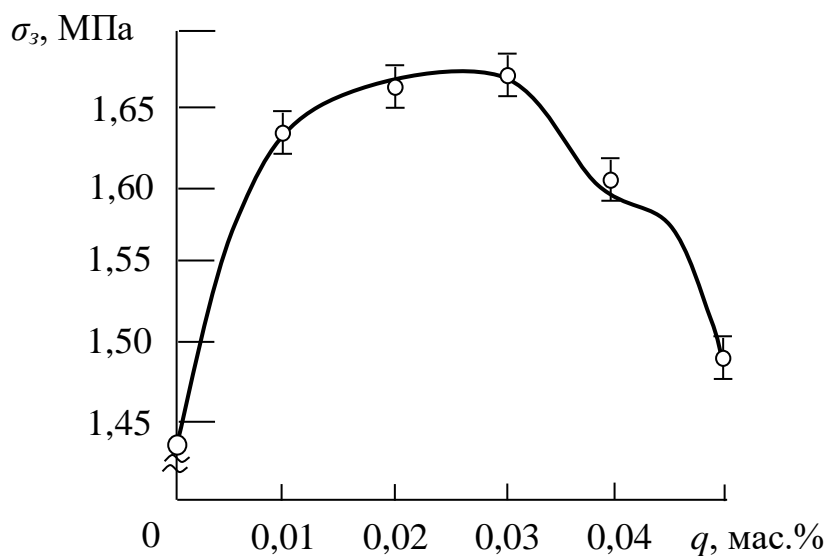


Рис. 4.2. Вплив вмісту БДВН на залишкові напруження (σ_z) у покриттях

Максимальні залишкові напруження (1,65 та 1,67 МПа) спостерігали для адгезивів із вмістом добавки у кількості 0,02 та 0,03 мас. % відповідно. Для цих же концентрацій волокон водночас спостерігали найвищі значення твердості, що свідчить про формування сіткової структури з максимальною кількістю

хімічних зв'язків. Подальше збільшення кількості волокон у матеріалах зумовлює зменшення показників напружень до 1,5 МПа.

З наведених вище результатів випробувань можна зробити висновок, що оптимальним є вміст БДВН у полімері у кількості 0,02 або 0,03 мас.%. У цьому випадку отримали композити, показники твердості яких, порівняно з епоксиматрицею, підвищуються у 1,7 разів, а залишкові напруження зменшуються у 1,2 разів.

Також важливим для засобів водного транспорту є аналіз поведінки матеріалів під впливом температури. Тому у роботі додатково досліджено ТКЛР розроблених матеріалів у вибраних областях температури випробувань.

Доведено (рис. 4.3, табл. 4.1), що області температури випробувань 300...320 К найвищими показниками ТКЛР ($6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризується епоксиматриця. Присутність волокнистої добавки у матеріалах за вибраного нами діапазону концентрацій сприяє зменшенню показників ТКЛР до $(3,7...4,6) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Зазначимо, що найменше значення ТКЛР ($3,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) серед усіх композитів спостерігали для матеріалу із вмістом волокон – 0,04 мас. %.

У температурній області 300...370 К ТКЛР композитів знаходиться в межах $(4,6...5,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а найменшим значенням ($4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відзначаються КМ з волокнами за вмісту 0,04 та 0,05 мас.% (табл. 4.1). Відзначимо, що у даній температурній області, порівняно з попередньою, термічний коефіцієнт збільшується для усіх матеріалів. У першу чергу це зумовлено деструкцією фізичних зв'язків у структурі полімеркомпозитів за впливу теплового поля. У результаті збільшується коливання новостворених вільних груп макромолекул у структурі полімеру, що є однією з причин лінійного розширення експериментальних зразків.

У області температур 300...420 К відзначено різке збільшення ТКЛР зразків. При аналізі зразка з епоксиматриці встановлено, що порівняно з початковою областю вимірювань у даному діапазоні температур його ТКЛР збільшується у 1,6 разів. Водночас відмічено, що найнижчим коефіцієнтом

розширення ($7,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризується матеріал із вмістом добавки – 0,04 мас. %.

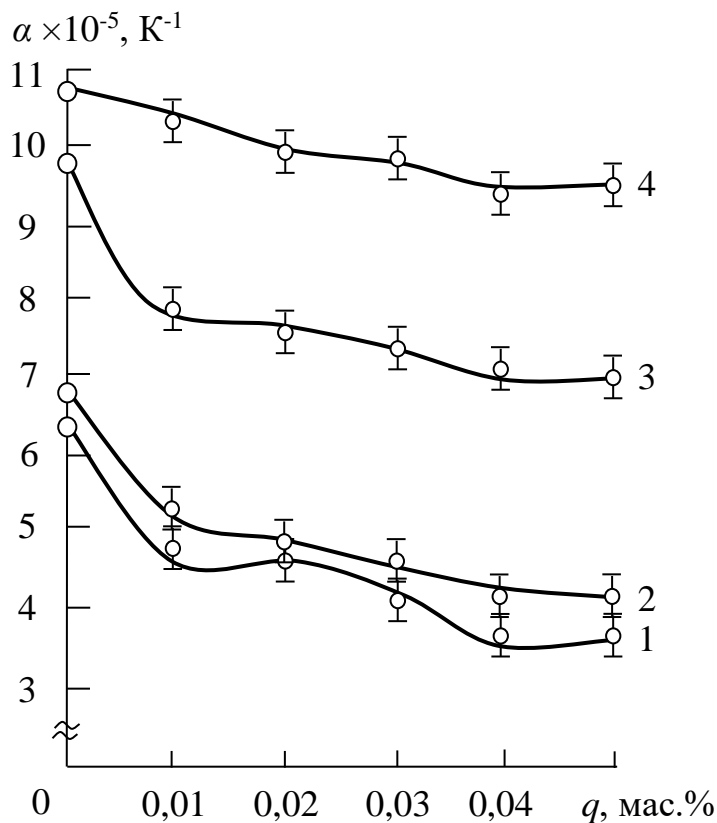


Рис. 4.3. Динаміка ТКЛР (α) композитів від кількості БДВН у вибраних областях температури випробувань, ΔT :

1) 300...320 К; 2) 300...370 К; 3) 300...420 К; 4) 300...470 К.

У області температур 303...473 К досліджуваний показник ще більше зростає, однак відмінність у показниках α між досліджуваними зразками є несуттєвою (рис. 4.3, табл. 4.1). Отже, на основі досліджень ТКЛР розроблених матеріалів у різних температурних областях встановлено оптимальний вміст БДВН у КМ – 0,04 мас.% у перерахунку на 100 мас.% епоксидної смоли.

Методом ЕПР-спектроскопії досліджено структурні характеристики КМ. Аналізували абсолютні значення кількості парамагнітних центрів у полімеризованих КМ, які дозволяють стверджувати про наявність вільних радикалів у полімері. Останні не мають хімічних зв'язків з інгредієнтами гетерогенної системи. Якщо їх уявити у вигляді диполів, тоді вони здійснюють коливання під впливом зовні прикладеного електромагнітного поля, що

фіксується ЕПР-спектрометром. Таким чином проводили аналіз ступеню гелеутворення у КМ, що визначає їх когезійну міцність.

Таблиця 4.1

Динаміка ТКЛР композитів у вибраних областях температури випробувань

Кількість БДВН, q , мас. %	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}$, K ⁻¹			
	Області температури дослідження, ΔT , K			
	300...320	300...370	300...420	300...470
—	6,3	6,8	9,9	10,9
0,01	4,6	5,1	7,8	10,7
0,02	4,2	4,9	7,7	10,3
0,03	4,0	4,8	7,5	10,1
0,04	3,7	4,6	7,1	9,9
0,05	3,8	4,6	7,3	10,1

У розроблених гетерогенних композитах вільними радикалами можуть бути:

- OH, C=O зв'язки, а також епоксигрупи у макромолекулах епоксидної смоли;
- Na⁺ і S[–] атоми віскози та гідроксильні групи й C–O–C зв'язки еластану, які є інгредієнтами дискретних волокон БДВН.

Можна стверджувати, що незалежно від кількості уведеного у олігомер наповнювача у КМ існує золь-фракція. Тобто, не усі активні групи чи атоми є хімічно зв'язаними. Саме такі радикали і визначають кількість парамагнітних центрів у КМ при ЕПР-аналізі.

У табл. 4.2 показано параметри спектрів КМ. На рис. 4.4 зображено ЕПР-спектр з його параметрами для епоксиматриці. Кількість парамагнітних центрів визначали, враховуючи при цьому ширину й абсолютну величину піка спектральної кривої, отриманої у процесі дослідження. Враховували, що площа піка під максимумом кривої характеризує резонанс поглинання енергії

зовнішнього поля радикалами. Тобто, опосередковано вона визначає кількість парамагнітних центрів поглинання.

Аналіз експериментальних даних (табл. 4.2) дозволив встановити обернену залежність між шириною та висотою (абсолютною величиною) піків на отриманих спектрах. Тобто, для мінімальної ширини характерна максимальна висота піка, яка в основному має визначальне значення при обчисленні кількості парацентрів – вільних радикалів.

З табл. 4.2 видно, що найбільшою кількістю парамагнітних центрів ($1,22 \times 10^{21}$) характеризується епоксиматриця. Тобто, у цьому зразку виявлено найбільшу кількість вільних радикалів, що свідчить про його незначну когезію. Наповнення полімеру добавкою БДВН (0,01-0,02 мас. %) сприяє формуванню КМ з наступними показниками $n = (1,13 \dots 1,17) \times 10^{21}$. Можна стверджувати про зменшення кількості вільних радикалів у таких матеріалах стосовно матриці. Це зумовлено додатковою їх взаємодією з епоксисмолою при полімеризації, що збільшує когезійну міцність КМ. Підтвердженням цьому є результати випробувань твердості КМ, яка збільшується у присутності наповнювача.

Таблиця 4.2

Параметри спектрів електронного парамагнітного резонансу епоксикомпозитів

Кількість БДВН, q , мас. %	Ширина піка, B , мТл	Висота піка, H , мТл	Кількість парамагнітних центрів, $n \times 10^{21}$
—	9,8	2331	1,22
0,01	10,0	2181	1,17
0,02	10,3	2052	1,13
0,03	10,7	1783	1,10
0,04	10,6	1656	1,08
0,05	10,5	1811	1,11

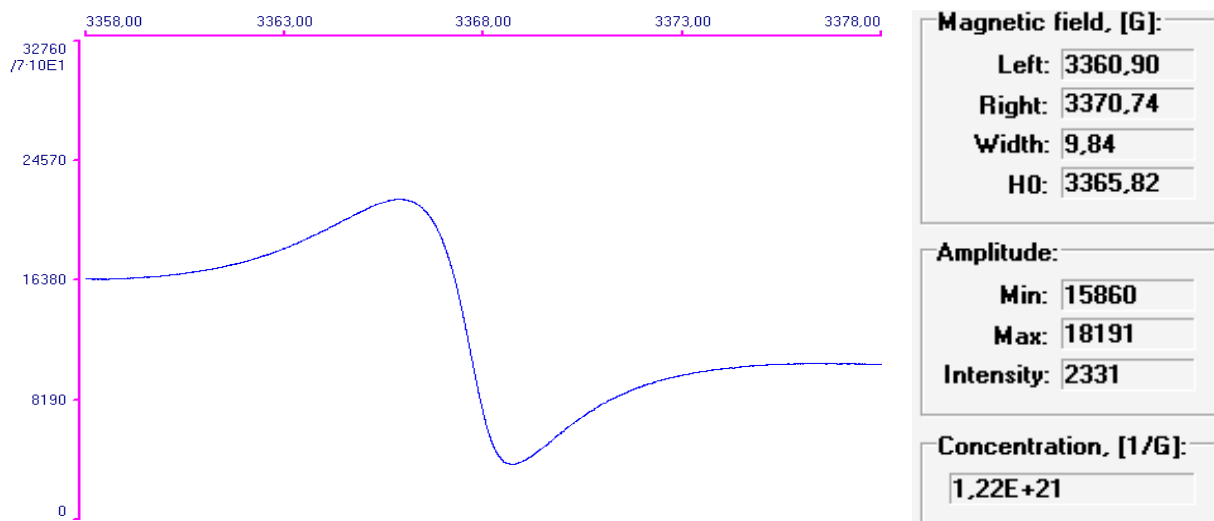


Рис. 4.4. Спектр електронного парамагнітного резонансу для епоксиматриці [21]

Виявлено матеріали (КМ із вмістом БДВН: 0,03 та 0,04 мас. %) з мінімальною кількістю (серед усіх досліджуваних композитів) парацентрів $((1,08...1,10) \times 10^{21})$. Водночас дані композити мають найбільшу твердість (рис. 4.1) і найменший показник ТКЛР (рис. 4.3, табл. 4.1). Вище було обґрунтовано, що дані КМ відзначаються високим ступенем гель-фракції за рахунок інтенсифікації міжфазової взаємодії у присутності дискретних волокон. Це є причиною підвищення показників твердості та зниження ТКЛР матеріалів [13, 14]. Отже, результати аналізу структури та випробувань властивостей матеріалів доводять про необхідність застосування вибраних дискретних волокон з метою отримання композитів, призначених для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту.

На наступному етапі з'ясовували фізико-хімічні механізми поліпшення властивостей КМ за вмісту у полімері наповнювача різної кількості. При цьому слід врахувати, що авторами [19, 166] обґрунтовано етапи утворення сіткової структури при полімеризації епоксидних КМ. Було показано, що гетерогенна структура композиту містить наповнювач, полімер та граничні шари зі зміненою структурою полімеру навколо наповнювача (у нашому випадку –

дискретних волокон) (рис. 4.5, а). Авторами [19, 165] доведено, що густина граничних шарів зумовлена такими критеріями, як топологія поверхні наповнювача, його кількість та хімічна активність до взаємодії. Як було описано вище, на поверхні дискретних волокон БДВН містяться активні центри, здатні у процесі полімеризації взаємодіяти з боковими групами чи сегментами епоксидного олігомеру. Це сприяє при зшиванні полімеру утворенню граничних шарів навколо волокон, які крім молекулярної структури містять і надмолекулярну у вигляді сиботаксисів (рис. 4.6, а). Такі надмолекулярні утворення формуються у граничних шарах полімеру у вигляді кластерів внаслідок фізичної взаємодії диполів під впливом поверхні волокон. Будь-яку макромолекулу можна розглядати у вигляді диполя, а силове енергетичне поле у області впливу дискретного волокна зумовлює його орієнтацію у об'ємі полімеру, який межує з твердою фазою. Це також є однією з важливих причин утворення граничних шарів навколо дискретних волокон.

Як було описано у п.п. 3.3 і 3.4, у межах поліструктурної теорії [40] в гетерогенній структурі КМ можна виокремити структурні рівні у вигляді мікро-, мезо- та макроструктури матеріалу. У цьому контексті наведено модель композиту з дискретним волокном (рис. 4.5, б), в якій показано формування граничних шарів на мікрорівні. Припускали, що наповнення зв'язувача волокнами БДВН у кількості 0,01 та 0,02 мас. % передбачає їх взаємне розташування на значних відстанях. У граничних шарах утворюються сиботаксиси (рис. 4.6, б), однак їх об'єм невеликий. Слід врахувати, що такі структури існують, а це забезпечує додаткове збільшення гель-фракції, а, отже, і когезійних властивостей матеріалів. Це припущення підтверджено результатами випробувань твердості та ТКЛР розроблених КМ.

Окрім описаної фізичної взаємодії необхідно враховувати ще й хімічну, яка відбувається при зшиванні КМ з утворенням ковалентних зв'язків між епоксидними й гідроксильними групами зв'язувача і ОН-групами еластану та Na^+ , S^- атомами віскози, що наявні у структурі досліджуваного БДВН. Це є основою підвищення міцності КМ з обраної добавкою.

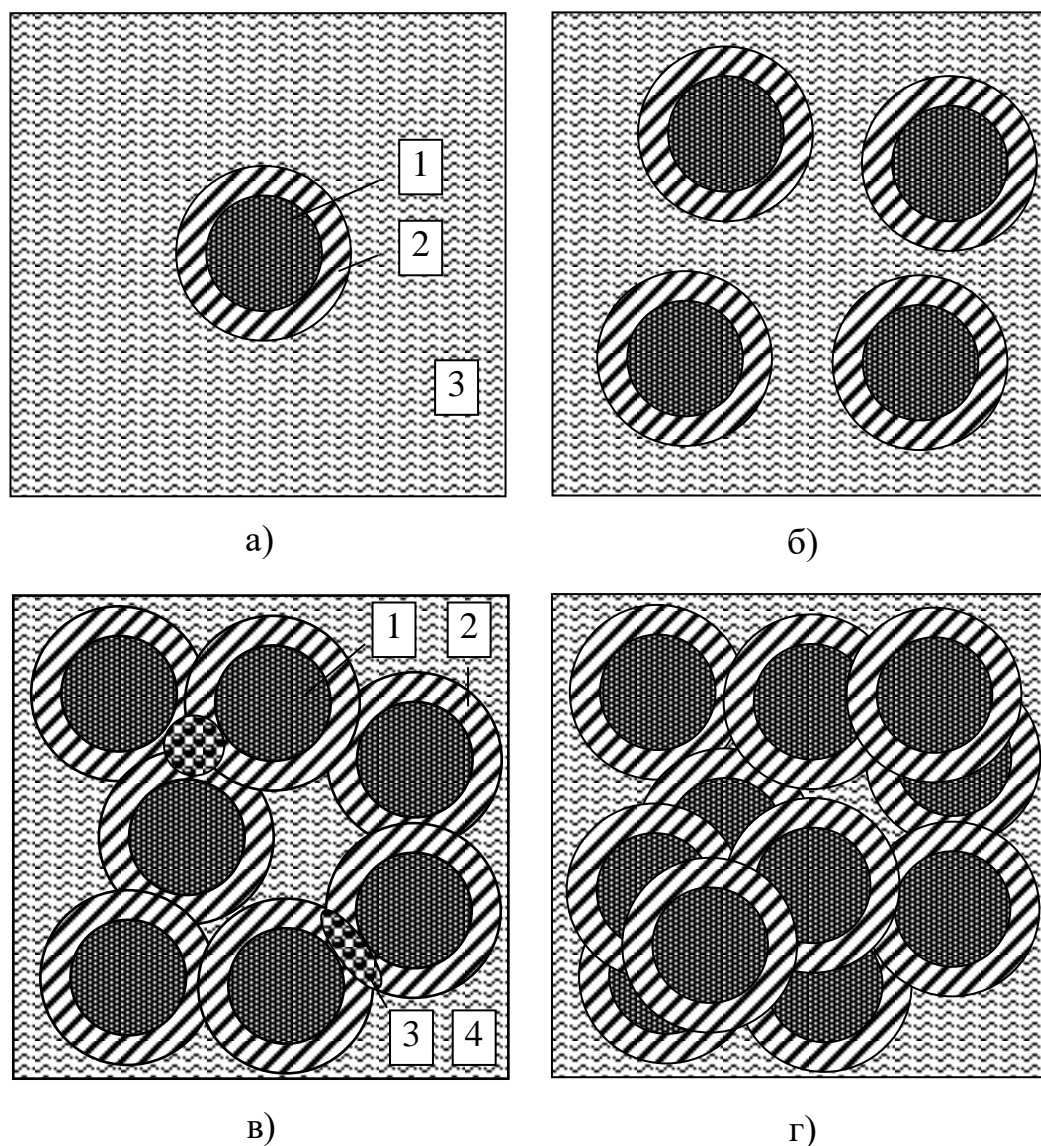


Рис. 4.5. Моделі утворення структур у епоксикомпозитах при різному вмісті БДВН:

а) вигляд волокна у полімері (у розрізі): 1 – волокно БДВН; 2 – граничний шар; 3 – епоксидний полімер;

б) модель композиту з незначним вмістом БДВН;

в) модель композиту, що містить мезоструктуру, яка виникає за оптимального вмісту БДВН: 1 – волокно; 2 – граничний шар; 3 – ділянка перетину суміжних граничних шарів на мезорівні; 4 – епоксидний полімер;

г) модель композиту з надлишком БДВН.

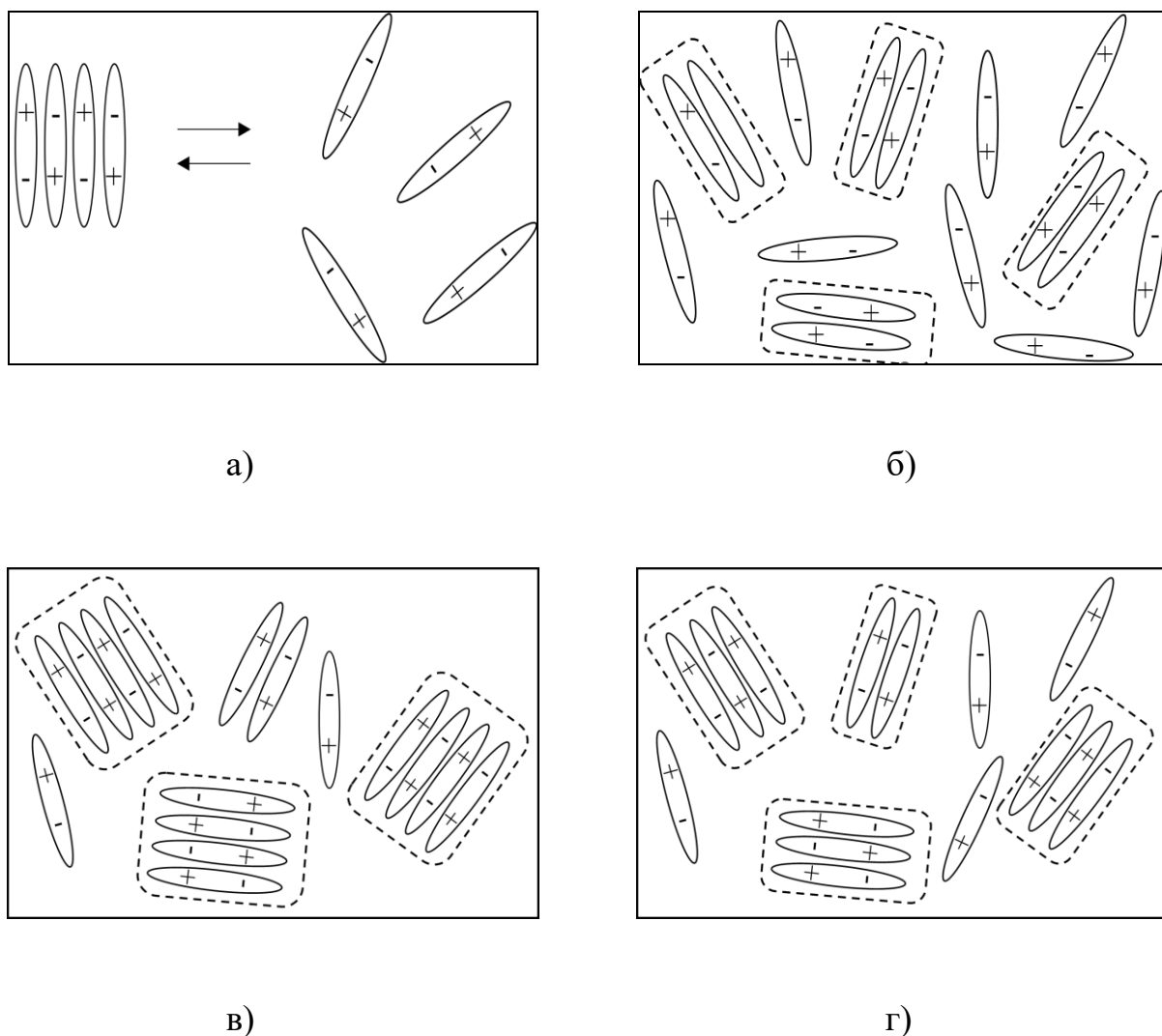


Рис. 4.6. Моделі надмолекулярних утворень у вигляді сиботаксисів в граничних шарах полімеру навколо волокон:

- а) процес формування сиботаксисів у граничних шарах;
- б) модель надмолекулярних утворень у композиті з незначним вмістом БДВН;
- в) модель граничного шару з мезоструктурою за оптимального вмісту БДВН;
- г) модель граничного шару у композиті з надлишком БДВН.

При введенні у зв'язувач наповнювача в оптимальній кількості, а саме: 0,03 та 0,04 мас.%, відбувається формування КМ, в об'ємі яких дискретні волокна розташовані рівномірно та на відносно невеликій відстані. Передбачали утворення областей перетину суміжних граничних шарів на

мезорівні (рис. 4.5, в). Такі ділянки областей мезоструктури, на наш погляд, відзначаються високим вмістом гель-фракції за рахунок додаткового збільшення кількості хімічних зв'язків у структурній сітці граничного шару. Слід врахувати також збільшення об'єму кластерів, які формуються з надмолекулярних утворень – сиботаксисів (рис. 4.6, в). Саме кластерні утворення забезпечують фізичне впакування молекулярних структур у надмолекулярні утворення. Тобто, як фізична, так і хімічна взаємодія забезпечує підвищення густини полімерної сітки у граничних шарах, що у кінцевому випадку забезпечує підвищення міцності матеріалів в цілому.

Важливим також є аналіз моделі утворення граничних шарів з надлишком волокон наповнювача. Показано (рис. 4.5, г), що у такому випадку відбувається накладання граничних шарів. Однак формуються структури з дефектами як на мікро-, так і на мезорівні. Виникнення дефектів зумовлено надмірною кількістю добавки, що передбачає нерівномірність її змочування внаслідок дефіциту зв'язувача. Безумовно, кластерні структури утворюються (рис. 4.6, г), хоча на мезорівні їх об'єм незначний (рис. 4.6, в). Це є причиною погіршення властивостей матеріалів, як було відзначено раніше (рис. 4.1-4.3).

4.2. Дослідження антикорозійних властивостей епоксидних композитів для водного транспорту

Антикорозійні властивості полімерних композитів визначаються динамікою хімічного опору матеріалів при експлуатації. Останній у свою чергу залежить від ступеня деструкції матеріалів в результаті зовнішньої дії без істотної зміни геометричних розмірів покриття. Внаслідок високої антикорозійної стійкості полімерні композити на основі епоксидних смол займають провідне становище серед інших синтетичних матеріалів [40, 45]. Хімічний опір матеріалу залежить від наступних факторів: природи агресивного середовища, тривалості й циклічної зміни температури, адгезійної й когезійної міцності покриття, яка визначається його мікро-, мезо- та макроструктурою.

Під час експлуатації водного транспорту полімерні композити піддаються впливу різних агресивних середовищ, таких як морська та річкова вода, нафта, розчини кислот та лугів. Слід зазначити, що такі агресивні рідини є полярними і їх дія призводить до незначного зниження вільної поверхні енергії при руйнуванні сіткових полімерів на мікро-, мезо- та макрорівні [58, 68]. У той же час ці агресивні середовища, завдяки незначному розміру молекул та атомів, проникають у дефектні ділянки захисного покриття, створюючи осмотичний тиск не лише у об'ємі матеріалу, але й, що особливо небезпечно, на межі поділу фаз «адгезив – металева основа» [48, 58].

При дослідженні антикорозійних властивостей полімерних КМ широкого поширення набув метод, заснований на аналізі динаміки маси зразка композиту під впливом агресивного середовища. Важливість проведення таких досліджень полягає в тому, що показники зміни маси в часі дозволяють констатувати про перебіг хімічних процесів руйнування хімічних зв'язків у структурі. У результаті такого проникнення спочатку відбувається набухання зразків. Маса зразків на початковому етапі збільшується внаслідок проникнення молекул зовнішнього середовища, хімічні зв'язки у полімерній сітці частково руйнуються з можливим їх заміщенням новими зв'язками між молекулами зовнішнього середовища та новоутвореними вільними радикалами. Надалі маса зразків може зменшуватись внаслідок їх руйнування на макрорівні [139, 147]. Водночас слід констатувати, що даний метод є неруйнівним, не вимагає значних енерговитрат та дозволяє аналізувати зміну кількісних показників маси під час їх експозиції у агресивних середовищах [85, 91].

На основі розробленої математичної моделі, яка дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах (п. 3.5), а також згідно результатів дослідження впливу дискретних волокон на когезійні властивості КМ (п. 4.1), надалі проводили антикорозійні випробування модифікованих епоксидних композитів (МЕК) наступного складу:

- вихідна епоксиматриця (епоксидна смола ЕД-20 : твердник (ПЕПА) – 100 : 10);

- МЕК 1 (епоксисмола : модифікатор ДАК : твердник – 100 : 1,5 : 10);
- МЕК 2 (епоксисмола : дисперсний наповнювач : твердник – 100 : 2 : 10);
- МЕК 3 (епоксисмола : модифікатор ДАК : дисперсний наповнювач : твердник – 100 : 1,5 : 2 : 10);
- МЕК 4 (епоксисмола : модифікатор ДАК : дисперсний наповнювач : наповнювач БДВН : твердник – 100 : 1,5 : 2 : 0,02 : 10).

Аналіз результатів дослідження доводить наступне. Зразки з епоксиматриці та розроблених композитів є достатньо хімічно стійкими у середовищах нафти, морської води, ацетону і розчину NaOH (45%) (табл. 4.3). Після експозиції у наведених агресивних середовищах їх відносна маса збільшилась на 0,4...2,1%, що свідчить про ефективність застосування розроблених матеріалів для підвищення антикорозійних властивостей деталей водного транспорту. Водночас встановлено, що при витримці зразків впродовж визначеного часу у розчинах (12%) соляної та сірчаної кислот їх маса навпаки зменшується на 0,1...0,3%. Отримані результати свідчать про руйнування зразків під дією розчинів кислот. Тобто, перебіг процесів деструкції, які починаються після набухання, свідчить про недостатню ефективність застосування розроблених матеріалів при захисті засобів транспорту під впливом таких агресивних середовищ.

Крім того, порівняльний аналіз динаміки маси КМ у різних агресивних середовищах додатково дозволяє стверджувати, що найменш хімічно стійкою є епоксиматриця, оскільки показники зміни її маси у відсотках є максимальними (табл. 4.3). Навпаки, у середовищах нафти, морської води, ацетону і розчину NaOH (45%) найбільшою хімічною стійкістю відрізняються матеріали МЕК 3 і МЕК 4. Для них спостерігали зміну маси зразків у межах 0,4...0,8%, що у 2,8...4,5 разів перевищує показники епоксиматриці. Аналогічно у середовищах соляної і сірчаної кислот для даних зразків спостерігали деструкцію, про що свідчить зменшення їхньої маси на 0,1%. Однак, дані показники є у 3 рази меншими за аналогічні значення, які характерні для епоксиматриці.

Таблиця 4.3

Хімічна стійкість (*B*) композитів після їх експозиції
у агресивних середовищах (90 діб)

Середовище	Зміна маси зразків, %				
	Матриця	МЕК 1	МЕК 2	МЕК 3	МЕК 4
Нафта	1,8	1,4	1,0	0,8	0,6
Морська вода	2,1	1,2	0,8	0,5	0,4
Ацетон	1,9	1,3	1,1	0,7	0,5
NaOH (45%)	2,2	1,8	1,2	0,9	0,7
HCl (12%)	- 0,3	-0,3	-0,2	-0,1	-0,1
H ₂ SO ₄ (12%)	- 0,3	-0,3	-0,3	-0,1	-0,1

Отримані результати дослідження можна пояснити наступним. Одним із найважливіших експлуатаційних показників дисперснонаповнених композитів є їхня проникність для агресивних середовищ, що супроводжується явищем набухання. Авторами [167] описані кінетичні режими взаємодії КМ із агресивними середовищами:

- а) режим обмеженого набухання;
- б) режим «прямий овершут»;
- в) набухання з розчиненням («необмежене набухання»);
- г) режим розгінного набухання;
- д) режим обмеженого розчинення;
- е) режим «зворотний овершут»;
- ж) режим «хибний старт»;
- з) режим розгінного розчинення.

При цьому зазначимо, що механізм набухання КМ не піддається всебічному аналізу з позиції простих міркувань. Автори [147, 167] стверджують, що він включає адсорбцію молекул середовища на поверхні КМ з

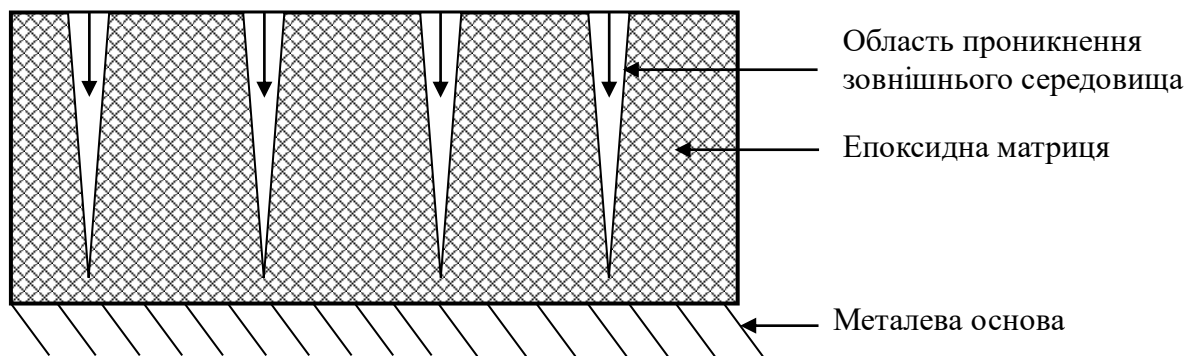
подальшою дифузією середовища в об'єм покриття. У розробленій нами моделі проникнення зовнішнього середовища у захисне покриття на прикладі вихідної або модифікованої матриці (рис. 4.7, а) показано напрями безперешкодної дифузії молекул у область полімеру без наповнювача.

Водночас слід зауважити, що суттєве значення при перебігу дифузійних процесів також мають ступінь фізико-хімічної взаємодії середовища з матрицею і наповнювачем, процеси відведення продуктів реакції від поверхні покриття, швидкість утворення продуктів реакції у адгезиві, що перешкоджає дифузійному і конвективному транспортуванню молекул зовнішнього середовища в об'єм композиту. Після набухання, яке, як зазначено вище, може бути обмежене і необмежене, спостерігають деструкцію зв'язків матеріалу. На кінцевому етапі вона призводить до його розчинення. У нашому випадку використано густосітковий тривимірний полімер на основі епоксидної смоли. Тому можна стверджувати про режим обмеженого набухання, що характерно як для матриці, так і для розроблених КМ. Такий режим характеризується проникненням агресивного середовища на певну глибину адгезиву та тимчасовою стабілізацією даного процесу. Відповідно, як видно з табл. 4.3 глибина проникнення середовища, як і його об'єм можна опосередковано охарактеризувати показником зміни маси матеріалу у процесі випробувань. Тобто, збільшення маси прямопропорційне величині об'єму проникнення середовища у матеріал покриття. На наш погляд, це є основною причиною стабільності захисних властивостей матеріалу в часі.

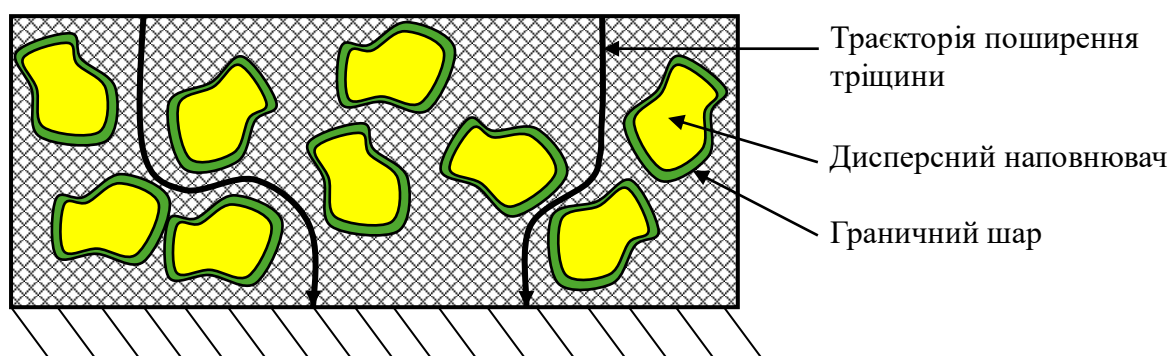
Відомо [126-129], що наповнення КМ дисперсними частками знижує їхню проникність. У математичних дифузійних розрахунках наповнений композит, як правило, моделюють у вигляді середовища з рівномірно розподіленими в його об'ємі частками наповнювача. Авторами [167] показано, що деякі ділянки агресивного середовища випереджають основну лінію дифузійного фронту. Вони вважають, що це зумовлено лише наявністю дефектів у структурі матеріалу. Проте спостерігали випадки значного випередження фронту тріщини, коли середовище просочується порівняно швидко через окремі

ділянки адгезиву. Такий характер дифузії пояснюють з позиції уявлень про підвищення локальних напруг внаслідок осмотичного тиску, який виникає під дією молекул зовнішнього середовища у покритті. Надалі це призводить до розширення тріщини, розтріскування та подальшого проникнення середовища у матеріал покриття аж до металевої основи. При цьому причина розтріскування пояснюється ефектом Ребіндера [60], про що описано вище. Час її поширення і подальшого розвитку прогнозують за допомогою методів статистичної теорії міцності.

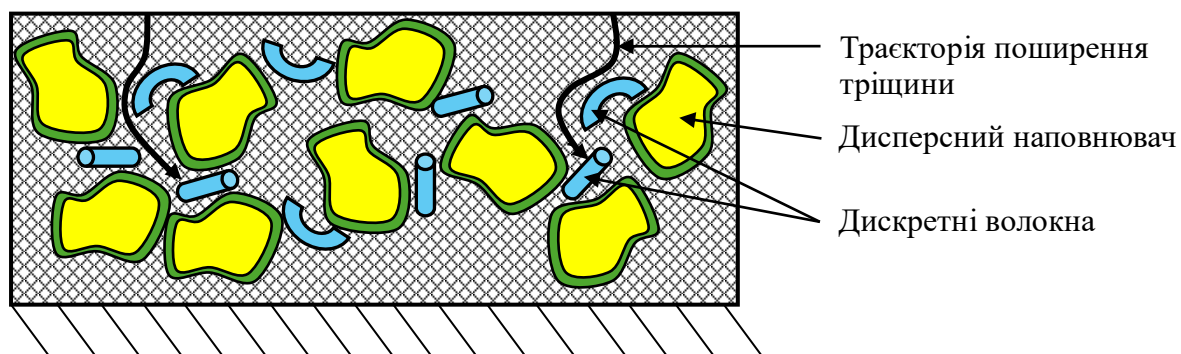
У розробленій нами моделі проникнення зовнішнього середовища у захисне покриття показано модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем (рис. 4.7, б) та модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем і дискретними волокнами БДВН (рис. 4.7, в). Зазначимо, що частки наповнювача розподілені в КМ досить нерівномірно. В об'ємі композиту утворюються каркасна структура часток (рис. 4.7, б) і фаза матриці. При цьому відмітимо, що наявність часток наповнювача, які і граничних шарів навколо них, збільшують траєкторії поширення тріщини внаслідок більшої міцності порівняно з міцністю полімеру в об'ємі. Сюди ж вносять також значний вклад окремі кластерні утворення часток, які формуються у матеріалі лише за оптимального вмісту (або наближеного до нього) дисперсної фази та дискретних волокон. Якщо розглядати щільність розташування часток наповнювача в довільній площині перерізу КМ, можна побачити, що області, де щільність частинок велика (кластерні утворення) чергуються з аналогічними областями, де наявні лише частки наповнювача. Отже, розподіл дисперсних часток наповнювача в цілому є нерівномірним. Можна зробити висновок, що рівномірність розподілу часток у об'ємі досить суттєво залежить від його кількості у композиції. У цьому випадку необхідно вибрати оптимальну або критичну кількість добавки, яка забезпечить максимальне змочування часток епоксидними олігомером, а також рівномірність його розподілу з можливістю утворення кластерних структур на макрорівні.



а)



б)



в)

Рис. 4.7. Модель проникнення зовнішнього середовища у захисне покриття:

а) вихідна або модифікована матриця;

б) модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем;

в) модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем і дискретними волокнами БДВН.

Апріорі можна стверджувати, що найбільше ефективно дифузійне проникнення середовища в КМ буде здійснено у областях полімеру, де немає наповнювача. На рис. 4.7, б показано можливі траєкторії поширення тріщин внаслідок дифузійного проникнення середовища. У таких ділянках активуються процеси набухання, що призводить до виникнення осмотичного тиску, який інтенсифікує процес розтріскування на мікро-, а потім на макрорівні. Проте навіть за наявності в структурі КМ областей, вільних від наповнювача, його проникність нижча від ненаповненої матриці. Це зумовлено тим, що окремі (випадково розподілені в об'ємі КМ) частки наповнювача, є перешкодою для проникнення середовища. Їх вплив також поширюється у об'єм полімеру за рахунок не лише граничних, але й віддалених шарів. Останнє особливо важливо, коли наповнювач є хімічно активним, як у нашому випадку, стосовно епоксидного олігомеру. Крім того, наявність дискретних волокон за незначного вмісту у композиції здійснює додатковий вплив на збільшення траєкторії поширення тріщин. Очевидно, що вони є додатковим бар'єром для дифузійного проникнення молекул у захисне покриття, як це показано на рис. 4.7, в.

Отже, можна констатувати, що розроблена модель пояснює результати дослідження хімічної стійкості розроблених матеріалів у агресивних середовищах. Показано, що механізм підвищення хімічної стійкості ґрунтується на збільшенні траєкторії поширення тріщин у об'ємі адгезиву внаслідок наявності дисперсного наповнювача і дискретних волокон за оптимального вмісту. Наявність граничних шарів навколо мікрвовключень, а також кластерні утворення, які формуються за оптимального вмісту добавок, додатково забезпечують підвищення антикорозійних характеристик розроблених матеріалів.

Полімерні композити є стійкими до дії агресивних середовищ. Вони широко використовуються як антикорозійні покриття і несучі елементи конструкцій, що експлуатуються в несприятливих умовах. Водночас, термін експлуатації епоксидних композитів обмежений і це викликає необхідність проведення досліджень у напрямку вивчення процесу розвитку їх деструкції в

умовах дії агресивних середовищ. Вище було описано, що довготривалий контакт із агресивним середовищем зумовлює руйнування хімічних зв'язків у матриці, а це супроводжується зменшенням показників міцності композиту. При цьому зниження міцності пропорційно проникності матеріалів.

Після проведення дослідження проникності матриці та розроблених КМ у різних агресивних середовищах було поставлено завдання вивчення динаміки їх міцності у тих же умовах випробувань. З огляду умов експлуатації засобів водного транспорту актуальним є проведення випробувань щодо впливу на показники міцності матеріалів у часі таких агресивних середовищ як морська вода і нафта. Значимо, що за результатами випробувань проникності дослідження динаміки міцності впродовж часу 90 діб проводили для двох найкращих (серед спектру усіх досліджуваних) матеріалів: МЕК 3 і МЕК 4. Критеріями міцності вибрано модуль пружності, руйнівні напруження та ударну в'язкість композитів.

Експериментально встановлено (рис. 4.8), що модуль пружності для композиту МЕК 4 становить 3,5 ГПа. Доведено, що середовище нафти є агресивнішим щодо втрати показника модуля пружності порівняно з морською водою. Упродовж експозиції зразків МЕК 4 у середовищі морської води впродовж 90 діб їх модуль пружності зменшується до 3,09 ГПа, тоді як після витримки у нафті даний показник становить 3,05 ГПа. Аналогічні результати отримано при випробуванні композитів МЕК 3. Після експозиції у морській воді модуль пружності зменшується від 3,3 ГПа до 2,98 ГПа, а у середовищі нафти – до 2,92 ГПа. Крім того, слід відмітити динаміку зменшення показників E . Для усіх зразків встановлено інтенсивне зменшення модуля пружності у перші 15...20 діб експозиції у агресивних середовищах. За цей період випробувань показники модуля пружності інтенсивно зменшуються на 8...10 %. Це, як було описано вище зумовлено проникністю середовища у об'єм композитів, що спричинює його набухання. Також це зумовлює створення напруг у структурній сітці полімеру, що передбачає їх часткове руйнування. Як наслідок модуль пружності інтенсивно знижується. Слід відзначити, що після

30-ти діб експозиції зразків у обох агресивних середовищах модуль пружності практично не змінюється. Тобто, у гетерогенних системах ступінь набухання не зростає, а когезійні характеристики набувають свого адитивного значення.

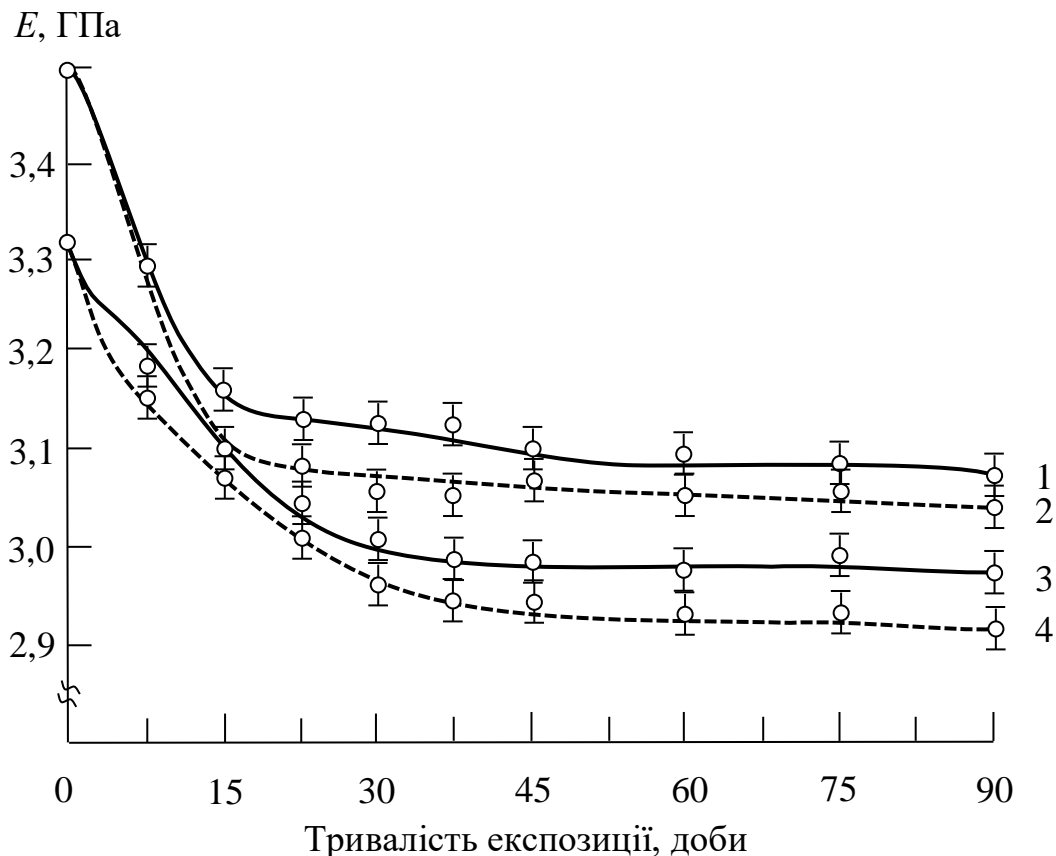


Рис. 4.8. Динаміка модуля пружності (E) композитів від часу їх витримки у морській воді (1, 3) та нафті (2, 4):

1, 2 – матеріал МЕК 4;

3, 4 – матеріал МЕК 3.

Аналогічні результати отримали при аналізі динаміки руйнівних напружень і ударної в'язкості після експозиції зразків у вибраних агресивних середовищах. Показано (рис. 4.9), що руйнівні напруження після витримки у середовищах нафти і морської води зразка МЕК 4 зменшуються від 94,1 МПа до 77,6...81,8 МПа, а зразка МЕК 3 від 90,2 МПа до 70,9...74,3 МПа. Також встановлено (рис. 4.10), що ударна в'язкість після витримки у середовищах нафти і морської води зразка МЕК 4 зменшується від 16,2 кДж/м² до

13,6...14,2 кДж/м², а зразка МЕК 3 від 14,8 кДж/м² до 11,4...12,5 кДж/м². Тобто, в загальному можна констатувати, що когезійні властивості розроблених матеріалів після їх експозиції в агресивних середовищах є стабільними і композити доцільно застосовувати для підвищення антикорозійних властивостей засобів водного транспорту.

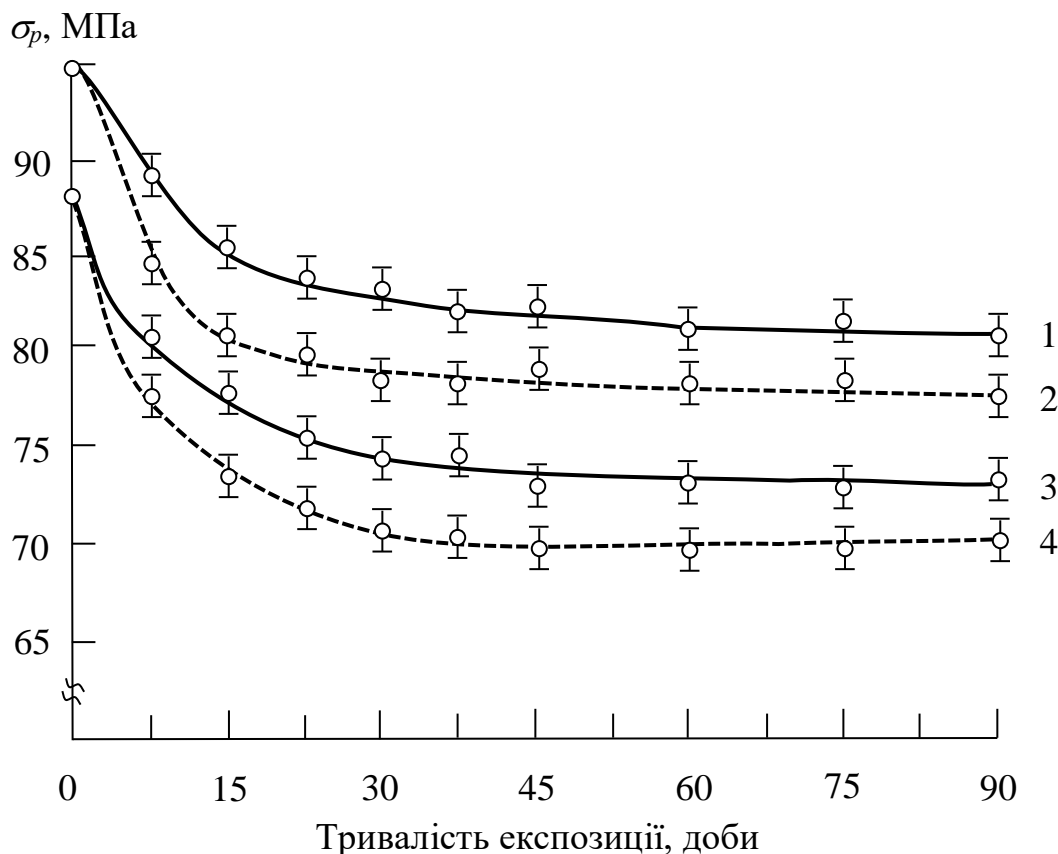


Рис. 4.9. Динаміка руйнівних напружень (σ_p) композитів від часу їх витримки у морській воді (1, 3) та нафті (2, 4):

1, 2 – матеріал МЕК 4;

3, 4 – матеріал МЕК 3.

Авторами [167] доведено, що за характером дії добавки поділяються на два великі класи. До першого з них відносяться речовини, що заповнюють порожнечі та пори композиту і перешкоджають дифузійному проникненню середовища, а також мають відштовхуючу дію до неї. У нашому випадку мікродисперсні добавки, як і дискретні волокна, відзначаються гідрофобними властивостями, що підвищує хімічну стійкість КМ. Використаний у роботі

дисперсний неорганічний наповнювач САМШ та волокна БДВН внаслідок високої адсорбційної активності здатні утворювати та утримувати на поверхні окремих часток чи волокон асоціати молекул зовнішнього середовища. У результаті агресивне середовище виділяється у самостійну фазу композиту у вигляді мікроскопічних локалізованих включень, розподілених у об'ємі полімеру. Також не виключено, що уведені у епоксидний олігомер добавки виконують функцію стабілізаторів деструкції. Тобто, можлива хімічна взаємодія активних центрів на поверхні мікродисперсного наповнювача та дискретних волокон із молекулами середовища. У результаті такої взаємодії утворені продукти реакції відзначаються інертністю до полімеру. У іншому випадку їх агресивність, порівняно з молекулами зовнішнього середовища є нетакою значною. Саме таким механізмом, на наш погляд, можна пояснити відсутність набухання і, як наслідок, погіршення когезійних властивостей розроблених матеріалів після їх експозиції у період після 30 діб випробувань. У цей термін (30...90 діб) когезійні властивості (модуль пружності, руйнівні напруження, ударна в'язкість) композитів практично не змінюються.

Крім того, композити відзначаються високим дифузійним опором, що є причиною бар'єрного стримування поширення середовища в масив полімеру. У цьому аспекті особливу увагу заслуговує явище зміцнення композитів в агресивному середовищі в початковий період експозиції (20...30 діб). Авторами [167] обґрунтовано, що подібне явище спостерігається тільки у випадку обмеженого поглинання для КМ, які хімічно не взаємодіють із зовнішнім середовищем. У такому випадку ефект зміцнення безпосередньо пов'язаний з тимчасовим заліковуванням середовищем внутрішніх дефектів. Одночасно в поверхневому шарі покриття (який контактує із зовнішнім середовищем) відбувається хімічно активований процес розриву зв'язків у перенапружених ділянках. Наслідком цього є релаксація внутрішніх напруг, які виникають під впливом осмотичного тиску, та їх рівномірний перерозподіл у об'ємі полімерного композиту.

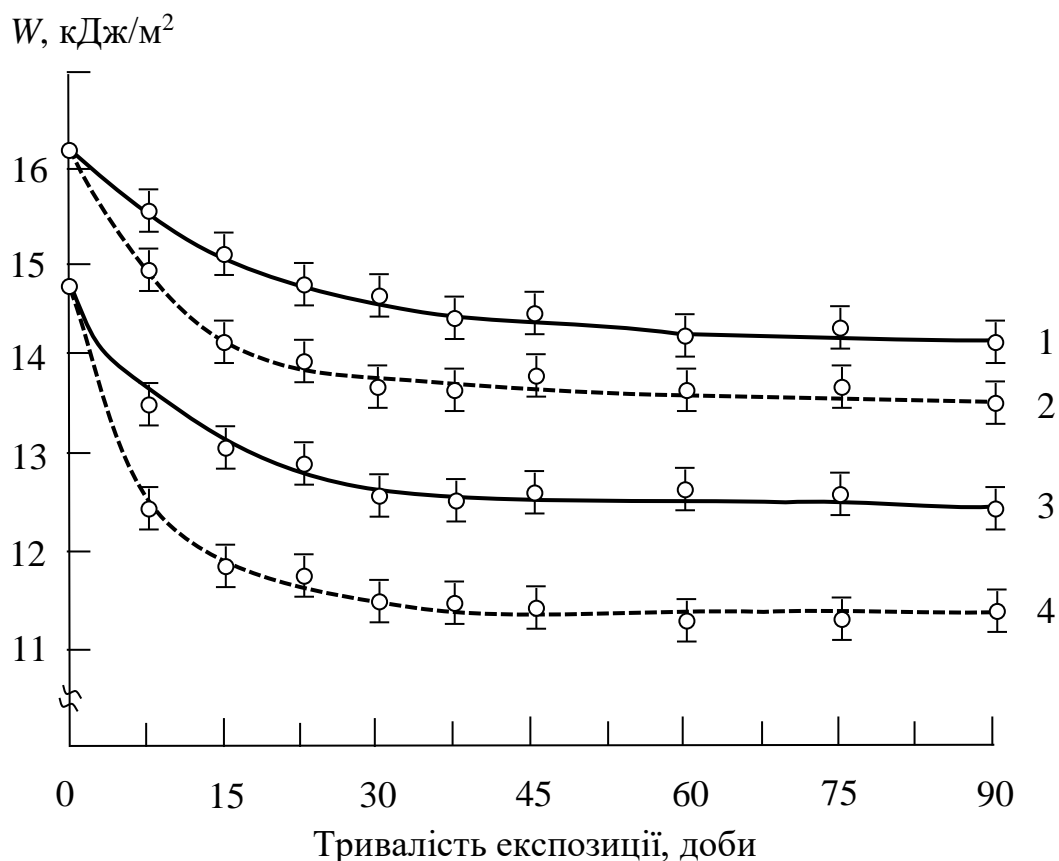


Рис. 4.10. Динаміка ударної в'язкості (W) композитів від часу їх витримки у морській воді (1, 3) та нафті (2, 4):

1, 2 – матеріал МЕК 4;

3, 4 – матеріал МЕК 3.

Відзначимо, що наведений вище механізм зміцнення також зумовлений значною мірою підвищенням загальної поверхневої енергії внаслідок наявності у композиті локалізованих включень середовища. При цьому останні з часом збільшують розміри і надалі можуть утворювати кластери. Розмір таких кластерів у свою чергу залежить від ступеня наповнення полімеру добавками, а межа їх розвитку та поширення визначає хімічну стабільність матеріалів у часі.

Окремо слід врахувати наступне. Вище стверджували, що мікрівключення середовища утворюються виключно в результаті розриву структурних зв'язків тривимірної сітки КМ. Насправді через гнучкість макромолекул полімерної матриці достатньо велика кількість хімічних зв'язків

лише деформуються, не зазнаючи руйнування. Крім того, внаслідок енергетичної вигідності та стеричних ефектів мікровключення частіше утворюються у вільному міжмолекулярному просторі у полімері.

На основі наведеного вище можна стверджувати, що у роботі обґрунтовано явище зміцнення композитів в агресивному середовищі в початковий період експозиції (20...30 діб) та запропоновано модель проникнення зовнішнього середовища у захисне покриття. На основі результатів проведених випробувань розроблено модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем САМШ і дискретними волокнами БДВН, який відзначається підвищеною хімічною стійкістю і стабільністю когезійних характеристик у середовищах морської води та нафти. Даний матеріал доцільно використовувати для захисту засобів водного транспорту, що експлуатують у даних середовищах.

4.3. Дослідження грибостійкості та фунгіцидності композитів

Стандарт ISO 846:2019 пропонує різні варіанти оцінювання поширення грибків і бактерій як незалежно, так і в комбінації. Нами вибрано такі методи випробувань:

- метод А: тест на ріст грибків;
- метод Б: визначення фунгістатичного ефекту.

Метод А – Тест на ріст грибків.

Оброблені зразки пластику піддають впливу змішаної суспензії спор грибів, що містить достатню кількість живильного середовища (без вуглецю). Гриби можуть використовувати полімер як живильну основу. У випадку, коли на досліджуваному зразку ростуть грибки, можна констатувати: з одного боку, полімер має низьку стійкість до грибків, а з іншого боку, передбачається, що грибки атакують досліджуваний зразок.

Після витримки впродовж наперед заданого часу встановлюють наступне: оброблений зразок не містить жодних поживних компонентів або грибок росте на матеріалі та викликає деяке погіршення властивостей.

Наприкінці експерименту (п. 2.2.5) зразки для випробувань оцінювали шляхом візуального огляду до та після очищення та визначали зміну маси або інших фізичних властивостей.

Якщо зразки не містять поживних компонентів, гриби не можуть утворити міцелій і не відбувається руйнування полімеру.

Оцінювальний тест:

Оцінка мікробного росту на поверхні зразків візуальна. Шкала оцінок варіюється від 0 (немає зростання) до 5 (суттєве зростання):

0 – не спостерігали (під мікроскопом) росту цвілевих грибів, тобто зразок демонструє відмінну стійкість до росту грибів;

1 – спостерігали (під мікроскопом) пророслі спори та присутність незначно розвинених міцел;

2 – спостерігали (під мікроскопом) розгалужені міцели;

3 – спостерігали (неозброєним оком) ледь помітний ріст грибів, при цьому їх добре видно під мікроскопом;

4 – спостерігали (неозброєним оком) присутність грибів, які виявлено на поверхні зразка площею до 25 %;

5 – спостерігали (неозброєним оком) присутність грибів, які виявлено на поверхні зразка площею понад 25 %.

Коли у результаті дослідження згідно оцінювального тесту отримано від 0 до 2 балів, тоді матеріал вважають стійким до грибів. За умови його оцінювання 0 або 1 балом стверджують про фунгіцидні властивості досліджуваного матеріалу.

Входячи з результатів випробувань корозійної стійкості матеріалів, описаних у п. 4.2, для дослідження грибостійкості вибрано матеріали наступного складу:

- вихідна епоксиматриця (епоксидна смола ЕД-20 : твердник (ПЕПА) – 100 : 10);
- МЕК 1 (епоксисмола : модифікатор ДАК : твердник – 100 : 1,5 : 10);
- МЕК 2 (епоксисмола : дисперсний наповнювач : твердник – 100 : 2 : 10);

- МЕК 3 (епоксисмола : модифікатор ДАК : дисперсний наповнювач : твердник – 100 : 1,5 : 2 : 10);

- МЕК 4 (епоксисмола : модифікатор ДАК : дисперсний наповнювач : наповнювач БДВН : твердник – 100 : 1,5 : 2 : 0,02 : 10).

Результати дослідження грибостійкості розроблених епоксикомпозитів за методом А наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Результати оцінювання динаміки розвитку грибків на поверхні
розроблених полімерних композитів

Матеріал	Оцінка за шкалою згідно методу А	Результати оцінювального тесту
Вихідна епоксиматриця	3	Нестійкий до грибів
МЕК 1	3	Нестійкий до грибів
МЕК 2	2	Стійкий до грибів
МЕК 3	1	Фунгіцидні властивості
МЕК 4	0	Фунгіцидні властивості

Можна стверджувати, що матеріали на основі вихідної епоксиматриці та модифікованого полімеру, які отримали оцінку 3, містять достатню кількість живильних речовин, що сприяє розвитку грибків. Спостерігали незначний ріст грибків. Відповідно результатом оцінювання є – нестійкі до грибів.

Матеріал, що містить дисперсний наповнювач (МЕК 2), також містить живильні речовини. Проте їх кількість незначна, а грибки виявлено лише при багатократному збільшенні й не у значній кількості. Можна стверджувати про стійкість до грибків такого матеріалу.

Композити, що містять у комплексі модифікатор і наповнювач (МЕК 3), а також додатково дискретні волокна (МЕК 4) отримали оцінку 1 та 0 відповідно. Можна констатувати, що дані композити не є живильними речовинами для грибків. Вони є нейтральними до грибів, хоча у деяких місцях спостерігали

порослі спори (МЕК 3), або фунгістатичними (МЕК 4). В цілому такі композити характеризуються фунгіцидними властивостями. Їх можна рекомендувати для захисту деталей і виробів, які застосовують у біологічно активних агресивних середовищах.

Метод В – Визначення фунгістатичних ефектів.

Оброблені зразки піддають впливу змішаної суспензії спор грибів, що містить живильне середовище (з джерелом вуглецю). Навіть якщо полімер не містить поживних речовин, гриби можуть рости на зразках, а продукти їх метаболізму можуть атакувати матеріал метаболізації поживно-агаризованого середовища.

Попередньо поверхню зразків заражали водною суспензією тест-грибів (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma virens*, *Raecilomyces varioti*) шляхом рівномірного її нанесення за допомогою пульверизатора. Після цього їх поміщали в чашки Петрі з живильним середовищем (морська вода) і витримували впродовж 3-х місяців. Будь-яке пригнічення росту як на полімерному композиті, так і в поживно-агаризованому середовищі (область пригнічення) свідчить про їх фунгістатичну активність (загибель грибка) або наявність фунгіцидного ефекту (припиняється ріст грибка та розмноження).

Аналіз виду грибків, що утворились на поверхні зразків, дозволив констатувати наступне. Зразок з вихідної епоксиматриці характеризується широким спектром грибків, що розмножились у об'ємі та на поверхні полімеру. Зокрема, ідентифіковано наявність усіх видів тестованих грибків: *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma virens*, *Raecilomyces varioti*. У зразку з модифікатором (МЕК 1) аналогічно присутні усі зазначені вище види грибів, окрім *Chaetomium globosum*. У матеріалі МЕК 2 присутні грибки виду *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum* і *Trichoderma virens*.

Слід виокремити зразки МЕК 3 і МЕК 4. Зокрема, для зразка МЕК 3 характерна наявність грибків *Trichoderma virens* і *Raecilomyces varioti*, а для МЕК 4 лише *Trichoderma virens*. Причому їх концентрація не є достатньо високою. Можна стверджувати, що матеріал МЕК 3, завдяки наявності модифікатора і дисперсного наповнювача, характеризується фунгіцидним ефектом. Тобто, дані інгредієнти попереджують ріст та розмноження майже усіх тестованих грибків. Навпаки, матеріал МЕК 4 додатково містить дискретні волокна, що спричиняє фунгістатичний ефект. Така фунгістатична активність виявляється у загибелі грибків, що підтверджено експериментально двома методами.

Отже, на основі проведених експериментів отримано інформацію щодо біологічної стійкості розроблених матеріалів до загальновідомих грибків. Отримані результати дозволяють прогнозувати поведінку матеріалів під час перебігу процесів хімічної і біологічної корозії. Виявлено спектр продуктів метаболізму після експозиції зразків у агресивних середовищах, що дозволило встановити ступінь їх грибовіткості. Доведено, що матеріал МЕК 4, який містить епоксисмолу, модифікатор ДАК, дисперсний наповнювач і наповнювач БДВН, є фунгістатичним. Також він характеризується фунгіцидними властивостями. Такий композит можна рекомендувати для захисту деталей і виробів, які застосовують у біологічно активних агресивних середовищах.

4.4. Технологічні основи формування і результати впровадження розробленого захисного покриття

На основі проведених у роботі в комплексі експериментальних випробувань механічних і адгезійних властивостей, корозійної тривкості і грибовіткості розроблено модифікований епоксидний екологічно чистий композит для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту.

Основне призначення – підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування

антикорозійного екологічно чистого композиту. Розроблений матеріал можна використовувати у вигляді залитого у форму об'єкту (корпус механізму, підшипник, фундаментна підкладка), захисного антикорозійного покриття або спеціального клею з підвищеними характеристиками.

Склад модифікованого антикорозійного екологічно чистого композиту, мас. %:

- епоксидна діанова смола ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор <i>d</i> -аскорбінова кислота	1,5...2,5
- наповнювачі:	
- синтезована алюмінієво-мідна шихта (Al (81 %) + Cu (9 %) + CuAl ₂ (6 %) + Al ₄ C ₃ (4 %))	
($d_{сер} = 13 \pm 1$ мкм)	2...3
- багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач (поліестер (52 %), віскоза (40 %), еластан (8 %)) ($l = 0,8...1,2$ мм, $d = 22...26$ мкм)	0,02...0,03

Технологія формування матеріалу для заливки (у випадку формування тривимірних об'єктів) або захисного покриття.

Перед формуванням композиції з незалежних інгредієнтів слід провести підготовчі роботи, позаяк після суміщення компонентів період желатинізації отриманої суміші становить 40...60 хв. На попередньому етапі проводять просіювання дисперсного порошку до необхідного розміру і подрібнення волокон з відходів на дробильній машині (рис. 4.11). Змішують компоненти впродовж часу 4...6 хв вручну за допомогою дреля з використанням спеціальної мішалки зі швидкістю обертання ротора – 600...800 хв⁻¹. Крім того, у окремих випадках, за можливості, проводять гідродинамічне суміщення інгредієнтів за температури 25...30 °С впродовж часу $10 \pm 0,1$ хв, після чого проводять ультразвукове оброблення (УЗО) композицій впродовж $1,5 \pm 0,1$ хв. Після

охолодження суміші до кімнатної температури (впродовж 60 ± 5 хв) вводять твердник і перемішують композицію впродовж $5 \pm 0,1$ хв.

Під час тривалого складування рідких композицій наповнювачі мають тенденцію до осідання, особливо при підвищених температурах. Тому рекомендують попередньо перемішувати суміші (смола + модифікатор + наповнювачі), що знаходяться в контейнерах, перед суміщенням з твердником. Після введення твердника із наступним його перемішуванням з композицією, рекомендують перед заливкою (у випадку формування тривимірних об'єктів) чи нанесенням (у випадку формування захисних покриттів) витримувати суміші впродовж часу 5...10 хв, залежно від температури навколишнього середовища, для видалення з них повітря.

Форму слід заливати повільно і безперервним литтям, щоб надати можливість видалення з композицій залишків повітря і уникнути «захоплення» нових повітряних включень. Заливку слід проводити безперервно до остаточного заповнення форми, після чого матеріал витримують за кімнатної температури (295 ± 2 К) впродовж часу $12,0 \pm 0,1$ год. Наступним етапом є нагрівання композиції до температури 393 ± 2 К, витримка за даної температури впродовж часу $2,0 \pm 0,05$ год, охолодження до температури 293 ± 2 К. На рис. 4.11 показано технологічну схему формування і полімеризації заливки у формі чи незалежно захисного покриття. Зазначимо, що залитий об'єкт чи покриття можна полімеризувати за кімнатної температури. У такому випадку час повного затверджування становить 72 ± 1 год.

Термін експлуатації розробленого антикорозійного екологічно чистого композиту залежно від умов роботи устаткування та об'єкту впровадження становить 6...8 років. Зазначимо, що розроблений матеріал функціонального призначення відзначається підвищеними показниками адгезійних, механічних теплофізичних і антикорозійних характеристик порівняно з відомими світовими аналогами. Це доведено нами експериментально і підтверджено результатами порівняльних випробувань, наведених у табл. 4.5.

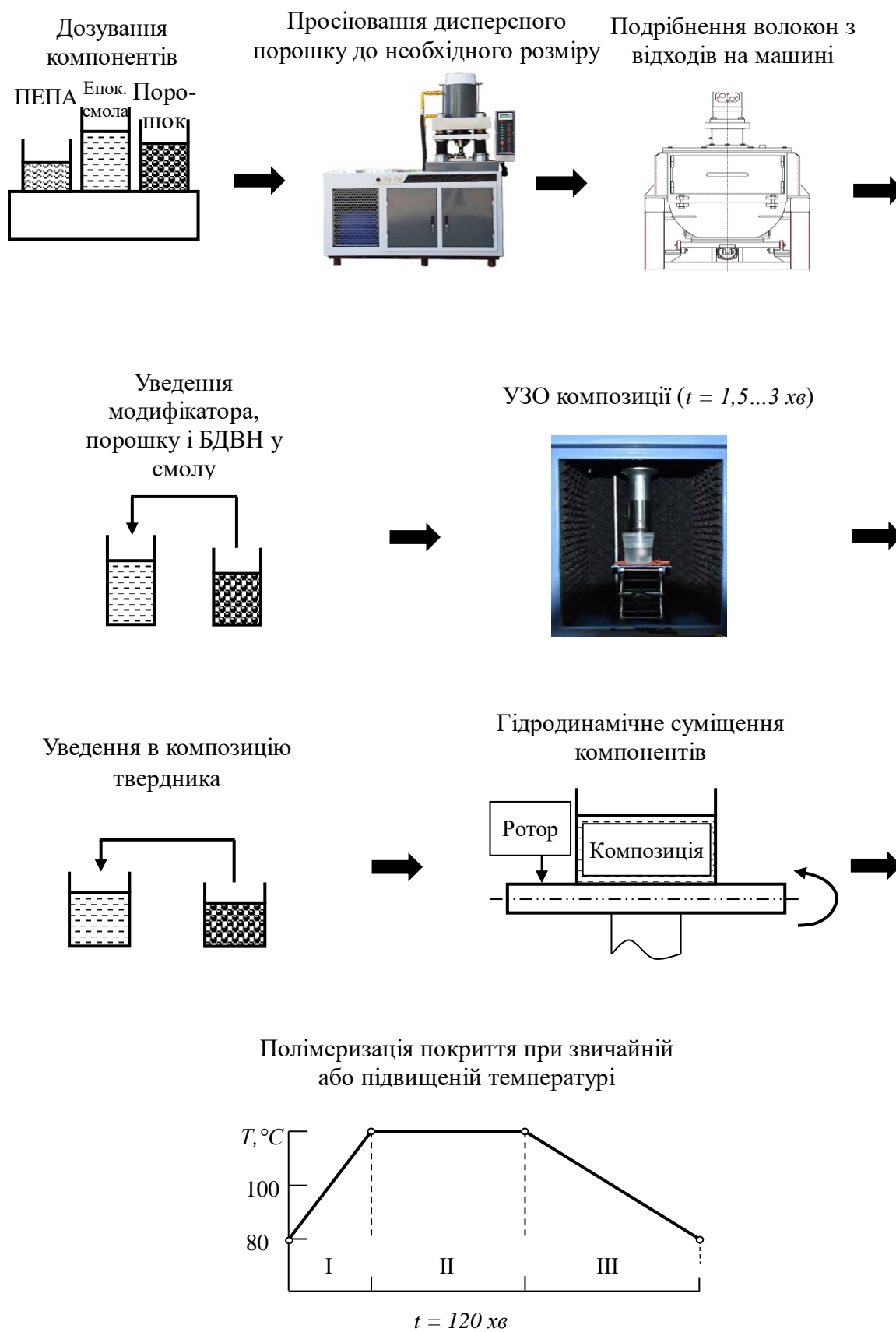


Рис. 4.11. Технологічна схема формування і полімеризації покриття

Таблиця 4.5

Порівняльні показники властивостей розробленого модифікованого композиту і відомих світових аналогів

Властивість	МЕК	КМ 1 [147]	КМ 2 [147]
Адгезійна міцність, МПа	43,1	33,2	30,0
Руйнівні напруження, МПа	92,2	64,8	58,4
Ударна в'язкість, кДж/м ²	15,3	7,4	6,8
Теплостійкість, К	361	347	350
Хімічна стійкість – зменшення маси зразків після експозиції (90 діб) у розчинах кислот (HCl (12%), H ₂ SO ₄ (12%)), %	0,1	0,3	0,4

Примітка. МЕК – розроблений модифікований епоксидний екологічно чистий композит;

КМ 1 [147] – епоксикомпозит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія);

КМ 2 [147] – епоксикомпозит Intershiel 300 (International, Велика Британія).

Область застосування полімерних матеріалів і захисних покриттів: транспорт, морські порти, судно- та автомобілебудування, авіаційна, газотранспортна, нафтопереробна, хімічна промисловість, будівельні матеріали, військова техніка.

Перспективні напрямки впровадження захисного покриття у водному транспорті та різних галузях промисловості з метою захисту від корозії устаткування:

1. Захисне покриття корпусів морських суден будь-якої водотоннажності.
2. Захисне покриття надводних і підводних морських безекіпажних апаратів (дронів).
3. Вітрова енергетика. Захист корпусів і лопатей вітряків.
4. Корпус або частина корпусу автомобілів. Можна застосувати матеріал як антикорозійне захисне покриття або у вигляді спеціального клею.

5. Захист стійких до тиску контейнерів.

6. Будь-які інші об'єкти промисловості, які експлуатують на повітрі або у агресивних середовищах: морська вода, бензин, нафта, луги, розчини кислот.

Переваги розробленого матеріалу порівняно з традиційними:

- висока корозійна стійкість у різних агресивних середовищах;
- висока адгезійна й когезійна міцність;
- підвищена ударостійкість;
- температура експлуатації: від -30°C до 180...200 °C;
- економічність (невелика вартість за рахунок застосування дешевих інгредієнтів);
- екологічно чистий у твердому стані;
- характеризується фунгіцидними властивостями.

Водночас слід виокремити наступні переваги для промисловців України:

1. Перевагою розробки над закордонними та вітчизняними аналогами є прийняття до уваги основних факторів агресивних середовищ, де експлуатується технологічне обладнання (особливо водного транспорту), та новітня технологія формування матеріалу, який у комплексі має високі показники експлуатаційних характеристик при роботі устаткування за звичайних й підвищених температур. Технологічний процес формування полімерних композитів відповідає сучасному рівню подібних технологій, що розробляються науково-дослідними інститутами США, Великої Британії, Прибалтики, Німеччини, Китаю та Японії.

2. Усі інгредієнти для модифікованого епоксикомпозиту й захисного покриття на його основі (епоксидна смола, твердник, модифікатор, тканини, наповнювачі) є у наявності в Україні та випускаються великотоннажно. Окрім того, нами розроблено новітню технологію (на рівні світових аналогів) формування композиту антикорозійного призначення.

На основі зазначеного вище можна констатувати про доцільність й необхідність застосування розробленого антикорозійного екологічно чистого композиту для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту, а також устаткування інших галузей промисловості. Це дозволить вирішити науково-технічну проблему у сфері транспортних технологій – підвищення надійності функціонування устаткування, експлуатації та ремонту морського транспорту, що є ключовою науковою проблемою світового рівня у тому числі й важливим питанням обороноздатності України.

Ефективність використання антикорозійного екологічно чистого композиту підтверджено актом впровадження (додаток А). Експертною комісією Академії наук суднобудування України констатовано, що розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення і може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами. Реалізація технології формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази.

Також матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальному процесі (додаток А).

4.5. Висновки

4.5.1. Доведено, що найвищою твердістю та залишковими напруженнями відзначаються матеріали, які містять дискретні волокна на основі поліестеру, віскози та еластану у кількості 0,02-0,03 мас.% у перерахунку на 100 мас.% епоксиматриці. Формування таких матеріалів забезпечує, порівняно з матрицею, підвищення твердості композитів від 34 МПа до 57...59 МПа (у 1,7 разів), а залишкових напружень від 1,40 МПа до 1,65...1,67 МПа (у 1,2 разів).

Обґрунтовано механізм покращення досліджуваних властивостей розроблених матеріалів, який полягає у активації взаємодії епоксидних і ОН-груп зв'язувача з С–О–С зв'язками у структурі еластану. Додатково передбачали взаємодію атомів Na^+ і S^- , що містяться у віскозі, та гідроксильних груп еластану з макроланцюгами епоксидолігомеру. Це сприяє утворенню додаткових хімічних зв'язків у просторовій сітці полімеру, що поліпшує механічні властивості композитів.

4.5.2. Встановлено, що мінімальними значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення характеризується композит з багатофункціональним дискретним волокнистим наповнювачем за вмісту 0,04 мас.%. У області зміни температури 300...420 К ТКЛР такого матеріалу є найнижчим серед усіх досліджених композитів і становить $7,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Додатково встановлено, що порівняно з початковою областю вимірювань (300...420 К) у даному діапазоні температур ТКЛР даного композиту збільшується у 1,6 разів.

4.5.3. Методом електронного парамагнітного резонансу встановлено, що матеріали із вмістом дискретних волокон 0,03 та 0,04 мас.% відзначаються мінімальною кількістю (серед усіх досліджуваних композитів) парамагнітних центрів $((1,08...1,10) \times 10^{21})$. Водночас дані композити мають найбільшу твердість і найменший показник ТКЛР, що є свідченням необхідності їх застосування з метою отримання композитів, призначених для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту.

4.5.4. Запропоновано моделі поетапного утворення сіткової структури при полімеризації епоксидних композитів. Обґрунтовано, що гетерогенна структура композиту містить наповнювач, полімер та граничні шари зі зміненою структурою полімеру навколо дискретних волокон. У межах поліструктурної теорії доведено, що в гетерогенній структурі композитів слід виокремлювати структурні рівні у вигляді мікро-, мезо- та макроструктури матеріалу. У цьому контексті моделі враховують утворення надмолекулярних структур (сиботаксисів) у граничних шарах полімеру навколо дискретних волокон. Показано, що максимальним ступенем зшивання відзначається

полімер саме у граничних шарах за рахунок кластероутворення впорядкованих сиботаксисів значного об'єму. Доведено, що такі мезоструктури утворюються лише за умови введення дискретних волокон при оптимальній кількості і є причиною максимального підвищення показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей розроблених композитів.

4.5.5. Розроблено модифікований епоксидний композит для захисних антикорозійних покриттів засобів водного транспорту, який містить епоксидну смолу (100 мас.%), модифікатор *d*-аскорбінову кислоту (1,5 мас.%), дисперсний наповнювач синтезовану алюмінієво-мідну шихту (2 мас.%), багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач (0,02 мас.%) і твердник ПЕПА (10 мас.%). За результатами дослідження хімічної стійкості композитів після їх експозиції у агресивних середовищах впродовж 90 діб встановили, що зразки з розробленого композиту є достатньо хімічно стійкими у середовищах нафти, морської води, ацетону і розчину NaOH (45%). Для них спостерігали зміну маси у межах 0,4...0,8%, що у 2,8...4,5 разів перевищує показники епоксиматриці. Аналогічно у середовищах соляної і сірчаної кислот для даних зразків спостерігали деструкцію, про що свідчить зменшення їхньої маси на 0,1%. Однак, показники зменшення є у 3 рази меншими за аналогічні значення, які характерні для епоксиматриці.

4.5.6. Розроблено модель проникнення агресивного середовища у захисне покриття на прикладі модифікованого епоксикомпозиту з дисперсним наповнювачем і дискретними волокнами. Модель пояснює результати дослідження хімічної стійкості розроблених матеріалів у агресивних середовищах. Показано, що механізм підвищення хімічної стійкості ґрунтується на збільшенні траєкторії поширення тріщин у об'ємі адгезиву внаслідок наявності дисперсного наповнювача і дискретних волокон за оптимального вмісту. Також наявність граничних шарів навколо мікрровключень, а також кластерні утворення, які формуються за оптимального вмісту добавок, додатково забезпечують підвищення антикорозійних характеристик розроблених матеріалів. Крім того, описано режим обмеженого

набухання, характерний для розробленого композиту. Такий режим відзначається проникненням агресивного середовища на певну глибину адгезиву та тимчасовою стабілізацією даного процесу.

4.5.7. Досліджено динаміку міцності епоксикомпозитів у морській воді і нафті впродовж 90 діб за критеріями модуля пружності, руйнівних напружень та ударної в'язкості. Встановлено, що середовище нафти є агресивнішим щодо втрати показника модуля пружності порівняно з морською водою. Упродовж експозиції розробленого композиту з дисперсними частками і дискретними волокнами у середовищі морської води його модуль пружності зменшується до 3,09 ГПа, тоді як після витримки у нафті даний показник становить 3,05 ГПа.

Крім того, слід відмітити динаміку зменшення показників E . Для усіх зразків встановлено інтенсивне зменшення модуля пружності у перші 15...20 діб експозиції у агресивних середовищах. За цей період випробувань показники модуля пружності інтенсивно зменшуються на 8...10 %. Це зумовлено проникністю середовища у об'єм композитів, що спричинює його набухання. Також це зумовлює створення напруг у структурній сітці полімеру, що передбачає її часткове руйнування. Як наслідок модуль пружності інтенсивно знижується. Слід відзначити, що після 30-ти діб експозиції зразків у обох агресивних середовищах модуль пружності практично не змінюється. Тобто, у гетерогенних системах ступінь набухання не зростає, а когезійні характеристики набувають свого адитивного значення.

4.5.8. Аналогічні результати отримали при аналізі динаміки руйнівних напружень і ударної в'язкості після експозиції зразків у вибраних агресивних середовищах. Показано, що руйнівні напруження після витримки у середовищах нафти і морської води розробленого композиту зменшуються від 94,1 МПа до 77,6...81,8 МПа. Також встановлено, що його ударна в'язкість після витримки у середовищах нафти і морської води зменшується від 16,2 кДж/м² до 13,6...14,2 кДж/м². Тобто, в загальному можна констатувати, що когезійні властивості розробленого матеріалу після його експозиції в

агресивних середовищах є стабільними і композит доцільно застосовувати для підвищення антикорозійних властивостей засобів водного транспорту.

4.5.9. Обґрунтовано явище зміцнення композитів в агресивному середовищі в початковий період експозиції (20...30 діб). Композити відзначаються високим дифузійним опором, що є причиною бар'єрного стримування поширення середовища в масив полімеру. Механізм зміцнення композитів зумовлений підвищенням загальної поверхневої енергії внаслідок наявності у композиті локалізованих включень середовища. При цьому останні з часом збільшують розміри і надалі можуть утворювати кластери. Розмір таких кластерів у свою чергу залежить від ступеня наповнення полімеру добавками, а межа їх розвитку та поширення визначає хімічну стабільність матеріалів у часі.

4.5.10. На основі результатів проведених випробувань розроблено модифікований епоксикомпозит з дисперсним наповнювачем САМШ і дискретними волокнами БДВН, який відзначається підвищеною хімічною стійкістю і стабільністю когезійних характеристик у середовищах морської води та нафти. Даний матеріал доцільно використовувати для захисту засобів водного транспорту, що експлуатують у даних середовищах.

4.5.11. Отримано інформацію щодо біологічної стійкості розроблених матеріалів до загальновідомих грибків. Виявлено спектр продуктів метаболізму після експозиції зразків у агресивних середовищах, що дозволило встановити ступінь їх грибостійкості. Доведено, що матеріал МЕК 4, який містить епоксисмолу, модифікатор ДАК, дисперсний наповнювач і наповнювач БДВН, є фунгістатичним. Також він характеризується фунгіцидними властивостями. Такий композит можна рекомендувати для захисту деталей і виробів, які застосовують у біологічно активних агресивних середовищах.

4.5.12. Ефективність використання антикорозійного екологічно чистого композиту підтверджено актом впровадження, а експертною комісією Академії наук суднобудування України констатовано, що розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих

композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення і може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами. Реалізація технології формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну задачу у сфері транспортних технологій – підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійного екологічно чистого композиту. Вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей прогнозованого впливу фізично активних інгредієнтів на явища міжфазової взаємодії при формуванні модифікованого антикорозійного композиту задля підвищення надійності функціонування устаткування, експлуатації та ремонту морського транспорту, що є ключовою науковою проблемою світового рівня у тому числі й важливим питанням обороноздатності України.

У роботі отримано такі наукові результати:

1. Доведено, що при формуванні антикорозійних композитів для водного транспорту у вигляді зв'язувача необхідно використовувати наступний компаунд: епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.%), твердник поліетиленполіамін (10 мас.%), модифікатор *d*-аскорбінова кислота (1...1,5 мас.%). Встановлено, що показники властивостей для такого композиту, порівняно з епоксиматрицею, зростають від 24,8 МПа до 33,1 МПа (адгезійна міцність), від 2,8 до 3,5 ГПа (модуль пружності), від 48,0 до 59,4 МПа (руйнівні напруження), від 7,4 до 8,6 кДж/м² (ударна в'язкість) та від 341 до 354 К (теплостійкість), а ТКЛР у діапазоні температур (300...470 К), порівняно з матрицею, зменшується у 1,8 разів. Отримані результати можна пояснити, виходячи із закономірностей формування мікро- і наноструктури модифікованої матриці. Обґрунтовано, що присутність модифікатора за оптимальної концентрації сприяє утворенню додаткових поперечних зв'язків у сітковій структурі матриці. Водночас слід врахувати додаткове утворення фізичних зв'язків у модифікованій матриці за рахунок впливу йонних та вандер-ваальсових сил. У кінцевому випадку це приводить до збільшення швидкості полімеризації компаунду і поліпшенню властивостей модифікованого матеріалу.

2. Методом ІЧ-спектроскопії обґрунтовано механізм взаємодії модифікатора *d*-аскорбінової кислоти й епоксидного олігомеру при структуроутворенні компаунду, зміст якого полягає у наступному. Вплив модифікатора на структуру і властивості сіткового полімеру, який формується у компаунді, проявляється як у кінетичному аспекті (модифікатор збільшує швидкість і ступінь реакцій зшивання), так і у контексті того, що сформований полімер відзначається, порівняно з вихідною епоксиматрицею, меншим міжмолекулярним розподілом, а відповідно, обмеженою молекулярною рухливістю в результаті дії енергетичного та ентропійного факторів.

При цьому, механізм покращення властивостей епоксиматриці у присутності модифікатора передбачає взаємодію епоксидної смоли з добавкою і твердником внаслідок перебігу наступних реакцій:

- реакція гідроксильних ОН-груп *d*-аскорбінової кислоти з епоксидними групами;
- реакція гідроксильних ОН-груп епоксидного олігомеру та модифікатора *d*-аскорбінової кислоти з твердником;
- реакція карбонільних С=О модифікатора груп з твердником;
- реакція карбонільних С=О груп епоксидного олігомеру з твердником.

У результаті перебігу наведених вище реакцій структуроутворення компаунду на основі епоксидного олігомеру та модифікатора у присутності ПЕПА виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу С-О, NH₂, О-NH₂, N=O, N-O-H, С=N, які значною мірою обумовлюють підвищення показників когезійної міцності новоствореної модифікованої епоксиматриці.

3. Встановлено, що для отримання захисних покриттів чи виробів для збільшення ресурсу водного транспорту з підвищеними показниками адгезійно-когезійних властивостей необхідно формувати композит з наступною кількістю інгредієнтів:

- епоксидний олігомер – 100 мас.%;
- твердник ПЕПА – 10 мас.%;

- мікродисперсний наповнювач синтезована алюмінієво-мідна шихта – 2...2,5 мас.%.

Наповнення епоксидолігомеру високомодульними частками ($d_{сер} = 13 \pm 1$ мкм) за такого вмісту забезпечує стосовно матриці підвищення показників наступних властивостей композитів:

- адгезійної міцності – від 24,8 до 43,1 МПа;
- залишкових напружень – від 1,4 до 1,6 МПа;
- модуля пружності – від 2,8 до 3,2 ГПа;
- руйнівних напружень – від 48 до 86,4 МПа;
- ударної в'язкості – від 7,4 до 15,3 кДж/м²;
- теплостійкості – від 341 до 361 К.

Методом ТГА і ДТА досліджено термостійкість розроблених композитів. Показано, що найвищою початковою температурою втрати маси (626 К) і найменшим показником відносної втрати маси (62%) характеризується матеріал з кількістю добавки 2,5 мас.%. Інтервал екзоефекту такого матеріалу становить $\Delta T = 228$ К, що на 29 К є більшим від аналогічного інтервалу, характерного для епоксиматриці. Це є підтвердженням того, що хімічні зв'язки руйнуються під впливом температури повільніше за рахунок їх кращого впакування у мезо- та макроструктурах.

4. Обґрунтовано механізм активації міжфазової взаємодії під час зшивання матеріалів за рахунок утворення хімічних зв'язків між боковими групами та сегментами епоксидолігомеру і активними центрами на поверхні часток, таких як Al^+ , Cu^+ , $CuAl_2$ та Al_4C_3 . Показано, що адгезійно-когезійні властивості матеріалів залежать в основному від об'єму граничних поверхневих шарів, які формуються навколо часток наповнювача при полімеризації композитів.

Виокремлено три структурних рівні, які формуються після полімеризації матеріалу: мікро-, мезо- та макроструктура. При формуванні гетерогенних композитів відбувається ієрархічне поєднання структурних рівнів, а домінуючий вплив одного з них визначається природою та вмістом

наповнювача. Обґрунтовано, що структура і властивості композитів визначаються перебігом процесів структуроутворення: всередині окремого взятого рівня, між різними рівнями у кластері, між кластерами.

5. Запропоновано модель структурних рівнів при зшиванні епоксидних композитів у присутності дисперсного наповнювача. У моделі виокремлено три структурних рівні:

I – мікроструктура: молекулярні утворення (ланцюги макромолекул з поперечними зв'язками) і надмолекулярні утворення (глобули);

II – мезоструктура: частка дисперсного наповнювача і граничний шар полімеру навколо нього;

III – макроструктура у вигляді кластерних утворень.

6. Розроблено математичну модель, яка дозволила оптимізувати вміст модифікатора і дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах. Встановлено, що введення у епоксисмолу (100 мас.%) модифікатора *d*-аскорбінової кислоти – 1,5...2,5 мас.% та дисперсного наповнювача синтезованої алюмінієво-мідної шихти – 2,0...3,0 мас.% дозволяє підвищити показники руйнівних напружень від 48 до 91,4...92,2 МПа. У моделі показано, що для покращенні інших когезійних властивостей композиту кількість модифікатора доцільно збільшувати у незначних межах.

7. Доведено, що найвищою твердістю та залишковими напруженнями відзначаються матеріали, які містять багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач на основі поліестеру, віскози та еластану у кількості 0,02-0,03 мас.% у перерахунку на 100 мас.% епоксиматриці. Формування таких матеріалів забезпечує, порівняно з матрицею, підвищення твердості композитів у 1,7 разів, а залишкових напружень у 1,2 разів. Обґрунтовано механізм покращення властивостей розроблених матеріалів, який полягає у активації взаємодії епоксидних і ОН-груп зв'язувача з С–О–С зв'язками у структурі еластану. Додатково передбачали взаємодію атомів Na^+ і S^- , що містяться у віскозі, та гідроксильних груп еластану з макроланцюгами епоксидолігомеру. Це сприяє

утворенню додаткових хімічних зв'язків у просторовій сітці полімеру, що поліпшує механічні властивості композитів.

Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що матеріали із вмістом дискретних волокон 0,03 та 0,04 мас.% відзначаються мінімальною кількістю (серед усіх досліджуваних композитів) парамагнітних центрів $((1,08...1,10) \times 10^{21})$. Водночас дані матеріали мають найбільшу твердість і найменший показник ТКЛР, що є свідченням необхідності їх застосування з метою отримання композитів, призначених для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту.

8. Розроблено модифікований епоксикомпозит для захисних антикорозійних покриттів засобів водного транспорту, який містить епоксидну смолу (100 мас.%), модифікатор *d*-аскорбінову кислоту (1,5 мас.%), дисперсний наповнювач синтезовану алюмінієво-мідну шихту (2 мас.%), багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач (0,02 мас.%) і твердник ПЕПА (10 мас.%). За результатами дослідження хімічної стійкості композитів після їх експозиції у агресивних середовищах впродовж 90 діб встановили, що зразки з розробленого композиту є достатньо хімічно стійкими у середовищах нафти, морської води, ацетону і розчину NaOH (45%). Для них спостерігали зміну маси у межах 0,4...0,8%, що у 2,8...4,5 разів перевищує показники епоксиматриці. Аналогічно у середовищах соляної і сірчаної кислот для даних зразків спостерігали деструкцію, про що свідчить зменшення їхньої маси на 0,1%. Однак, показники зменшення є у 3 рази меншими за аналогічні значення, які характерні для епоксиматриці.

Досліджено біологічну стійкість розроблених матеріалів до загальновідомих грибків. Виявлено спектр продуктів метаболізму після експозиції зразків у агресивних середовищах, що дозволило встановити ступінь їх грибостійкості. Доведено, що матеріал, який містить епоксисмолу, модифікатор, дисперсний наповнювач і дискретні волокна є фунгістатичним. Також він характеризується фунгіцидними властивостями. Такий композит

можна рекомендувати для захисту засобів водного транспорту, які застосовують у біологічно активних агресивних середовищах.

9. Ефективність використання антикорозійного екологічно чистого композиту підтверджено актом впровадження, а експертною комісією Академії наук суднобудування України констатовано, що розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення і може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами. Реалізація технології формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази.

Також матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальному процесі.

Список використаних джерел

1. Будник, А.Ф., Юскаєв, В.Б., Будник, О.А.: Неметалеві матеріали в сучасному суспільстві: Навчальний посібник. СумДУ, Суми (2008).
2. Ihnatieva, V.: Improving the quality of complex profile products from composites used in earthquake-resistant structures. *Procedia Structural Integrity*. 59, 487-493 (2024).
3. Букетова, Н.М., Житник, Д.В., Кулінич, В.Г.: Захисні епоксидні покриття функціонального призначення. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій до 60-річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175-річчя з дня народження Івана Пулюя». 17-17 (2020).
4. Пахаренко, В.А., Яковлева, Р.А., Пахаренко, А.В.: Переработка полимерных композиционных материалов. Воля, Київ (2006).
5. Lekshmi, G.S., Tamilselvi, R., Geethalakshmi, R., Kirupha, S.D., Bazaka, O., Levchenko, I., Bazaka K. and Mandhakini M.: Multifunctional oil-produced reduced graphene oxide – silver oxide composites with photocatalytic, antioxidant, and antibacterial activities. *J. Colloid Interface Sci.* 608, 294-305 (2022).
6. Конкин, И.А.: Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. *Хим. волокна*. 3, 65-66 (1977).
7. Maruschak, P.O., Kindrachuk, M.V., Sieliverstov, I.A., (...), Sharanov, O.V., Yatsyuk, V.M.: Development and research of epoxy polymer with improved thermophysical characteristics. *Functional Materials*. 31(1), 26-33 (2024).
8. Hyoun, Cho Soo, Scott, R., Paul, V. Braun: Self-healing polymer coatings. *Advanced Materials*. 21 (6), 645-649 (2009).
9. Shaffer, E.O., McGarry, F.J., Hoang, Lan: Designing reliable polymer coatings. *Polymer Engineering & Science*. 36 (18), 2375-2381 (1996).
10. Зайцев, Ю.С., Кочергин, Ю.С., Пактер, М.К., Кучер, Р.В.: Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Наукова думка, Київ (1990).

11. Buketov, A., Smetankin, S., Maruschak, P., Yurenin, K., Sapronov, O., Matvyev, V., Menou A.: New black-filled epoxy coatings for repairing surface of equipment of marine ships. *Transport*. 35 (6), 679-690 (2020).
12. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Алексенко, В.Л., Юренін, К.Ю., Соценко, В.В.: Багатофункціональні епоксидні наноккомпозити з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів: монографія. ХДМА, Херсон (2021).
13. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксиккомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. Збруч, Тернопіль (2008).
14. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксиккомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. Збруч, Тернопіль (2009).
15. Momber, A., Irmer, M., Gluck, N.: Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 1: Experimental set-up and corrosion protection performance, *Cold Reg. Sci. Technol.* 127, 76-82 (2016a).
16. Diniz, F.B., De Andrade, G.F., Martins, C.R., De Azevedo, W.M.: A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. *Prog. Org. Coat.* 76 (5), 912-916 (2013).
17. Zhou, C., Lu, X., Xin, Z., Liu, J., Zhang, Y.: Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 76, 1178-1183 (2013).
18. Yakushchenko, S., Brailo, M., Buketov, A., Sapronova, A., Sapronov, O., Menou, A.: Investigation of the impact strength of the epoxy-polyester material for using in aggressive environments in the water transport. *Communications – Scientific Letters of the University of Zilina*. 23 (4), B346-B353 (2021).
19. Stukhlyak, P.D., Buketov, A.V., Panin, S.V., Maruschak, P.O., Moroz, K.M., Poltaranin, M.A., Vukherer, T., Kornienko, L.A., Lyukshin, B.A.: Structural fracture scales in shock-loaded epoxy composites. *Physical Mesomechanics*. 18 (1), 58-74 (2015).

20. Прохоров, П.В., Тузова, С.Ю.: Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции. Успехи в химии и химической технологии. 4 (133), 73-76 (2012).

21. Verma, S., Mohanty, S., Nayak, S.: A review on protective polymeric coatings for marine applications. Journal of coatings technology and research. 16, 307-338 (2019).

22. Букетов, А.В., Амелін, М.Ю., Безбах, О.М., Негруца, Р.Ю.: Захисні епоксикомпозитні покриття з полішеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю. Вісник ХНТУ. 2, 11-18 (2018).

23. Abass, A.: Olajire Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. Journal of Molecular Liquids. 269, 572-606 (2018).

24. Smith, C., Siewert, T., Mishra, B., Olson, D., Lassiegnе, A.: Coatings for Corrosion Protection. Offshore Oil and Gas Operation Facilities. 334 (2004).

25. Guan, S.: New challenges and developments in pipeline coatings. North American Pipelines. 30-33 (2010).

26. Momber, A., Irmer, M., Gluck, N.: Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 2: Surface status, hoarfrost accretion and mechanical properties, Cold Reg. Sci. Technol. 127, P. 109-114 (2016).

27. Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadi, A., Mahdavian, M., Moghadam, M.: Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheme oxide. Corr. Sci. 103, 283-304 (2016).

28. Маркевич, М.А., Кочиева, З.А., Черных, Е.П.: Получение и свойства эпоксифенольных покрытий на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных спиртами. ВМС. Серия Б. 8, 49-54 (1992).

29. Наибова, Т.М., Алиева, З.Н., Аббасова, К.Г.: Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолоформальдегидных и

эпоксидных олигомеров. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 11, 32-38 (2012).

30. Катнов, В.Е., Степин, С.Н., Вахин, А.В.: Влияние технологии получения эпоксидных лакокрасочных материалов на свойства наполненных покрытий. Вестник КТУ. 14, 63-66 (2011).

31. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Житник Д.В. Ресурсозберігаючі технології і захисне покриття для засобів водного транспорту // Матеріали 25-го Міжнародного науково-технічного семінару «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті», 25–26 березня 2025 р. – Київ: АТМ України; Житомир: ПП «Рута» 2025. – С. 10-12.

32. Buketov A.V., Dyadyura K., Shulga Yu.M., Sotsenko V.V., Hrebenyk L., Pastukh O.A., Zhytnyk D.V. The Method of Increasing the Mechanical Characteristics of Sea Transport Vehicles due to Environmentally Friendly Nanomodification of Epoxy Composites. Journal of nano- and electronic physics. 16 (4), 04027(10pp) (2024).

33. Feng, T., Li, Y., Fang, L., Chen, Z.: The impact of artificial marble wastes on heat deflection temperature, crystallization, and impact properties of polybutylene terephthalate. Polymers. 13(23),4242 (2021).

34. Lee, S.-Y., Kang, M.-J., Kim, S.-H., (...), Lee, J.-H., Park, S.-J.: Roles of small polyetherimide moieties on thermal stability and fracture toughness of epoxy blends. Polymers. 13(19), 3310 (2021).

35. Song, K., Wang, Y., Ruan, F., (...), Qiao, M., Liu, J.: Synthesis of a reactive template-induced core-shell pzs@zif-67 composite microspheres and its application in epoxy composites. Polymers. 13(16), 2646 (2021).

36. Fu, Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W.: Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites: Part B 39. 933-961. (2008).

37. Dekkers, M., Heikens, D.: The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene–glass-bead composites. *J Appl. Polym. Sci.* 28, 3809-3915 (1983).
38. Ismail, H., Chia, H.: The effects of multifunctional additive and epoxidation in silica filled natural rubber compounds. *Poly. Test.* 17, 199-210 (1998).
39. Guo, Z., Pereira, T., Choi, O., Wang, Y., Thomas H.: Hahn Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *J. Mater. Chem.* 16, 2800-2808 (2006).
40. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В., Букетова, Н.М., Dulebova, L., Алексенко, В.Л., Яцюк, В.М.: Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомпозитами. ХДМА, Херсон (2018).
41. Jordan, J., Jacob, K., Tannenbaum, R., Sharaf, M., Jasiuk, I.: Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. *Materials Science and Engineering. A* 393, 1-11 (2005).
42. Jordan, J., et al.: Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites: A Review. *Journal of Materials Research*, 34(19), 3419-3442 (2019).
43. Vassileva, E., Friedrich, K.: Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites. Influence of Silane Coupling Agent Treatment on Mechanical Performance and Wear Resistance / E. Vassileva. *Journal of Applied Polymer Science.* 101, 4410-4417 (2006).
44. Arroyo, M., Lopezmanchado, M., Valentin, J., Carretero, J.: Morphology / behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites Science and Technology.* 67 (7-8), 1330-1339 (2007).
45. Caruso, F.: Nanoengineering of Particle Surfaces. *Adv. Mater.* 13 (1), 11-22 (2001).
46. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Микитишин, А.Г., Грубий, І.М.: Корозійна стійкість полімерних композитів (комплексний підхід та дослідження). *Хімічна промисловість України.* 6, 25-30 (2002).

47. <https://edu-lib.com/himiya/kargin-v-a-entsiklopediya-polimerov-tom-1-a-k-onlayn>
48. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Алексенко, В.Л.: Епоксидні нанокompозити. ХДМА, Херсон (2015).
49. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Yakushchenko, S.V., Sapronov, O.O., Dmytriiev, D.O., Buketova, N.M.: Development of epoxy-polyester nanocomposite materials with improved physical and mechanical properties for increasing transport vehicle reliability. *Journal of nano- and electronic physics*. 13 (1), 01003-1–01003-5 (2021).
50. Buketov, A.V., Sapronov, O.O., Brailo, M.V., Maruschak, P.O., Yakushchenko, S.V., Panin, S.V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 27 (9), 725-733 (2020).
51. Ji, X., Jing, J., Jiang, B.: Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 42, 983-993 (2002).
52. Noraiham, M., Andanastuti, M., Mariyam, J., Ghazali, D., Mohd, Hj.: Che Husna Azhari The effect of filler on epoxidised natural rubber-alumina nanoparticles composites. *European Journal of Scientific Research*. 24 (4), 538-547 (2008).
53. Амелін, М.Ю.: Забезпечення надійності транспортних засобів у контексті використання захисних полімерних нанокompозитних покриттів. *Наукові нотатки*. 63, 14-21 (2018).
54. Швед, Е.Н. и др.: Эпоксидные композиции «холодного» ангидридного отверждения на основе ЭД-20. *Пластические массы*. 10, 8-10 (2011).
55. Омельченко, С.И.: Эпоксидные смолы. Государственное издательство технической литературы, Киев (1962).
56. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. *Науковий вісник ХДМА*. 2 (17), 218-229 (2017).

57. Амелін, М.Ю., Сапронов, О.О., Ходаковський, О.В., Букетова, Н.М.: Відновлення деталей транспорту полімерними композитами з мікродисперсними частками, що є відходами виробництва. Наукові нотатки. 60, 22-30 (2017).

58. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Збруч, Тернопіль (2005).

59. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Чихіра, І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. Крок, Тернопіль (2011).

60. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Редько, О.І.: Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості. Крок, Тернопіль (2011).

61. <https://prom.ua/ua/p991503802-klej-osnove-epoksidnoj.html>

62. <https://prom.ua/ua/Germetik-epoksidnyj.html>

63. <https://systema.dp.ua/g311771-klei-germetiki-bison>

64. <https://sodrmonolit.com.ua/product/germetiki-kremniiorganicheskie-odno-upakovochnye-ekp-102>

65. <http://www.budgermetik.com.ua/ua/catalog/?SECTION=5&FOLDER=16>

66. https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82_%D0%A0%D0%B5%D0%B1%D1%96%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B0

67. Богданович, П.Н.: Особенности изнашивания эпоксидных полимеров. Трение и износ. 9 (6), 1000-1006 (1988).

68. 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 (4), 105339 (2019).

69. Ma, Y., Jiang, D., Yang, Y., Ma, L., Zhou, J., Huang, G.: The Effect of Complex Emulsifier on the Structure of Tung Oil and Phenolic Amides Containing Microcapsules and Its Anti-Fouling and Anti-Corrosion Performances. Coatings. 12, 447 (2022).

70. Червінська, Н.Р.: Корозія. Захист металів від корозії. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 54 (1), 140-142 (2018).

71. Buketov, A., Smetankin, S., Yakushchenko, S. et al.: Physical/mechanical properties of epoxy composites filled with carbon black nano-dispersed powder for protection of transport vehicles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. 12 (2), 1-12 (2021).

72. Muddasir, Nawaz, Bahgat Radwan, A., Pramod, Kalambate, K. et al.: Synergistic Behavior of Polyethyleneimine and Epoxy Monomers Loaded in Mesoporous Silica as a Corrosion-Resistant Self-Healing Epoxy Coating. *ACS Omega*. 7, 31700-31712 (2022).

73. Sehrish Habib, Adnan Khan, Muddasir Nawaz et al.: Self-Healing Performance of Multifunctional Polymeric Smart Coatings. *Polymers*. 11(9), 1519 (2019).

74. Hu, C.Y., Kou, S.W., Guo, J.J.: The application research of ship metal corrosion in marine environment. *Advanced Materials Research*. 936, 1091-1096 (2014).

75. Стоєв, П.І., Литовченко, С.В., Гірка, І.О., Грицина, В.Т.: Хімічна корозія та захист металів: Навчальний посібник. ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків (2019).

76. Buketov, A.V., Sizonenko, O.M., Kruglyj, D.G., Cherniavska, T.V., Appazov, E.S., Klevtsov, K.M., Lypian, Ye.V.: Influence of synthesized iron-carbides mixture on properties of epoxy coatings for transport. *Journal of engineering and applied science*. 67 (7), 1633-1648 (2020).

77. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Сапронов, А.А.: Полимеркомпозитные защитные огнеупорные покрытия. ХГМА, Херсон (2017).

78. <http://www.him+kurier.ru/> /«Хим-курьер». 314 (2010).

79. Шафран, Л.М., Тимошина, Д.П., Басалаєва, Л.В.: Новітні розробки в галузі гігієни і токсикології полімерних та синтетичних матеріалів транспортного призначення. *Актуальные проблемы транспортной медицины*. 4 (30), 24-34 (2012).

80. Калинин, Э.Л.: Полимерные материалы – важный фактор химизации экономики страны. Пластические массы. 1, 21-24 (2010).

81. Buketov, A., Yakushchenko, S., Menou, A., Bezbakh, O., Vrublevskyi, R., Kalba, Y., Cherniavska, T., Zhytnyk, D., Danylyuk O.: Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport. Mechanical engineering in transport. 2, B 89-B 96 (2021).

82. Sapronov, O.O., Buketov, A.V., Yakushchenko, S.V. at all: 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).

83. Дмитриев, И.: Полимеры в автомобилестроении. Полимеры-деньги (2009): http://polymers_money.com/articles/technology/polimery_v_avtomobil_4836.html.

84. Dou, B., Xiao, H., Lin, X. et al.: Investigation of the anti-corrosion properties of fluorinated graphene-modified waterborne epoxy coatings for carbon steel. Coatings. 11(2), 254 (2021).

85. Sandeep, V., Nandini, N., Kanaram, C. et al.: Investigation of Various Coating Resins for Optimal Anticorrosion and Mechanical Properties of Mild Steel Surface in NaCl Solution. Microstructure, Properties and Tribological Behaviour of Advanced Functional Materials. 2022. Article ID 2203717 (2022).

86. Hodul, J., Mészáros, L., Drochytka, R.: Article recovery of industrial wastes as fillers in the epoxy thermosets for building application. Materials. 14 (13), 3490 (2021).

87. Коврига, В.В.: Композиционные материалы в промышленности. Обзор материалов 24-й ежегодной научно-практической конференции. Часть 2. Армированные композиты на конференции СЛАВ-ПОЛИКОМ-2004. Пластические массы. 12, 3-6 (2004).

88. Шафран, Л.М., Тимошина, Д.П., Басалаева, Л.В., Пыхтеева, Е.Г.: Методические подходы к проведению санитарно-эпидемиологического контроля за отечественной и импортной продукцией, перевозимой разными

видами транспорту. Актуальні проблеми транспортної медицини. 2 (16), 20-30 (2009).

89. Guangzhi, Zhang: The protection measures and regular pattern of hull corrosion. Chinese journal of ship repairing. 16, 53-58 (2003).

90. Xu, Youlin: Application and development of the hull anticorrosion technology. Chinese journal of ship repairing. 21, 43-46 (2008).

91. Idumah, C.I., Obele, C.M., Emmanuel, E.O., Hassan, A., & Azikiwe, N.: Recently Emerging Nanotechnological Advancements in Polymer Nanocomposite Coatings for Anti-corrosion, Anti-fouling and Self-healing. Surfaces and Interfaces. 21, 100734 (2020).

92. Ayatollahi, M.R., Alishahi, E., Doagou-R, S., Shadlou, S.: Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond. Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering. 43 (8), 3425-3430 (2012).

93. Jana, S., Sui, G., Zhong, W.: Mechanisms for the improvement in interfacial adhesion between uhmwpe reinforcement and nano-epoxy resins with reactive graphitic nanofibers / S. Jana, // Journal of adhesion science and technology. 23 (9), 1281-1292 (2009).

94. Peng Wang, Baoluo He, Biwen Wang, Shujuan Liu, Qian Ye, Feng Zhou, Weimin Liu: MXene/Metal-Organic framework based composite coating with photothermal self-healing performances for antifouling application. Chemical Engineering Journal. 474, 145835 (2023).

95. Шафран, Л.М.: Полімерні матеріали як небезпечні фактори у життєдіяльності людини (новітні дані щодо механізмів дії, біомоніторингу, токсикологічної безпеки). Збірник тез наради-семінару «Актуальні питання державного санітарно-епідеміологічного нагляду за виробництвом та застосуванням полімерних матеріалів та виробів з них». 30-31 (2007).

96. Лебедева, Н.В., Фурман, В.Д., Коньгин, Е.А., Земляная, Г.М., Королева, М.В.: Влияние строительно-отделочных материалов и новой мебели на возникновение респираторных заболеваний у детей. Гиг. и сан. 4, 49-53 (2004).

97. Самойленко, В.А., Пушкина, В.А., Ковбасюк, Е.В.: Биопленки полимерных материалов госпитальных экосистем. Науково-методичні проблеми покращення довкілля Одеського регіону: Збірник наукових статей. 222-223 (2006).

98. Пушкина, В.А.: Роль полимеров в экологии микробных сообществ больничных помещений. Науково-методичні проблеми покращення довкілля Одеського регіону: Збірник наукових статей. 320-325 (2006).

99. Шафран, Л.М., Пушкина, В.А., Лобуренко, А.П.: Микобиота пассажирских вагонов железнодорожного транспорта. Проблемы медицинской микологии. 8 (2), 99-100 (2006).

100. Лямкин, Д.И., Жемерикин, А.Н., Кобець, А.В. и др. Влияние условий термического старения на структурно-механические свойства ПВХ пластиката. Пластические массы. 8, 22-26 (2007).

101. Коврига, В.В.: Поливинилхлорид – ясная экологическая перспектива. Пластические массы. 7, 52-55 (2007).

102. Волощенко, О.І., Ляшенко, В.І., Козлова, І.А.: Про експресний метод токсикологогігієнічної оцінки полімерних матеріалів за продуктами їх термічного окислення. Гігієна населених місць. 50, 143-146 (2007).

103. Richard, L. et al: A molecular basis for polymer flammability. Polymer. 50 (12), 2608-2617 (2009).

104. Xie, Qiyuan, Zhang, Heping, Ye, Ruibo: Experimental study on melting and flowing behavior of thermoplastics combustion based on a new setup with a tshape. Journal of Hazardous Materials. 166 (23), 1321-1325 (2009).

105. Smith, A.B., Johnson, C.D.: Toxicity assessment of marine polymer composites: leaching mechanisms and environmental impacts. Marine Pollution Bulletin. 158, 111402 (2020).

106. Третьякова, Е.В.: Токсиколого-гигиеническая оценка материалов транспортного назначения. Актуальные проблемы транспортной медицины. 1 (3), 137-141 (2006).

107. Третьяков, А.М.: К оценке гигиенических свойств лакокрасочных материалов транспортного назначения. Актуальные проблемы транспортной медицины. 1 (3), 133-136 (2006).

108. Басалаева, Л.В., Покора, Л.И., Копа, М.Р.: Совершенствование санитарно-гигиенической экспертизы полимеров, контактирующих с пищевыми продуктами. Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю «Актуальні питання профілактики, діагностики, та лікування професійних захворювань». 204-205 (2007).

109. Басалаева, Л.В., Шафран, Л.М.: Совершенствование методических подходов к гигиенической оценке отвержденных лакокрасочных покрытий, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении транспортных объектов. Актуальные проблемы транспортной медицины. 4 (14), 114-126 (2008).

110. Дишиневич, Н.Є.: Гігієнічні аспекти забезпечення безпечного застосування полімерних матеріалів в середовищі життєдіяльності людини. Актуальные проблемы транспортной медицины. 1 (7), 45-53 (2007).

111. Ляшенко, В.І., Волощенко, О.І., Голіченков, А.В.: До проблеми вивчення токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів. Актуальные проблемы транспортной медицины. 1 (7), 53-57 (2007).

112. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPS), UNEP, adopted in 2001: Website: www.pops.int.

113. Databases Exichem, HVP, HVP Chemical list, OECD, 2004: Website http://www.oecd.org/document/53/0,2340,en_2649,34379,18978

114. Симонова, Н.И., Фасиков, Р.М., Ларионова, Т.К., Гарифуллина, Г.Ф.: Использование биологических маркеров при оценке загрязнения среды обитания металлами. Медицина труда и промышленная экология. 5, 37-41 (2008).

115. Курляндский, Б.А., Хамидулина, Х.И., Кудинова, О.Н.: Современные тенденции промышленного развития и токсикологические проблемы химической безопасности. Токсикологический вестник. 1, 2-14 (2005).

116. Добровольский, Л.А., Белашова, И.Г., Радванская, Е.Л.: Современные представления о влиянии низких уровней тяжелых металлов на иммунную и другие системы. Довкілля та здоров'я. 2 (33), 73-78 (2005).
117. Мамбиш, С.Е.: Карбонатные наполнители фирмы ОМУА в поливинилхлориде. Часть I. Непластифицированный поливинилхлорид. Пластические массы. 1, 3-5 (2008).
118. Богданова, Ю.Н., Навроцкий, А.В., Навроцкий, В.А.: Влияние способа выделения поливинилхлорида из латекса на свойства дисперсий полимер-пластификатор. Пластические массы. 2, 10-12 (2008).
119. Зотов, Ю.Л. и др. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. Пластифицирующее действие эфиров высших жирных кислот в композициях на основе ПВХ. Пластические массы. 6, 15-17 (2010).
120. Шафран, Л.М., Симецкая, С.О.: Изучение некоторых механизмов действия стабилизаторов резин и пластмасс. Актуальн. вопр. сан. химии и токсикол. синтетич. материалов судостроит. назначения. Материалы 3-й отраслевой научн.-техн. конф. 41-42 (1991).
121. Чиркова, М.В.: Водные ЛКМ: Большое будущее в надежных руках разработчиков (Обзор материалов журнала European Coatings Journal). Лакокрасочные материалы и их применение. 7, 11-13 (2010).
122. Пахаренко, В.А., Яковлева, Р.А., Пахаренко, А.В.: Переработка полимерных композиционных материалов. Изд. комп. «Воля», Киев (2006).
123. Шафран, Л.М., Харченко, И.А., Тимошина, Д.П. и др.: Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах. Довкілля та здоров'я. 2, 6-12 (2005).
124. Jianang Sha, Rongrong Chen, Jing Yu, Qi Liu, Jingyuan Liu, Jiahui Zhu, Peili Liu, Rumin Li, Jun Wang: Dynamic multi-level microstructured antifouling surfaces by combining quaternary ammonium modified GO with self-polishing copolymers. Carbon. 201, 1038–1047 (2023).

125. Ma, H., Tong, L., Xu, Z. et al: A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer. *Polymer Degradation and Stability*. 92 (4), 720-726 (2007).
126. de Wit, C.A.: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*. 46 (6), 583-624 (2002).
127. Viberg, H., Johansson, N., Fredriksson, A., Eriksson, J., Marsh, G., Eriksson, P.: Neonatal exposure to higher brominated diphenyl ethers, hepta- octa- or nonabromodiphenyl ether, impairs spontaneous behavior and learning and memory functions of adult mice. *Toxicological sciences*. 92 (1), 211-218 (2006).
128. Reistad, T., Mariussen, E., Ring, A., Fonnum, F.: In vitro toxicity of tetrabromobisphenol A on cerebellar granule cells: Cell death, Free radical formation, Calcium influx and extracellular glutamate. *Toxicological Sciences*. 96 (2), 268-278 (2007).
129. Siddiqi, M.A., Laessig, R.H., Reed K.D.: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases. *Clinical Medicine & Research*. 1 (4), 281-290 (2003).
130. Costa, L., Giordano, G., Tagliaferri, S., Caglieri, A., Mutti, A.: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. *Acta Biomed*. 79 (2), 172-183 (2008).
131. Leung, A.O., Chan, J.K., Xing, G.H., Xu, Y., Wu, S.C., Wong, C.K., Leung, C.K., Wong, M.H.: Body burdens of polybrominated diphenyl ethers in childbearing-aged women at an intensive electronic-waste recycling site in China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*. 17 (7), 1300-1313 (2010).
132. Talsness, C.E.: Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame-retardant additive in several consumer products. *Environ. Res*. 108 (2), 158-167 (2008).
133. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А.: Влияние модификатора 4,4-сульфонилбис (4,1-фенилен)бис(п,п-диэтилдитиокарбамата) на адгезионные

свойства эпоксидной матрицы. Механика композиционных материалов и конструкций. 24 (2), 242-265 (2018).

134. Букетов, А.В., Сметанкин, С.А., Сапронов, А.А., Юренин, К.Ю., Кулинич, В.Г., Кулинич, А.Г., Безбах, О.Н., Негруца, Р.Ю.: Исследование теплостойкости эпоксидных космозитов, модифицированных 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбаматом). Матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». 96 (2018).

135. Бень, А., Сапронов, О., Букетова, Н., Яцюк, В.: Дослідження впливу модифікатора 3,3¹-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрилу) на властивості епоксидної матриці. Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. Вип. 10, 341-346 (2014).

136. Букетов, А.В., Браило, Н.В., Сапронов, А.А., Яцюк, В.Н., Акимов, А.В.: Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы. Механика композиционных материалов и конструкций. 20 (4), 539-554 (2014).

137. Сапронов О.О., Букетов А.В., Сапронова А.В., Браїло М.В., Соценко В.В., Антоніо Б., Юренін К.Ю., Лещенко О.В. Епоксидний адгезив: пат. 135874 Україна: МПК (2019.01): C09D 163/00, C08L 63/00. № u 2019 01117; заявл. 04.02.2019; опубл. 25.07.2019, бюл. № 14.

138. Сапронов О.О., Букетов А.В., Стухляк Д.П., Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Амелін М.Ю. Модифікований епоксидний композит: пат. 128827 Україна: МПК (2018.01): C08L 63/00. № u 2018 03716; заявл. 06.04.2018; опубл. 10.10.2018, бюл. № 19.

139. Букетов, А.В., Гусєв, В.М., Кулініч, А.Г., Сметанкін, С.О., Юренін, К.Ю., Соценко, В.В.: Модифіковані полімерні композити для ремонту транспортних засобів. ТОВ Науковий парк ХДМА «Інновації морської індустрії», Херсон (2021).

140. Грудзинский, К., Ярошевич, В., Лоркевич, Ю.: Установка машин на пластмассовых подкладках. Przegląd Mechaniczny. 21, 9-15 (1983).

141. Грудзинский, К., Лоркевич, Ю.: Сертификат ISO 9002 для польской пластмассы EPY и установки на ней судовых двигателей. Budownictwo Okrętowe i Gospodarka Morska. 1, 11-13 (1995).

142. Грудзинский, К., Ярошевич, В., Колодзейский, В., Климчак, Р.: Новый способ ремонта установки тяжелых машин и устройств на примере мотокомпрессоров GMVH-12. Przegląd Mechaniczny. 21-24 (1995).

143. Ivanov, V.V., Okseniuk, A.I.: Innovative Polymer Coatings for Corrosion Protection of Marine Vessels. Journal of Marine Engineering & Technology, 20(3), 145-160 (2021).

144. Ратайчак, Д.: Виброизоляционные свойства пластмассы EPY, применяемой для фундаментных подкладок машин и судовых устройств. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Szczecińska. Wydział Techniki Morskiej, Szczecin (1995).

145. Грудзинский, К., Ярошевич, В.: Специальная пластмасса для фундаментных подкладок под машины и судовые устройства. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej nt. 1, 28-30 (1998).

146. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту модифікованими епоксипластами // Матеріали III Міжнародної наукової конференції «Теорія модернізації в контексті сучасної світової науки» (Кривий Ріг: МЦНД, 2 серпня 2024 року). – С. 105.

147. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Чернявська, Т.В., Браїло, М.В., Сапронов, О.О., Соценко, В.В., Юренін, К.Ю., Кулініч, В.Г., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів. ХДМА, Херсон (2021).

148. https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%96%D1%82%D0%B0%D0%BC%D1%96%D0%BD_C

149. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Torpakov, A. and other: Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 51 (3), 129-136 (2012).

150. Syzonenko, O., Sheregii, E., Prokhorenko, S. and other: Method of preparation of blend for aluminium matrix. Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials. 11 (4), 171-173 (2017).

151. Сизоненко, О.Н., Трегуб, В.А., Тафтай, Э.И. и др.: Моделирование и анализ электроразрядных процессов в слое порошка Ti в керосине. Вісник українського матеріалознавчого товариства. 7, 55-61 (2014).

152. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%8D%D1%84%D0%B8%D1%80%D1%8B>

153. <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%96%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B7%D0%B0>

154. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B7%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Rayon_closeup_1.jpg

155. <https://tkac.ru/tkani/dlya-odezhdy/elastan.html>

156. Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Brailo, M., Leshchenko, O., Bencheikh, L., Menou, A.: Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 628, 167–179 (2016).

157. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A.D.: Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer International Publishing, Cham (2016).

158. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/74599/58c2c8781e594005bd2ea746d02f6e9e/ISO-846-2019.pdf>

159. Jain, M., Mudhoo, A., Ramasamy, D. et al: Adsorption, degradation, and mineralization of emerging pollutants (pharmaceuticals and agrochemicals) by nanostructures: a comprehensive review. Environ Sci Pollut Res. 27, 34862–34905 (2020).

160. 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).

161. Buketov, A., Yakushchenko, S., Abdellah Menou, Bezbakh, O., Vrublevskyi, R., Kalba, Y., Cherniavska, T., Zhytnyk, D., Danylyuk, O.: Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport. *Mechanical Engineering in Transport*. 2, B89-B96 (2021).

162. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Нигалатий, В.Д., Браило, Н.В., Аль-Джавахери Али Андан Мансур: Применение методов математической статистики для оптимизации состава защитных покрытий. *Вестник Карагандинского государственного университета*. 1 (85), 17-27 (2017).

163. Tekeli, M.M., Bal Besikci, E., Gul, M., Akyuz, E., Arslan, O.: Application of IT2Fs-AHP and TOPSIS modeling for performance analysis of tank coatings in chemical tankers. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*. 238(3), 622-632 (2024).

164. Buketov, A.V., Stukhlyak, P.D., Dobrotvor, I.G., Mytnyk, N.M., Dolgov, N.A.: Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coatings. *Strength of Materials*. 41(4), 431-435 (2009).

165. Dobrotvor, I.H., Stukhlyak, P.D., Buketov, A.V.: Determination of the ranges of the optimal content of a dispersed filler in epoxy composites. *Materials Science*. 45(6), 790-797 (2009).

166. Лисовский, А.Ф.: Теория и практика формирования мезоструктур в композиционных материалах. *Сверхтв. материалы*. № 3, 3-23 (2020).

167. Бобрышев, А.Н., Ерофеев, В.Т., Воронов, П.В., Бобрышев, А.А., Гаврилов, М.А., Барменков, А.С.: Кинетические режимы набухания и растворения композитов. *Фундаментальные исследования*. 6-1, 29-35 (2016).

168.

https://www.aliexpress.com/item/1005003788326207.html?albagn=888888&&src=google&albch=search&acnt=479-062-3723&isdl=y&aff_short_key=UneMJZVf&albcpr=266121556&albag=7593673036&slnk=&trgt=dsa-42862830006&plac=&crea=426823514858&netw=g&device=c&mtctp=&memo1=&albbt=Google_7_search&aff_platform=google&gad_source=1&gclid=Cj0KCQiA0fu5BhDQARIsAMXUBOJ0hgKT7IAqgGpnb3BpkCa2DEFfvhAmzTzv508gHQtRRIY72SqsIUwaAhfGEALw_wcB&gclsrc=aw.ds

ДОДАТКИ

Додаток А



АКАДЕМІЯ НАУК СУДНОБУДУВАННЯ УКРАЇНИ
ACADEMY OF SCIENCE OF SHIPBUILDING OF UKRAINE

Код ЄДРПОУ 20899600 тел. +380503944477, email: iamsti@gmail.com

ЗАТВЕРДЖУЮ
Президент д.т.н. Рижков С.С.

26 грудня 2024 року

АКТ № 1/12/24
ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ
ШУЛЬГИ Ю.М.

Експертна комісія АНСУ встановила, що результати наукових досліджень автора, а саме:

розроблений спосіб «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення;

може бути використаним у сфері відновлення деталей морського транспорту полімерними антикорозійними матеріалами.

Реалізація даного способу формування нового матеріалу забезпечує поряд з підвищенням експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту ще й додаткове збільшення міжремонтного періоду роботи устаткування у 1,8...2,2 рази.

Акт не є підставою для фінансових розрахунків.

Голова: Президент д.т.н. Рижков С.С.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

 Андрій БЕНЬ
 

«17» грудня 2024 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ


результатів дисертаційної роботи «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Ю.М. Шульги, отримані у дисертаційній роботі «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування антикорозійних екологічно чистих композитів» впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Сучасні стратегії ремонту транспортних систем та засобів». Дисципліна викладається для аспірантів спеціальності 275 «Транспортні технології» на II-му році навчання на кафедрі транспортних технологій і судноремонту Херсонської державної морської академії. Метод дослідження механічних і теплофізичних властивостей антикорозійних екологічно чистих композитів та обґрунтування процесів структуроутворення новітніх матеріалів для відновлення і збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам II-го курсу отримати необхідні знання, вміння і навички при розробленні і формуванні нових матеріалів для відновлення засобів транспорту під час рейсу судна.

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


 Олександр АКИМОВ

Заступник завідувача кафедри
транспортних технологій і судноремонту,
д.т.н., професор


 Олександр САПРОНОВ

Додаток Б

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Статті у базі даних Scopus:**

1. Buketov A.V., Dyadyura K., Strelchenko V.Yu., Shulga Yu.M., Kulinich S.O., Hrebenyk L., Kindrachuk M.V. Sustainable Transport Reliability: Exploring the Creep of Eco-Friendly Polymer Nanocomposites. *Journal of nano- and electronic physics*. 2023. 15 (4). 04004 (7pp). DOI: 10.21272/jnep.15(4).04004 (внесок здобувача: дослідження швидкості повзучості епоксиматриці).
2. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Fesenko I.P., Bezbakh O.M., and Pastukh O.A. Increasing the Lifetime of Water Transportation Vehicles by Using Multifunctional Composites with a Polymer Matrix, Ultradisperse Diamond, and Discrete Fibrous Filler. *Journal of Superhard Materials*. 2024. 46 (1): 40-54. DOI: 10.3103/S1063457624010027 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування механізму впливу багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача на властивості композитів, розроблення моделі формування структури композитів при їх зшиванні).
3. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Strelchenko V.Yu., Sotsenko V.V. Improving the thermophysical properties of polymer composites. *Funct. Mater.* 2024. 31 (4): 546-556. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm31.04.546> (внесок здобувача: досліджено теплофізичні властивості композитів, обґрунтовано механізм формування гетерогенної структури у присутності мікродисперсного наповнювача).
4. Maruschak P.O., Kindrachuk M.V., Sieliverstov I.A., Sharanov V.D., Danylenko D.O., Storozhenko M.V., Sapronova L.O., Shulga Y.M., Sharanov O.V., Yatsyuk V.M. Development and research of epoxy polymer with improved thermophysical characteristics. *Funct. Mater.* 2024. 31 (1): 26-33. DOI: 10.15407/fm31.01.26 (внесок здобувача: приготування зразків і оброблення статистичних даних).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Житник Д.В., Негруца Р.Ю. Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик засобів водного транспорту шляхом застосування полімерних композитів // Сучасні технології в машинобудуванні та транспорті. 2023. № 2 (21). С. 57-65. DOI: 10.36910/automash.v2i21.1209 (внесок здобувача: дослідження впливу вмісту модифікатора на властивості епоксиматриці).

2. Букетов Андрій, Шульга Юрій. Транспортні технології у контексті відновлення суднових вантажних механізмів новітніми модифікованими епоксипластами // Наукоємні технології. 2024. № 3 (63). С. 401-408. DOI: <https://doi.org/10.18372/2310-5461.63.18944> (внесок здобувача: досліджено теплофізичні властивості епоксипластів і обґрунтовано механізм підвищення теплостійкості епоксидної матриці у присутності модифікатора).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Епоксидний адгезив для підвищення надійності засобів водного транспорту // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2023 (Херсон: ХДМА, 24-25 травня 2023р.). – С. 298-299 (внесок здобувача: удосконалено критерії визначення надійності засобів транспорту).

2. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Ремонт водного транспорту екологічно чистими полімеркомпозитами // Матеріали III Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2023 (Херсон: ХДМА, 22 листопада 2023р.). – С. 99 (внесок здобувача: визначено показники стійкості матеріалів у критичних умовах експлуатації).

3. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю. Відновлення деталей морського транспорту новітніми епоксипластами // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2024 (Херсон: ХДМА, 29-31 травня 2024р.).

– С. 292-293 (внесок здобувача: визначено актуальність та напрямки вирішення проблеми надійності транспорту).

4. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту модифікованими епоксипластами // Матеріали III Міжн. наук. конф. «Теорія модернізації в контексті сучасної світової науки» (Кривий Ріг: МЦНД, 2 серпня 2024р.). – С.105 (внесок здобувача: вирішено задачу підвищення довговічності і відновлення деталей за рахунок застосування розроблених композитів).

5. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю., Сметанкін С.О. Математична модель оптимізації складу захисних покриттів водного транспорту // Матеріали VIII міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2024» (Херсон, Хмельницький: Кн. Вид-во ФОП Вишемирський В.С., 17-19 вересня 2024р.) – С. 125. (внесок здобувача: розроблено мат. модель і критерії її визначення).

6. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Юренін К.Ю. Дослідження впливу активного мікронаповнювача на механічні властивості епоксипластів для засобів морського транспорту // Матеріали IV Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2024 (Херсон: ХДМА, 28-29 листопада 2024р.). – С. 171-172 (внесок здобувача: обґрунтовано технологічну схему формування матеріалів з поліпшеними властивостями).