

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШАРАНОВ ВЛАДИСЛАВ ДМИТРОВИЧ

УДК 629.1

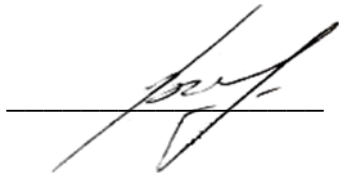
ДИСЕРТАЦІЯ
МЕТОД ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ НАВІГАЦІЙНОГО
КОМПЛЕКСУ СУДНА ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ
МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ

Спеціальність 275 Транспортні технології

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



В.Д.Шаранов

Науковий керівник Сапронов Олександр Олесандрович, д.т.н., професор
Науковий керівник Демченко Валерій Леонідович, д.хім.н., с.д.

АНОТАЦІЯ

Шаранов В.Д. Метод підвищення надійності навігаційного комплексу судна шляхом застосування модифікованих епоксидних покриттів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 Транспортні технології. – Херсонська державна морська академія, Міністерство освіти і науки України, Херсон, 2025.

У дисертаційній роботі розглянуто актуальну науково-технічну проблему забезпечення надійної експлуатації навігаційного обладнання суден шляхом розроблення нових епоксидних захисних покриттів. Традиційні захисні покриття виявляються малоефективними через низькі адгезійні і фізико-механічні властивості, що сприяє корозійному руйнуванню металевих поверхонь обладнання навігаційного комплексу уже на початкових етапах експлуатації суден. Тому, ефективним засобом захисту обладнання навігаційного комплексу суден є покриття на основі епоксидних олігомерів, які містять гідроксильні та епоксидні групи. Вказані полярні групи забезпечують високу енергію взаємодії з металевою основою та сприяють дифузії завдяки сумісності з оксидами металів. При цьому для підвищення комплексу властивостей захисних покриттів використовують активні наповнювачі. Однак, вибір наповнювачів повинен ґрунтуватись на відповідності міжнародним стандартам, конвенціям, що передбачають відсутність свинцю, трибутилолова, трибутилтіну та інших шкідливих добавок у зв'язувачі. Таким чином інтеграція нових полімерних покриттів для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик навігаційного комплексу судна відповідає сучасним вимогам щодо енергоефективності, екологічності та надійності водного транспорту.

Мета роботи – підвищити надійність поверхонь навігаційного обладнання суден за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів із прогнозованими властивостями і встановленими закономірностями впливу активних інгредієнтів на міжфазову взаємодію системи «полімер–наповнювач».

Наукова новизна роботи:

1. Вперше розроблено метод підвищення надійності поверхонь навігаційного обладнання суден шляхом застосування наномодифікованих епоксидних покриттів, який відрізняється від відомих врахуванням оптимального вмісту нанодисперсної фулерено-сажової суміші ($q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч.), що забезпечує спрямоване регулювання адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей адгезивів за рахунок міжфазової взаємодії функціональних груп зв'язувача з наночастками, зниження залишкових напружень, що у комплексі приводить до підвищення ресурсу роботи покриттів.

2. Вперше отримано і обгрунтовано структурно-молекулярну модель взаємодії інгредієнтів полімерного покриття, згідно якої первинні аміногрупи ($-NH_2$) триметоприму ініціюють додаткове отверджування покриття з формуванням просторово зшитої полімерної сітки підвищеної щільності, що дозволяє збільшити експлуатаційно-ремонтні характеристики поверхонь навігаційного комплексу.

3. Розроблено математичну модель впливу вмісту різнодисперсних наповнювачів на механічні характеристики полімеру, яка дозволяє з точністю 95 % прогнозувати параметри міцності (адгезійну міцність, ударну в'язкість) і відрізняється від існуючих моделей тим, що враховує значущість коефіцієнтів регресії за критерієм Стюдента, графічний аналіз похибок розрахункових коефіцієнтів, а адекватність моделі перевірено за критерієм Фішера.

4. Розроблено модель, що розкриває уявлення про вплив активних інгредієнтів на термічну стійкість епоксикомпозитного покриття, яка відрізняється від відомих врахуванням подвійного механізму модифікації: хімічного зшивання полімерної матриці триметопримом за рахунок первинних аміногруп і формуванням π - π -взаємодій з фулерено-сажовою сумішшю, що створює дифузійно-бар'єрну структуру, пригнічуючи термоокислювальні процеси, тим самим збільшуючи робочий температурний діапазон захисного покриття з 518 К до 568 К.

У вступі обґрунтовано необхідність контролю стану зовнішніх поверхонь навігаційного комплексу з урахуванням вимог Міжнародної морської організації (IMO), Конвенції SOLAS, класифікаційних товариств (DNV, Lloyd's Register) та Міжнародної асоціації IALA. Показано, що для підвищення стійкості до впливу агресивного середовища і забезпечення екологічної безпеки доцільним є пошук нових екологічно чистих компонентів для створення ефективних антикорозійних покриттів.

Розділ 1. Здійснено аналіз сучасних літературних джерел щодо поліпшення експлуатаційних характеристик полімерних покриттів, що використовують для захисту навігаційного обладнання суден. Наголошено на важливості водного транспорту у світовій логістиці та акцентовано увагу на те, що надійність суднового радіотехнічного обладнання і систем (GPS, радары, ехолоти, компаси, системи динамічного позиціонування, EKNIS, AIS і супутникові системи зв'язку) значною мірою залежить від захисту їх металевих поверхонь від корозійного руйнування. Додатково розглянуто механізми корозійного руйнування вуглецевих сталей, які зустрічаються при експлуатації навігаційного обладнання та методи їх захисту.

Розділ 2. Наведено характеристику інгредієнтів, що використовуються для формування епоксидних покриттів, призначених для захисту поверхонь суднового навігаційного комплексу. Для створення захисних покриттів обрано епоксидний олігомер ЕД-20, який модифікували структурно активною нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю, біоцидною добавкою і затверджували аміним твердником ПЕПА. Описано методики досліджень, зокрема визначення адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних і теплофізичних характеристик, а також дослідження корозійної стійкості. Структурні дослідження покриттів проведено за допомогою оптичної, електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та ширококутової рентгенографії. Для визначення оптимального співвідношення інгредієнтів застосовано математичне планування експерименту з використанням ортогонального плану другого порядку та статистичної обробки результатів.

Розділ 3. Досліджено вплив нанодисперсної фулерено-сажової суміші (НФСС) на експлуатаційні характеристики епоксидних покриттів, призначених для захисту навігаційного комплексу судна. Встановлено оптимальний вміст нанодисперсної фулерено-сажової суміші ($q = 0,050 \dots 0,075$ мас.ч.), за якого спостерігали покращення адгезійної міцності у 1,5 рази та фізико-механічних властивостей у $2,0 \dots 2,2$ рази завдяки рівномірному розподілу наночастинок і зменшенню залишкових напружень. За результатами термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу встановлено, що при оптимальному вмісті нанонаповнювача спостерігали зсув початку термічної деструкції у область вищих температур, зменшення відносної втрати маси та підвищення термостійкості полімеру. При цьому найбільшою стійкістю до підвищених температур характеризуються полімерні матеріали, що містять у своєму складі НФСС у кількості $q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч. Такі матеріали можливо використовувати до температури 555 К без істотної втрати маси чи структурних змін. Паралельно досліджено вплив триметоприму ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) як біоцидного наповнювача на фізико-механічні властивості та структуру епоксидних покриттів. Введення у епоксидний зв'язувач триметоприму за вмісту $q = 5,0 \dots 15,0$ мас.ч. сприяє підвищенню модуля пружності при згинанні з $E = 2,9$ ГПа до $E = 3,67$ ГПа, ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² до $W = 12,8$ кДж/м² та межі міцності при згинанні з $\sigma_b = 48,0$ МПа до $\sigma_b = 87,7$ МПа. Методам ширококутової рентгенографії виявлено зростання Бреггівської відстані між молекулярними ланцюгами полімерної матриці, що свідчить про її ущільнення. Методом ІЧ-спектрального аналізу доведено, що наповнювач триметоприм забезпечує доотвердження епоксидного покриття. На основі комплексних структурних досліджень запропоновано структурну та молекулярну модель взаємодії інгредієнтів полімерної системи.

Розділ 4. Розроблено математичну модель, що дозволяє оптимізувати склад епоксидних покриттів з використанням наповнювачів різної фізико-хімічної природи і дисперсності. Проведено активний експеримент,

відповідно до ортогонального плану другого порядку з повним факторним експериментом. Встановлено оптимальні співвідношення триметоприму та нанофулерено-сажової суміші, що забезпечують підвищення адгезійної міцності та ударної в'язкості покриттів. Результати статистичної обробки підтвердили адекватність та відтворюваність отриманої моделі, а також значущість усіх коефіцієнтів регресії. Запропонована модель може бути використана для прогнозування властивостей і розробки ефективних захисних покриттів для суднових конструкцій. На основі математичного моделювання властивостей захисних покриттів запропоновані варіанти композицій, які досліджували при змінних температурах. Обґрунтовано доцільність використання епоксикомпозитів, модифікованих нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю (НФСС) та триметопримом (ТМП), як функціональних наповнювачів для підвищення термічної стабільності покриттів. На основі проведених досліджень методом термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу, встановлено, що при комплексному введенні НФСС і ТМП температура початку втрати маси збільшується з 587 К до 642 К, а температура екзотермічної реакції – з 518 К до 568 К. Встановлено, що найбільш ефективним є покриття ЕКП 2, у якому досягнуто максимального значення енергії активації термодеструкції – 175 кДж/моль. Описано механізми фізичної, хімічної та π – π -взаємодії між компонентами системи, які сприяють уповільненню процесів термічної деструкції полімерної матриці. Запропоновано модель просторової взаємодії компонентів, що ілюструє їхній вплив на структурну стабільність композиту.

Додатково досліджено корозійну стійкість полімерних захисних покриттів, призначених для поверхонь навігаційного комплексу суден. Визначення питомого опору та ємності здійснювалося методом імпедансної спектроскопії впродовж 30 діб у трьох модельних середовищах: сірчана кислота, ацетон та морська вода. Встановлено, що покриття ЕКП-3, яке містить у своєму складі 10 мас.ч. триметоприму і 0,05 мас.ч. нанодисперсної фулерено-сажової суміші характеризується підвищеними показниками

антикорозійних характеристик завдяки формуванню щільної сітки з низькою дифузійною проникністю. Механізм підвищення стійкості включає хімічне зшивання полімерної матриці, ефект лабіринтового бар'єру, що забезпечує нанонаповнювач та гідрофобізацію структури.

Розроблені епоксидні покриття для захисту поверхонь навігаційного комплексу впроваджено на балкерному судні m/v "Berge Boroad Peak" та у навчальному процесі при підготовці аспірантів II-го року навчання, спеціальності 275 Транспортні технології, при викладанні дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів».

Ключові слова: захисне покриття, композит, адгезія, модуль пружності, ударна в'язкість, механізм руйнування, структура, електронна мікроскопія, експлуатація, структурно-молекулярна модель, математична модель, корозійна стійкість.

ABSTRACT

Sharanov V.D. Method for increasing the reliability of a ship's navigation complex by using modified epoxy coatings – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the Doctor of Philosophy on a specialty 275 Transportation technologies. – Kherson State Marine Academy of the Ukraine's Ministry of Education and Science, Kherson, 2025.

The dissertation considers the current scientific and technical problem of ensuring the reliable operation of navigation equipment of ships by developing new epoxy protective coatings. Traditional protective coatings are ineffective due to low adhesion and physical and mechanical properties, which contributes to the corrosion destruction of metal surfaces of navigation complex equipment already at the initial stages of vessel operation. Therefore, an effective means of protecting the navigation complex equipment of ships is a coating based on epoxy oligomers containing hydroxyl, ether, and epoxy groups. These polar groups provide high interaction energy with the metal base and promote diffusion due to compatibility with metal oxides. At the same time, active fillers are used to increase protective coatings'

complex properties. However, the choice of fillers should be based on compliance with international standards and conventions that provide for the absence of lead, tributyltin, and other harmful additives in the binder. Thus, integrating new polymer coatings to improve the operational and repair characteristics of the vessel's navigation complex meets modern requirements for energy efficiency, environmental friendliness, and reliability of water transport.

The work aims to increase the reliability of the surfaces of ships' navigation equipment by using epoxy composite coatings with predicted properties and established patterns of influence of active ingredients on the interfacial interaction of the «polymer-filler» system.

The scientific novelty of the work:

1. For the first time, a method has been developed to increase the reliability of the surfaces of ship navigation equipment by using nanomodified epoxy coatings, which differs from the known ones by taking into account the optimal content of the nanodispersed fullerene-carbon black mixture ($q = 0.025 \dots 0.050$ wt. parts), which provides directed regulation of the adhesive, physicomechanical and thermophysical properties of adhesives due to the interfacial interaction of the functional groups of the binder with nanoparticles, reducing residual stresses, which in the complex leads to an increase in the service life of the coatings.

2. For the first time, a structural-molecular model of the interaction of the ingredients of a polymer coating has been obtained and substantiated, according to which the primary amino groups ($-\text{NH}_2$) of trimethoprim initiate additional curing of the coatings with the formation of a spatially crosslinked polymer network of increased density, which allows expanding the operational and repair characteristics of the surfaces of the navigation complex.

3. A mathematical model of the influence of the content of heterogeneous fillers on the mechanical characteristics of the polymer has been developed, which allows for the prediction of strength parameters (adhesive strength, impact strength) with an accuracy of 95% and differs from existing models in that it takes into account the significance of regression coefficients according to the Student's t-test, graphical

analysis of the errors of the calculated coefficients, and the adequacy of the model was checked using the Fisher criterion.

4. A model has been developed that reveals the idea of the influence of active ingredients on the thermal stability of an epoxy composite coating, which differs from the known ones by taking into account a dual modification mechanism: chemical crosslinking of the polymer matrix with trimethoprim due to primary amino groups and the formation of π – π interactions with a fullerene-carbon black mixture, which creates a diffusion-barrier structure, suppressing thermo-oxidative processes, thereby increasing the operating temperature range of the protective coating from 518 K to 568 K.

The introduction substantiates the need to monitor the condition of the external surfaces of the navigation complex, taking into account the requirements of the International Maritime Organization (IMO), the SOLAS Convention, classification societies (DNV, Lloyd's Register), and the International Association IALA. It is shown that to increase resistance to the influence of an aggressive environment and ensure environmental safety, it is advisable to search for new environmentally friendly components to create effective anti-corrosion coatings.

Section 1. An analysis of modern literary sources on improving the operational characteristics of polymer coatings used to protect the navigation equipment of ships is carried out. The importance of water transport in global logistics is emphasized, and attention is drawn to the fact that the reliability of ship radio equipment and systems (GPS, radars, echo sounders, compasses, dynamic positioning systems, ECNIS, AIS, and satellite communication systems) largely depends on the protection of their metal surfaces from corrosion. Additionally, the mechanisms of corrosion destruction of carbon steels encountered during the operation of navigation equipment and methods of their protection are considered.

Section 2. The characteristics of the ingredients used to form epoxy coatings intended to protect the surfaces of the ship's navigation complex are presented. To create protective coatings, the epoxy oligomer ED-20 was selected, which was modified with a structurally active nanodispersed fullerene-carbon black mixture, a

biocidal additive, and cured with an amine hardener PEPA. The research methods are described, particularly the determination of adhesion strength, residual stresses, physical-mechanical and thermophysical characteristics, and the study of corrosion resistance. Structural studies of the coatings were carried out using optical, electron microscopy, IR spectroscopy, and wide-angle radiography. Mathematical and experimental planning was applied using a second-order orthogonal plan and statistical processing of the results to determine the optimal ratio of ingredients.

Section 3. The influence of nanodispersed fullerene-carbon black mixture (NFSS) on the operational characteristics of epoxy coatings intended for the protection of the navigation complex of the ship was studied. The optimal content of the nanodispersed fullerene-carbon black mixture ($q = 0.050 \dots 0.075$ pph) was established, at which an improvement in adhesion strength by 1.5 times and physical and mechanical properties by 2.0...2.2 times was observed due to the uniform distribution of nanoparticles and a decrease in residual stresses. According to the results of thermogravimetric and differential thermal analysis, it was found that at the optimal content of nanofiller, a shift of the onset of thermal destruction to the region of higher temperatures was observed, a decrease in relative mass loss, and an increase in the thermal stability of the polymer were observed. At the same time, the most significant resistance to elevated temperatures is characterized by polymeric materials containing NFSS in their composition in an amount of $q = 0.025 \dots 0.050$ pph. Such materials can be used up to a temperature of 555 K without significant mass loss or structural changes. In parallel, the effect of trimethoprim ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) as a biocidal filler on the physical and mechanical properties and structure of epoxy coatings was studied. Introduction of trimethoprim into the epoxy binder at a content of $q = 5.0 \dots 15.0$ pph. Contributes to an increase in the modulus of elasticity in bending from $E = 2.9$ GPa to $E = 3.67$ GPa, impact strength from $W = 7.0$ kJ/m² to $W = 12.8$ kJ/m² and the ultimate strength in bending from $\sigma_b = 48.0$ MPa to $\sigma_b = 87.7$ MPa. Wide-angle radiography methods revealed an increase in the Bragg distance between the polymer matrix's molecular chains, indicating its densification. IR spectral analysis proved that the filler trimethoprim

provides additional hardening of the epoxy coating. Based on comprehensive structural studies, a structural and molecular model of the interaction of the ingredients of the polymer system was proposed.

Section 4. A mathematical model was developed to optimize the composition of epoxy coatings using fillers of different physicochemical natures and dispersions. An active experiment was conducted according to the second-order orthogonal design with a complete factorial experiment. The optimal ratios of trimethoprim and nano fullerene-carbon black mixture were established, which ensure an increase in the adhesion strength and impact toughness of the coatings. The results of statistical processing confirmed the adequacy and reproducibility of the obtained model and the significance of all regression coefficients. The proposed model can be used to predict the properties and develop effective protective coatings for ship structures.

Based on mathematical modeling of the properties of protective coatings, variants of compositions were proposed, which were studied at variable temperatures. The feasibility of using epoxy composites modified with nanodispersed fullerene-carbon black mixture (NFSS) and trimethoprim (TMP) as functional fillers to increase the thermal stability of coatings was substantiated. Based on the studies conducted by the method of thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis, it was established that with the complex introduction of NFSS and TMP, the temperature of the onset of mass loss increases from 587 K to 642 K, and the temperature of the exothermic reaction – from 518 K to 568 K. It was established that the most effective is the EKP 2 coating, in which the maximum value of the activation energy of thermal destruction is achieved – 175 kJ/mol. The mechanisms of physical, chemical, and π – π interaction between the components of the system, which contribute to the slowing down of the processes of thermal destruction of the polymer matrix, are described. A model of spatial interaction of components is proposed, illustrating their influence on the structural stability of the composite.

Additionally, the corrosion resistance of polymer protective coatings intended for the surfaces of the navigation complex of ships was investigated. The specific

resistance and capacitance were determined by impedance spectroscopy for 30 days in three model environments: sulfuric acid, acetone, and seawater. It was established that the EKP-3 coating contains 10 pph of trimethoprim and 0.05 pph of the nanodispersed fullerene-carbon black mixture characterized by increased anti-corrosion characteristics due to the formation of a dense network with low diffusion permeability. The mechanism of increasing stability includes chemical crosslinking of the polymer matrix, the effect of a labyrinth barrier provided by the nanofiller, and hydrophobicization of the structure.

The developed epoxy coatings for the protection of the surfaces of the navigation complex were implemented on the bulk carrier m/v “Berge Boroad Peak” and in the educational process during the training of postgraduate students of the 2nd year of study, specialty 275 Transport Technologies, when teaching the discipline “Restoration of the technical condition of vehicles.”

Keywords: protective coating, composite, adhesion, modulus of elasticity, impact strength, fracture mechanism, structure, electron microscopy, operation, structural-molecular model, mathematical model, corrosion resistance.

ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:

1. Сапронов О.О., **Шаранов В.Д.**, Воробйов П.О., Сапронова А.В., Настасенко В.О., Палагній В.І.: Новітні полімерні матеріали для антикорозійного захисту поверхонь суднових вантажних та палубних механізмів. Науковий вісник ХДМА. **2** (25), 48-58 (2021). *База даних – Google Scholar.* (<https://doi.org/10.33815/2313-4763.2021.2.25.048-058>) (Внесок автора: дослідження корозійної стійкості композитних матеріалів у лабораторних умовах).
2. Сапронов О.О., **Шаранов В.Д.**: Підвищення надійності роботи засобів навігації для ефективної експлуатації рухом водного транспорту. Наукоємні технології. **4** (64), 509-520 (2024). *База даних – Google Scholar.* (DOI: <https://doi.org/10.18372/2310-5461.63.19761>) (Внесок автора: розрахунок енергії активації термічної деструкції).
3. Sapronov O., Demchenko V., **Sharanov V.**, Sapronova A.: Improvement of the characteristics of protective coatings intended for the protection of surfaces of aids navigation water transport. Transport Development, (1(24), 100-113 (2025). *База даних – Google Scholar.* (DOI: <https://doi.org/10.33082/td.2025.1-24.08>) (Внесок автора: оптимізація вмісту інгредієнтів захисного покриття з використанням програмного забезпечення Statgraphics Centurion 19).

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

1. Sapronov O.O., Dyadyura K., Vorobiov P.O., **Sharanov V.D.**, Karpash M.O, Bishchak R.T., Hrebenyk L.: Corrosion-Resistant Epoxy Coatings Filled with Nanoparticles of Vegetable Origin to Protect Water Vehicles. Journal of Nano-and Electronic Physics. **15**(5), 1-7 (2023). *База даних – Scopus та Web of Science.* ([https://doi.org/10.21272/jnep.15\(5\).05025](https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05025)). (Внесок автора: візуальний аналіз поверхонь після витримки полімерних покриттів у середовищі річкової води).
2. 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. *Functional Materials*. **31** (1), 26-33 (2024). *База даних – Scopus та Web of Science*. (<https://doi.org/10.15407/fm31.01.26>). (Внесок автора: формування полімерних композитів і дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення).
3. Sapronov O.O., Maruschak P.O., Demchenko V.L., Bishchak R.T., **Sharanov V.D.**, Danylenko D.O., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Vorobiov P.O., Yurenin K.Yu., Aleksenko V.L.: Study of thermal effects in polymer coatings with increasing temperature. *Functional Materials*. **32** (3), 405-410 (2025). *База даних – Scopus та Web of Science*. ([doi:http://dx.doi.org/10.15407/fm32.03.1](http://dx.doi.org/10.15407/fm32.03.1)). (Внесок автора: дослідження термостійкості епоксидних композитів та обговорення їх результатів).
 4. Sapronov O.O., Demchenko V.L., **Sharanov V.D.**, Danylenko D.O., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Vorobiov P.O., Yurenin K.Yu., Fostyk P.P., Banha M.M., Sytnyk I.O.: Investigation of properties and structure of polymer coatings based on epoxy polymer and trimethoprim. *Functional Materials*. 2025. **32** (4), 578-585. *База даних – Scopus та Web of Science*. (<https://doi.org/10.15407/fm32.04.578>). (Внесок автора: дослідження термостійкості епоксидних композитів та обговорення їх результатів).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., **Шаранов В.Д.**, Сметанкін С.О.: Модифікування реактопластичного зв'язувача для забезпечення термостабільності композицій призначених для ремонту деталей транспорту. XIV Міжн. наук.-практ. Конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування». pp. 273-275, Херсон, 16-18 березня (2023). (Внесок автора: підготовка модифікованих полімерів до дослідження термічної стійкості).
2. Сапронов О.О., Вороненко С.В., **Шаранов В.Д.**, Сапронова А.В., Сметанкін С.В.: Дослідження термостійкості епоксидних композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками за методом Бройдо. XV Міжн. наук.-практ. Конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті

- (MINTT-2023)». pp. 321-322, Херсон, 24-25 травня (2023). (Внесок автора: статистична обробка результатів дослідження термічної стійкості).
3. Сапронов О.О., **Шаранов В.Д.**, Сапронова А.В., Сметанкін С.О.: Адгезійна міцність полімерних матеріалів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем. IX Міжн. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». р. 157-158, Луцьк, 30 травня – 1 червня (2023). (Внесок автора: формування полімерних композитів і дослідження адгезійної міцності).
 4. Соценко В.В., **Шаранов В.Д.**, Сапронова А.В., Браїло М.В.: Підвищення надійності роботи засобів навігації водного транспорту. III Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», pp.115-116, Херсон, 22 листопада (2023). (Внесок автора: вимірювання питомого опору розроблених покриттів у агресивних середовищах та їх систематизація).
 5. Сапронов О.О., Даниленко Д.О., **Шаранов В.Д.**, Сапронова Л.О., Банга М.М., Сметанкін С.О., Акбутаєв Т.О., Романенко Р.М.: Полімерне покриття для захисту поверхонь водного транспорту. VIII Міжн. наук.-практ. конф. [Сучасні технології промислового комплексу – 2024]. (Херсон-Хмельницький, 17-19 вересня 2024). Херсон-Хмельницький: ХНТУ. 2024. С. 118-120. (Внесок автора: підготовка полімерних матеріалів до дослідження залишкових напружень та проведення експерименту).
 6. **Шаранов В.Д.**: Розроблення антикорозійних покриттів для суднового радіонавігаційного комплексу. XVI Міжн. наук.-практ. конф. [Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2024)]. (Херсон, 29-31 травня 2024). Херсон: ХДМА. 2024. С. 406.
 7. Сапронов О.О., Демченко В.Л., **Шаранов В.Д.**, Даниленко Д.О., Соценко В.В., Банга М.М.: Підвищення теплофізичних характеристик полімерних покриттів призначених для захисту засобів навігації. VI Міжн. морська наук.-практ. конф. кафедри СЕУ і ТЕ [Marine Power Plants & Operation MPP&O-2025]. (Одеса, 4 березня 2025). Одеса: ОНМУ. 2025. С.255-258. (Внесок автора: формування матеріалів для проведення термогравіметричного аналізу та обґрунтування отриманих результатів).

8. Соценко В.В., Сапронова А.В., Браїло М.В., Воробйов П.О., **Шаранов В.Д.**, Торопенко В.В.: Підвищення ударної в'язкості захисних покриттів шляхом оптимізації вмісту інгредієнтів. Міжн. наук.-техн. конф. [Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», присвячена 180-річчю з дня народження Івана Пулюя та 65-річчю з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя]. (Тернопіль, 28-29 травня 2025). Тернопіль: ТНТУ. 2025. С.106-107. (Внесок автора: обґрунтування результатів дослідження ударної в'язкості).

Патенти України на корисну модель:

1. Патент 160686 Україна, МПК (2025.01) C09D 4/00. Спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації. Сапронов О.О., **Шаранов В.Д.**, Сапронова Л.О., Даниленко Д.О., Сапронова А.В., Алексенко В.Л., Даниленко О.Б., Воробйов П.О., Фостик П.П., Шаранов О. В., Банга М.М.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u202405766; заявл. 05.12.2024; опубл. 01.10.2025, бюл. № 40. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1879007/> (Внесок автора: обґрунтування результатів дослідження теплостійкості епоксикомпозитного покриття).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО РОЗРОБКИ І ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЗАХИСТУ ПОВЕРХОНЬ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ.....	27
1.1 Особливості функціонування суднових радіотехнічних навігаційних систем.....	27
1.2 Характеристика корозійних процесів при експлуатації суднових радіотехнічних навігаційних систем.....	34
1.3 Використання полімерних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик суднового навігаційного обладнання.....	42
1.4 Висновки та постановка завдань дослідження.....	47
РОЗДІЛ 2 ВИКОРИСТАНІ ІНГРЕДІЄНТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИПРОБОВУВАНЬ.....	49
2.1 Компоненти для формування полімерного покриття.....	49
2.2. Формування полімерних покриттів.....	51
2.3 Методи досліджень епоксидних покриттів.....	51
2.3.1 Дослідження адгезійної міцності.....	51
2.3.2 Дослідження залишкових напружень.....	51
2.3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей.....	51
2.3.4 Дослідження теплофізичних властивостей.....	52
2.3.5 Дослідження корозійної стійкості.....	52
2.4 Дослідження структури захисних покриттів.....	53
2.4.1 Оптична мікроскопія.....	53
2.4.2 Електронна мікроскопія.....	53
2.4.3 ІЧ-спектральний аналіз.....	54
2.4.4 Ширококутова рентгенографія.....	54

2.5 Визначення оптимального вмісту інгредієнтів при розробленні епоксикомпозитних захисних покриттів.....	54
РОЗДІЛ 3 СТВОРЕННЯ НОВИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ, НАПОВНЕНИХ РІЗНОДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ, ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХОНЬ НАВІГАЦІЙНОГО ОБЛАДНАННЯ.....	55
3.1 Дослідження впливу нанодисперсної фулерено-сажової суміші на властивості і структуру епоксидних композитів	55
3.2 Створення епоксикомпозитних покриттів, що містять нанодисперсну фулерено-сажову суміш для поліпшення теплофізичних характеристик поверхонь навігаційного обладнання суден.....	62
3.3 Створення епоксикомпозитних покриттів, що містять мікродисперсний триметоприм для поліпшення фізико-механічних характеристик поверхонь навігаційного обладнання суден.....	70
3.4 Структурно-молекулярна модель взаємодії інгредієнтів розробленого полімерного покриття.....	79
3.5 Дослідження властивостей захисних покриттів в умовах впливу змінних температур для ефективної експлуатації поверхонь навігаційного обладнання суден.....	82
3.6 Висновки.....	96
РОЗДІЛ 4 ОПТИМІЗАЦІЯ ІНГРЕДІЄНТІВ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ НАВІГАЦІЙНОГО КОМПЛЕКСУ СУДНА ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	100
4.1 Математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні полімерних покриттів з підвищеними показниками адгезійної і когезійної міцності для поверхонь навігаційного комплексу суден.....	100
4.2 Дослідження робочого температурного діапазону експлуатації захисних покриттів, призначених для поверхонь навігаційного комплексу суден.....	116
4.3 Дослідження корозійної стійкості захисних покриттів призначених для поверхонь навігаційного комплексу суден.....	127

4.4 Метод одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації.....	136
4.5 Склад, технологія формування та впровадження епоксикомпозитних захисних покриттів.....	140
4.6 Висновки.....	145
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ	149
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	153
ДОДАТКИ.....	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ – композитний матеріал

ЕКП – епоксикомпозитне покриття

ПЕПА – поліетиленполіамін

НФСС – нанодисперсна фулерено-сажова суміш

ТМП – триметоприм

σ_a – адгезійна міцність при відриві

σ_z – залишкові напруження

σ_b – межа міцності при згинанні

E – модуль пружності при згинанні

W – ударна в'язкість

α – термічний коефіцієнт лінійного розширення

ρ – питомий опір

c – питома ємність

ВСТУП

Актуальність теми. Засоби навігації впливають на безпеку та ефективність руху суден при перевезенні різномірних вантажів водними шляхами. Зокрема, це стосується перевезення енергоресурсів (газ, нафта, нафтопродукти), які є вкрай необхідними для забезпечення надійної роботи промислових підприємств та потреб промисловості. До засобів навігації входить обладнання (антени, ехолоти, радары, компаси) і системи (системи ідентифікації, динамічного позиціонування, радіо і супутникового зв'язку та ін.), які призначені для навігації в морі та ефективного управління судном у процесі експлуатації. Тому, для підвищення терміну експлуатації засобів навігації актуальним є захист їх поверхонь, від впливу змінного агресивного середовища (наявність ознак корозії, механічних пошкоджень, зношування захисних покриттів) відповідно до вимог Міжнародної морської організації (IMO) та Міжнародної конвенції про охорону людського життя на морі (SOLAS, розділи IV, V). Згідно з правилами класифікаційних товариств (DNV, Lloyd's Register), під час щорічного огляду судна перевіряють стан навігаційного обладнання, включаючи стан захисних покриттів. При виявленні дефектів у вигляді корозії, тріщин або пошкодження покриттів необхідно виконувати його заміну (огляди кожні 5 років). Окрім того, згідно Міжнародної асоціації навігаційного забезпечення мореплавства і маякових служб (IALA, розділ 6.2.1.2-6.2.1.4), покриття не повинні містити свинець, трибутилолово, трибутилтін та інші шкідливі добавки. При цьому комплексний аналіз наукових праць Пащенко Є.О., Букетова А.В., Стухляка П.Д., Юрженка М.В., Мамуні Є.П. (Україна), Цзюньфен Чена, Венлянь Тяня, Ліан-Куй Ву (Китай), Томаса Капарроса, Марії Гонсалес, Пабла Мартинес-Рубіо, (Іспанія) та ін., засвідчує, що одним із провідних напрямів інженерії полімерних матеріалів є цілеспрямоване використання функціонально-активних добавок. Введення таких добавок дозволяє здійснювати регульований вплив на кінетику та механізми структурування полімерної

матриці на етапі формування, що забезпечує створення ієрархічно впорядкованої внутрішньої структури з високими показниками міцності. Отже, у цьому контексті виникає необхідність пошуку екологічно безпечних інгредієнтів (які враховують вимоги міжнародних організацій, класифікаційних товариств, асоціацій і конвенцій), здатних не лише замінити шкідливі компоненти, а й покращити функціональні властивості захисних полімерних систем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати експериментальних досліджень, представлених у роботі, отримано у рамках виконання держбюджетної науково-дослідної теми: «Розробка зносостійких модифікованих епоксипластів для ремонту і підвищення надійності морського транспорту та техніки військового призначення» (№ д.р. 0123U102016). Автор був виконавцем у даній держбюджетній науково-дослідній темі.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – підвищити надійність поверхонь навігаційного обладнання суден за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів із прогнозованими властивостями і встановленими закономірностями впливу активних інгредієнтів на міжфазову взаємодію системи «полімер–наповнювач».

Завдання, які заплановано вирішити для досягнення мети роботи:

1. Дослідити властивості епоксикомпозитних покриттів, наповнених нанодисперсним наповнювачем, призначених для захисту поверхонь навігаційного обладнання суден;
2. Дослідити структуру епоксикомпозитних захисних покриттів, наповнених активним нанодисперсним наповнювачем;
3. Дослідити вплив мікродисперсного наповнювача на структуроутворення епоксикомпозитних захисних покриттів та обґрунтувати доцільність його використання як функціонального наповнювача при формуванні покриттів для захисту поверхонь суднового навігаційного обладнання.

4. Розробити математичну модель оптимізації вмісту інгредієнтів в епоксидному композиті для підвищення адгезійної і когезійної міцності епоксикомпозитних покриттів, призначених для ремонту і обслуговування поверхонь суднового навігаційного обладнання.

5. Оцінити вплив бідисперсного наповнювача на корозійну стійкість епоксикомпозитних покриттів у середовищах, характерних для експлуатації суднового навігаційного обладнання.

6. Розробити рекомендації щодо впровадження у промисловість і навчальний процес нових епоксикомпозитних покриттів, призначених для захисту поверхонь навігаційного обладнання суден.

Об'єктом дослідження є процеси і явища підвищення надійності навігаційного комплексу суден, що експлуатуються під впливом агресивних середовищ, за рахунок ефективного застосування модифікованих епоксидних покриттів.

Предметом дослідження є фізико-хімічні характеристики епоксидних покриттів та вплив інгредієнтів на міжфазову взаємодію в системі «полімер-наповнювач», «покриття–субстрат».

Методи дослідження. Для дослідження структури захисних покриттів використовували: інфрачервону спектроскопію, оптичну та електронну мікроскопію, диференційно-термічний (ДТА)-аналіз, термогравіметричний (ТГА)-аналіз, ширококутову рентгенографію. Дослідження комплексу адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей, корозійної стійкості епоксидних покриттів виконано згідно стандарту ASTM та міжнародної організації зі стандартизації ISO. Для оптимізації вмісту різнодисперсних наповнювачів у полімерному зв'язувачі використано пакет програмного забезпечення STATGRAPHICS® Centurion XVI.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше розроблено метод підвищення надійності поверхонь навігаційного обладнання суден шляхом застосування наномодифікованих епоксидних покриттів, який відрізняється від відомих врахуванням

оптимального вмісту нанодисперсної фулерено-сажової суміші ($q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч.), що забезпечує спрямоване регулювання адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей адгезивів за рахунок міжфазової взаємодії функціональних груп зв'язувача з наночастками, зниження залишкових напружень, що у комплексі приводить до підвищення ресурсу роботи покриттів.

2. Вперше отримано і обґрунтовано структурно-молекулярну модель взаємодії інгредієнтів полімерного покриття, згідно якої первинні аміногрупи ($-\text{NH}_2$) триметоприму ініціюють додаткове отверджування покриття з формуванням просторово зшитої полімерної сітки підвищеної щільності, що дозволяє збільшити експлуатаційно-ремонтні характеристики поверхонь навігаційного комплексу.

3. Розроблено математичну модель впливу вмісту різнодисперсних наповнювачів на механічні характеристики полімеру, яка дозволяє з точністю 95 % прогнозувати параметри міцності (адгезійну міцність, ударну в'язкість) і відрізняється від існуючих моделей тим, що враховує значущість коефіцієнтів регресії за критерієм Стюдента, графічний аналіз похибок розрахункових коефіцієнтів, а адекватність моделі перевірено за критерієм Фішера.

4. Розроблено модель, що розкриває уявлення про вплив активних інгредієнтів на термічну стійкість епоксикомпозитного покриття, яка відрізняється від відомих врахуванням подвійного механізму модифікації: хімічного зшивання полімерної матриці триметопримом за рахунок первинних аміногруп і формуванням π - π -взаємодій з фулерено-сажовою сумішшю, що створює дифузійно-бар'єрну структуру, пригнічуючи термоокислювальні процеси, тим самим збільшуючи робочий температурний діапазон захисного покриття з 518 К до 568 К.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених експериментальних досліджень отримано результати, які використані для створення нових епоксикомпозитних покриттів з покращеними характеристиками для тривалої експлуатації поверхонь навігаційного

комплексу в умовах впливу агресивного морського середовища. Дослідно-промислово перевірку полімерних покриттів, технологію формування та нанесення проведено на балкерному судні m/v “Berge Boroad Peak”. Впровадження розробленого захисного покриття дозволяє: підвищити адгезійні властивості захисних покриттів у 1,5...2,0 рази, антикорозійні властивості устаткування у 1,5...1,8 рази.

Додатково матеріали впроваджено в навчальному процесі Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності 275 Транспортні технології II року денної форми навчання, при викладанні дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів». Технологію формування дисперсно-наповнених полімерних покриттів, призначених для відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням поверхонь навігаційного комплексу використано при підготовці лекційного і практичного курсів.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем самостійно проведено підбір компонентів для формування захисних покриттів із урахуванням вимог міжнародних організацій, класифікаційних товариств, асоціацій і конвенцій. Здійснено виготовлення серії експериментальних зразків та проведено їх випробування для визначення значень фізико-механічних, адгезійних, теплофізичних характеристик. Виконано порівняльну оцінку ефективності запропонованих композицій з відомими покриттями фірми NEMPEL. Спільно із науковим керівником д.т.н., професором Сапроновим О.О. встановлено закономірності впливу різнодисперсних добавок на процеси структуроутворення з використанням ІЧ-спектрального, ДТА-, ТГА- аналізу. Спільно із науковим керівником д.хім.н., старшим дослідником Демченком В.Л., уточнено інтерпретацію експериментальних даних отриманих методом рентгеноструктурного аналізу та оптичної мікроскопії.

Наукова новизна, теоретичні положення та прикладні результати дисертаційної роботи є здобутком здобувача, виконані в рамках затвердженої наукової тематики під керівництвом наукових керівників д.т.н., професора Сапронова О.О. і д.хім.н., старшого дослідника Демченка В.Л.

Апробація результатів дисертації. Обговорення результатів роботи здійснено на наступних наукових конференціях: XIV Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування», (Херсон, 2023 р.); XV Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2023, 2024)», (Херсон, 2023, 2024 рр.); IX Міжн. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування», (Луцьк, 2023 р.); III Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», (Херсон, 2023 р.); VIII Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2024», (Херсон-Хмельницький, 2024 р.); VI Міжн. морськ. наук.-практ. конф. каф. СЕУ і ТЕ «Marine Power Plants & Operation MPP&O-2025», (Одеса, 2025 р).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 16 наукових працях: 4 статі у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 3 статі у фахових виданнях, 8 матеріалів конференцій, 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота містить: вступ, чотири розділи, основні висновки, використану літературу, додатки. Робота викладена на 123 сторінках машинописного тексту, містить 41 рисунок, 29 таблиць, 110 літературних джерел, загальний обсяг дисертації складає 171 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО РОЗРОБКИ І ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЗАХИСТУ ПОВЕРХОНЬ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ

Водний транспорт завдяки розвинутій логістиці здійснює перевезення не обмеженого обсягу різномірних вантажів. Тому водний транспорт є одним із найбільших світових перевізників, що обумовлено не лише його пропускнуою спроможністю, а й наявністю розвиненої інфраструктури портів та судноплавних маршрутів. При цьому своєчасність доставки продукції безпосередньо залежить від стабільності функціонування глобальних транспортних і навігаційних ланцюгів. У цьому контексті ключового значення набуває експлуатаційна надійність суднового обладнання, передусім радіолокаційних систем. Забезпечення їх безвідмовної роботи потребує системного контролю технічного стану зовнішніх поверхонь, включно з оцінюванням здатності захисних покриттів протидіяти дії агресивному навколишньому середовищі.

1.1 Особливості функціонування суднових радіотехнічних навігаційних систем

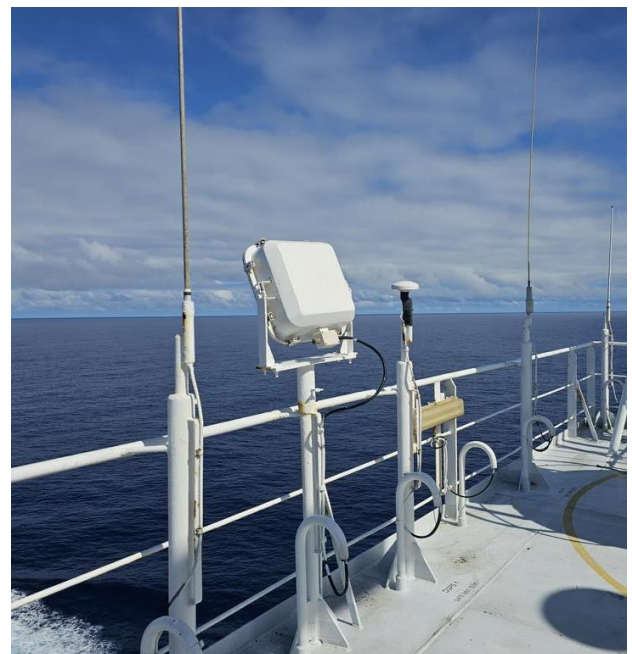
Суднове навігаційне обладнання – це сукупність різних технічних засобів, які призначені для визначення розташування суден, а також контролю за їх рухом. При цьому цифровізація і модернізація суднових радіотехнічних навігаційних систем забезпечує гарантування безпеки та ефективність плавання, скорочує витрати часу при перевезенні вантажів [1-3]. Морське навігаційне обладнання включає в себе спектр інструментів і систем, призначених для навігації в морі та ефективного управління судном у процесі експлуатації. До морського навігаційного обладнання можна віднести:

- радіонавігаційні системи;
- ехолоти;
- радары;
- автоматична система ідентифікації (AIC);
- компас (магнітний, гірокомпас);
- електронні картографічні навігаційні інформаційні система (ЕКНІС);
- системи динамічного позиціонування (Dynamic Positioning Systems);
- системи супутникового зв'язку.

Радіонавігаційна система включає глобальну систему супутникової навігації (GPS), яка надає точну інформацію про місце знаходження судна. GPS Global Position System (рис. 1.1) – надає точну інформацію про місцезнаходження судна у реальному часі відносно до інших суден, які знаходяться поруч. Отримуючи сигнали від кількох супутників, GPS-приймачі визначають точне розташування судна, забезпечуючи точну навігацію та планування маршруту.



а)



б)

Рис. 1.1. Антена GPS (Global Position System): а – контейнеровоза MAERSK KALMAR; б – контейнеровоза SPYROS V.

На сучасних судах є можливість інтегрування автоматичної системи ідентифікації (AIC) з приймачем GPS та гірокомпасом для передачі інформації, включаючи ідентифікатор морської рухомої станції (MMSI), статус навігації, швидкість повороту, швидкість руху відносно землі, координати положення [1].

Ехолоти (рис. 1.2), які використовуються для вимірювання глибини води під кілем судна (виконавчий пристрій), що дозволяє уникати загроз, прихованих під поверхнею води.

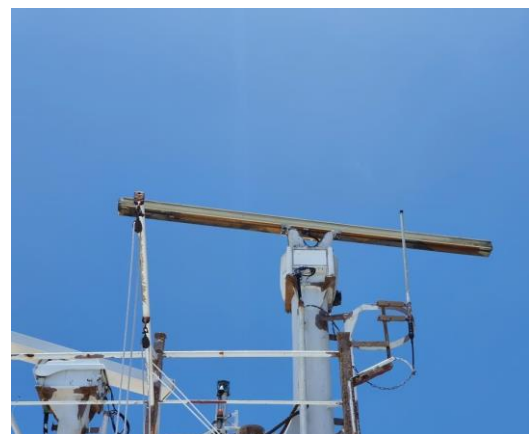


Рис. 1.2. Ехолот контейнеровоза SPYROS V.

Радари (рис. 1.3), які призначені для виявлення інших суден, перешкод та інших рухомих та не рухомих об'єктів у складних метеорологічних умовах та на великих відстанях [4-7].



а)



б)



в)

Рис. 1.3. Антена радару (Sperry Marine): а – контейнеровоза MAERSK KALMAR; б, в – контейнеровоза SPYROS V.

Відповідно, авторами праць [4, 5] показано, що радари відіграють ключову роль у моніторингу і контролі за рухом суден.

Автоматична система ідентифікації (AIC) (рис. 1.4), яка дозволяє суднам обмінюватися інформацією про своє місцезнаходження, курс, швидкість та інші експлуатаційні показники, покращуючи виявлення та запобігаючи зіткненням [3, 8].



а)



б)

Рис. 1.4. Антена автоматичного розпізнавання (Automatic Identityfication System): а – контейнеровоза MAERSK KALMAR; б – контейнеровоза SPYROS V.

За допомогою система ідентифікації AIS можна отримати важливі дані, що залежать від часу, такі як динамічне розташування та швидкість руху суден, та використовувати їх для підтримки досліджень у областях, пов'язаних з просторово-часових траєкторій руху, що впливають на логістику суднових перевезень.

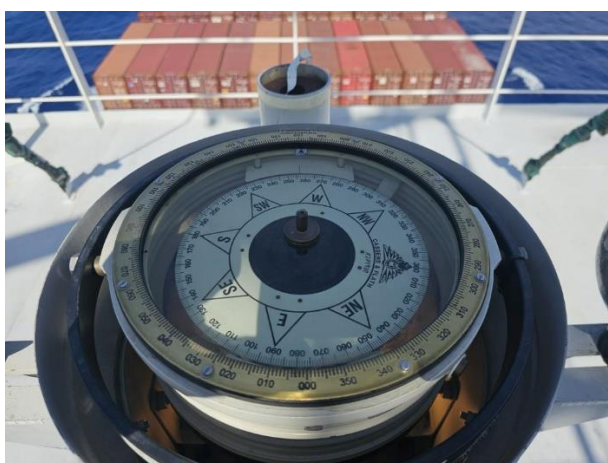
Компас виконує функцію одного з основних навігаційних інструментів, що використовується для визначення напрямку. Переважна більшість суден використовує наступні типи компасів: магнітний (рис. 1.5, а, в) та гірокомпас (рис. 1.5, б).



а)



б)



в)

Рис. 1.5. Компас контейнеровоза SPYROS V: а, в – магнітний; б – гідрокомпас.

Гірокомпас використовує властивості гіроскопа для визначення точної осі обертання землі та забезпечує більшу точність порівняно з магнітним компасом на який можуть впливати змінні зовнішні фактори.

Електронна Картографічна Навігаційна Інформаційна Система (ЕКНІС) (рис. 1.6), яка дозволяє візуалізувати маршрути, відстежувати позиціонування судна та отримувати інформацію про глибину, припливи та інші навігаційні параметри. Отримує сигнал від Global Position System (антени GPS).

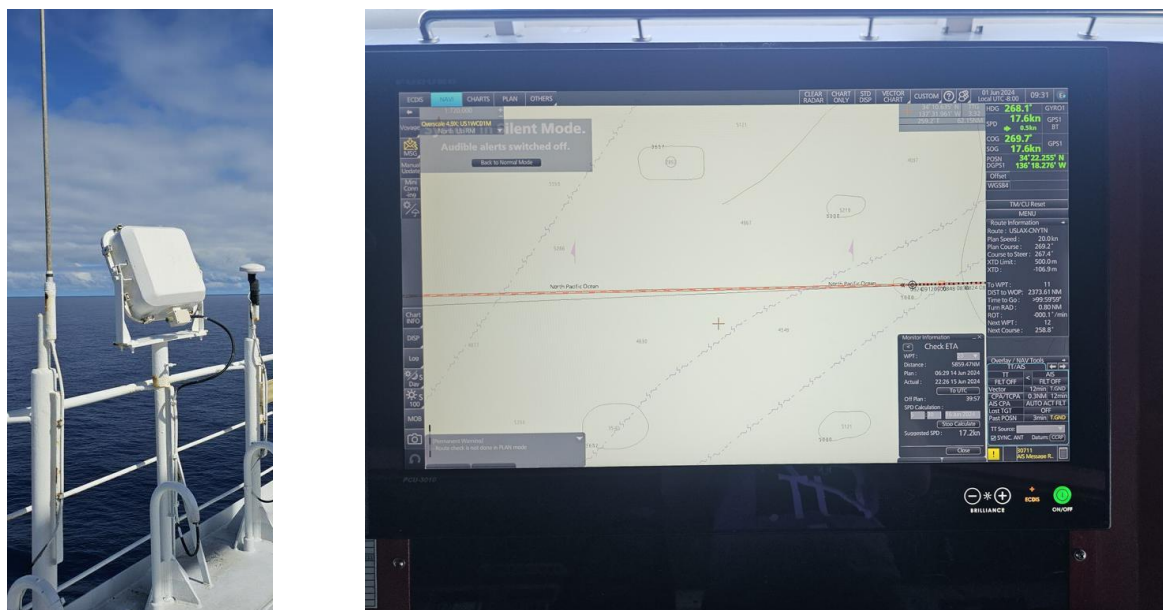
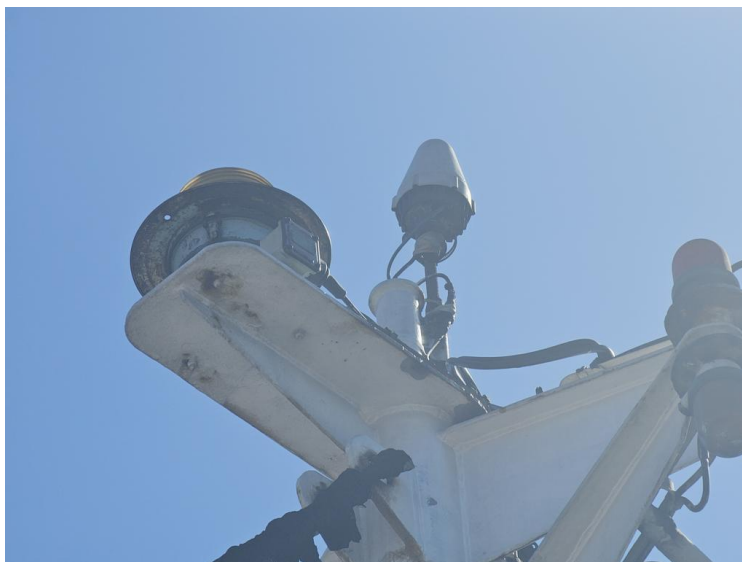


Рис. 1.6. Електронна Картографічна Навігаційна Інформаційна Система контейнеровоза SPYROS V.

Системи динамічного позиціонування (Dynamic Positioning Systems), яка являє собою систему динамічного утримання судна у заданій точці без використання якоря. Система є важливою при виконанні робіт у місцях, де є сильні течії чи пориви вітру [9].

Системи супутникового зв'язку. Системи супутникового зв'язку INMARSAT-C (рис. 1.7, а) заснована на цифровій технології, працює в режимі телекса і забезпечує передачу телексних повідомлень і невеликих форматів даних зі швидкістю 600 біт/с в режимі з проміжним накопиченням.



а)



б)

Рис. 1.7. Системи супутникового зв'язку контейнеровоза SPYROS V:
а – INMARSAT-C; б – SAILOR 100 GX.

Станція складається із антени з круговою діаграмою спрямованості (не потрібно позиціонування антени), блоку електроніки та телексного терміналу. Повідомлення з судна передається через супутник INMARSAT на БЗС, який підтверджує прийом повідомлень. Потім БЗС через берегові телекомунікаційні мережі передає повідомлення одержувачу. Середній час

проходження повідомлення «судно – берегового абонента» становить 3-6 хвилин, «судно – судно» – до 20 хвилин.

SAILOR 100 GX (рис. 1.7, б) – це передова 3-осьова стабілізована антена системи Ка-діапазону, розроблена для супутникової мережі Inmarsat Global Xpress®. Використовує один кабель між антеною та обладнанням, що проходить під палубою для захисту від сторонніх радіочастот, а також має вдосконалені функції (автоматичне калібрування азимуту, автоматичне калібрування кабелю), що значно скорочує час інсталяції. Забезпечує швидкий зв'язок із супутником під час запуску та повторне з'єднання в разі тимчасового блокування, після поганої погоди або слабкого сигналу.

Отже, аналіз вище наведеного суднового навігаційного обладнання і систем свідчить, що їх інтеграція та цифровізація підвищують рівень безпеки мореплавства, зменшують ризики аварійних ситуацій, оптимізують маршрути та скорочують витрати часу при перевезенні вантажів. При цьому своєчасне обслуговування навігаційного обладнання дозволяє забезпечити надійну роботу суден у різних гідрометеорологічних умовах експлуатації.

1.2 Характеристика корозійних процесів при експлуатації суднових радіотехнічних навігаційних систем

Експлуатація морського навігаційного обладнання передбачає вплив атмосферної корозії, якій піддаються зовнішні поверхні металоконструкцій, що експлуатуються на відкритому повітрі. Експлуатація металевих конструкцій у відкритому середовищі супроводжується їх постійною взаємодією з вологою та домішками атмосферного походження, що створює сприятливі умови для ініціювання та подальшого розвитку корозійного руйнування. За характером перебігу такі процеси переважно реалізуються за електрохімічним механізмом [10–13]. При електрохімічній корозії відбувається комплекс взаємопов'язаних реакцій, зокрема перетворення первинних продуктів окиснення металу в присутності електроліту та

розчинених у ньому газоподібних компонентів. Надалі формуються вторинні корозійні утворення у вигляді гідроксидних, фосфатних та силікатних сполук металів. Реалізація електрохімічного механізму корозії обумовлюється наявністю тонкого шару електроліту, функцію якого виконує плівка вологи, що утворюється внаслідок конденсації морської води або атмосферного повітря. При цьому товщина даної плівки може коливатися від декількох молекулярних шарів до одного міліметра. Також плівка вологи може містити гази, зокрема діоксид вуглецю (CO_2), діоксид сірки (SO_2), триоксид сірки (SO_3), діоксид азоту (NO_2), розчинних у повітрі. При цьому подібна плівка має відносно велику електропровідність – $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Слід зауважити, що плівка вологи постійно присутня на поверхні металу морського навігаційного обладнання. У цьому випадку виникнення гальванічних пар на поверхнях суднового навігаційного обладнання, де використовують у більшій мірі вуглецеві сталі (поверхні яких гетерогенні), відбувається за рахунок різниці потенціалів. Тобто, у даному випадку розглядається теорія локальних корозійних елементів, основні положення якої були сформульовані швейцарським вченим Де Ла Ріва і розвинуті у роботах Г.В. Акімова [14]. Згідно даної теорії це результат дії місцевих енергетично не однорідних елементів, тобто домішків металів або їх сполук з електронною провідністю електричного струму [15]. У такому випадку, при контакті з електролітом (у нашому випадку морська вода) на його поверхні виникають ділянки з меншим потенціалом (анодні) і з більшим потенціалом (катодні). При цьому створюються умови для перебігу анодної (окиснення металу) і катодної (відновлення окисника) реакції. Унаслідок анодних процесів іони металу переходять у електроліт, тоді як у твердому металі накопичуються електрони, що утворилися під час реакцій окиснення [16]. За умови різниці потенціалів електрони спрямовано переміщуються до катодних зон поверхні, де відбуваються реакції за участі компонентів корозійного середовища [17, 18].

До причин виникнення електрохімічної корозії можна віднести [19-22]:

- структурна неоднорідність металів, зумовлена фазовим і структурним складом матеріалу;
- формування на поверхні сталей оксидних утворень, присутність домішок, що порушують електрохімічну однорідність поверхневого шару;
- просторово нерівномірна концентрація окислювальних агентів у приповерхневій зоні «метал – електроліт», зокрема внаслідок відмінностей у вологості та ступені аерації окремих ділянок металевої поверхні;
- локальні температурні перепади, пов'язані з неоднаковим впливом фізичних чинників, що призводить до різної термічної активності окремих зон металоконструкцій у процесі їх контакту з електролітичним середовищем;
- контакт різнорідних металів.

Водночас швидкість атмосферної корозії визначається сукупністю зовнішніх умов, серед яких визначальними є:

- рівень зволоження металевої поверхні, що відповідає режимам мокрої або вологої атмосферної корозії;
- морфологічний стан поверхні конструкцій, зокрема ступінь їх пористості та забруднення;
- склад повітряного середовища, зумовлений наявністю гігроскопічних і хімічно агресивних компонентів.

Забруднення поверхонь металоконструкцій агресивними домішками відбувається в результаті функціонування суден у портовій зоні, де можливе переміщення змінних потоків забрудненого повітря від промислового обладнання, машин і механізмів. У такому випадку забруднення можна умовно поділити на дві групи:

- органічні;
- неорганічні.

Органічні – потрапляють на поверхню ззовні.

Неорганічні – надходять на поверхню як із зовнішнього середовища, так і формуватися безпосередньо в процесі хімічних перетворень атмосферних домішок, зокрема газоподібних сполук сірки, вуглецю, азоту та ін сполук.

Слід зазначити, що зазначені домішки характеризуються здатністю розчинятися у воді, та як наслідок активувати електрохімічну реакцію. Це пов'язано із утворенням концентрованої кислотності, що призводить до збільшення електропровідності плівок вологи, а малорозчинні, пухкі, несучільні продукти корозії. При цьому створюються умови для виникнення макро-гальванічних пар [23]. Крім агресивних газів, в морському середовищі утворюються частки твердих речовин і аерозолі солей, які осідаючи на поверхні металу, стають центрами конденсації вологи з повітря. У такому випадку перебіг атмосферної корозії лінійно пришвидшується. Зважаючи на вище зазначене у праці [24] представлені ефективні способи виявлення домішок на поверхнях металоконструкцій. Описано комплексний підхід по вивченню металевих поверхонь із застосуванням сучасних методів дослідження, зокрема: мас-спектрометрії, газової та рідинної хроматографії та лазерної десорбційно-іонізаційної мас-спектрометрії. Застосування представлених методів дозволяє визначати термодинамічні характеристики адсорбованих на поверхні сполук та поверхневих забруднень, поверхневих шарів, визначати склад летких та нелетких забруднень, визначати характер розподілу цих сполук. На основі комплексного аналізу можна виявити осередки корозії та встановити причини її виникнення за допомогою спектральних методів та мас-спектрометричної візуалізації, що створює умови для прогнозування ресурсу роботи суднових конструкційних матеріалів, у тому числі захищених лакофарбовими покриттями.

Слід зазначити, що морська корозія є одним із видів електрохімічної корозії, за рахунок проявлення електролітичних властивостей морської води. Наявність кисню на поверхні води є більшим, ніж під водою (кисень має здатність утримувати електрони), тому метал поблизу поверхні може отримати електрони та виконувати функцію катоду. Авторами праці [25] проведено випробовування корозійної стійкості низьколегованої суднової сталі Е690 з урахуванням показника концентрації кисню – 0,3...8,0 мг/л. Доведено, що шар іржі може брати участь у катодній реакції і тим самим

прискорювати корозію металу за умов підвищеного вмісту кисню. При цьому, через неоднорідність шару іржі, спостерігається нерівномірність корозії поверхонь металу. Тоді, як вплив зовнішніх факторів (хвилі, швидкість потоку рідини) сприяє інтенсивному надходженню кисню, що призводить до пришвидшення перебігу корозійних процесів. Враховуючи вище наведене слід зауважити, що корозійні процеси в морському середовищі відбуваються за механізмом кисневої деполяризації з реалізацією змішаного дифузійно-кінетичного катодного контролю. За умов інтенсивного надходження кисню, зумовленого активною аерацією, високою швидкістю руху судна або течіями морської води, визначальним стає кінетичний режим, при якому швидкість електрохімічної корозії підпорядковується законам електрохімічної кінетики. Натомість у разі малорухомого водного середовища домінує дифузійно обмежений катодний процес [26]. У таких умовах захисний поверхневий шар, виконує функцію катода, тоді як оголений метал переходить у анодний стан. Це забезпечує розчинення металу та інтенсифікацію локальних корозійних уражень, що проявляються у вигляді глибоких виразкових пошкоджень.

На перебіг фізико-хімічних процесів морської корозії впливає ряд факторів, зокрема:

- солоність води;
- склад води;
- рух водних і повітряних мас;
- періодичність змочування;
- дефекти поверхонь (у тому числі технологічні);
- наявність мікроорганізмів на зовнішніх поверхнях.

Вплив вмісту солей на швидкість протікання морської корозії. Загальний вміст компонентів у морській воді називають солоністю (S), яку вимірюють у проміле (‰). Тобто, солоність відповідає розчинності твердої фази (г) у 1000 г води. На основі аналізу порівняльної характеристики іонного складу води океанів та найближчих до України внутрішніх морів, наведеного у праці [17, 18], можна констатувати, що наявність у складі води хлорид-, бромід-,

йодид-іонів, які забезпечують утворення розчинних продуктів корозії та гідрогенсульфідів, які перешкоджають пасивації металу і призводять до підвищення електропровідності морської води, створює сприятливі умови для перебігу корозії, зокрема контактної. Так, авторами праць [27] показано, що солоність атмосферного і водного середовища значно пришвидшує перебіг корозійних процесів на поверхнях металоконструкцій водного транспорту та залежить від кількох факторів, зокрема: висота над рівнем моря, відстань від моря, топографія суші, напрямок та швидкість пориву вітру. Встановлено, що у випадку солоності меншої ніж $100 \text{ мг Cl}^- \text{ м}^{-2} \text{ д}^{-1}$ спостерігається невелике збільшення атмосферної корозії сталі. При збільшенні значення солоності з $200 \text{ мг Cl}^- \text{ м}^{-2} \text{ д}^{-1}$ до $400 \text{ мг Cl}^- \text{ м}^{-2} \text{ д}^{-1}$ спостерігається лінійне пришвидшення корозійного процесу. Однак, після перевищення наведеного значення солоності, збільшення корозії знову стає незначним та стабілізується у міру збільшення атмосферної солоності. Швидкість пориву вітру, також впливає на солоність, а отже і швидкість корозії. Показано [27, 28], що при швидкості пориву вітру більшій ніж 3 м/с, солоність прибережної атмосфери значно підвищується, відповідно і перебіг корозійних процесів.

У більшій мірі на швидкість протікання морської корозії впливає склад морської води. Так, наприклад, присутність у воді сірководню (H_2S) пришвидшує перебіг як катодного, так і анодного процесів корозії. При цьому на поверхні вуглецевої, нержавіючої сталей, алюмінієвих сплавів утворюються важкорозчинні сульфідів, які забезпечують підкислення агресивного середовища. Іони бромів – прискорюють фізико-хімічний процес морської корозії металів [29].

Рух водних і повітряних мас впливає на швидкість дифузії кисню. При русі судна відбувається інтенсивне перемішування води і повітряних мас, при цьому слід розглядати дифузійно-кінетичний процес [30].

Періодичність змочування. Якщо розглядати ватерлінію, яка є зоною з періодичним змочуванням (0,4...1,0 м), то у даному випадку корозія носить посилений характер [19, 30]. Це пов'язано з підвищеним доступом кисню до

поверхні, утворенням зародків сольових кристалів (перешкоджають утворенню захисної плівки), які впливають на теплообмін поверхонь. Це у комплексі забезпечує посилення фізико-хімічних процесів корозії металу.

Дефекти поверхонь. Наявність зазорів, щілин, прокатної окалини в металоконструкціях негативно впливає на морську корозію металу. Це створює умови для утворення на поверхні металу гальванічної пари, яка відіграє роль – катоду, а метал – аноду. Таким чином може відбуватись перебіг анодного розчинення металу. Подібні процеси можна спостерігати і для поверхонь, що містять захисні покриття (відносно не захищених чи тих, що містять порушення суцільності, тобто відшарування і розтріскування).

Наявність мікроорганізмів (бактерії, молюски, корали). Розглядаючи корпус судна, який знаходиться нижче ватерлінії, можна спостерігати наявність біологічного обростання. З одного боку, морські мікроорганізми (аеробні) здатні прилипати до днища суден і збільшувати вміст кисню у водному шарі (що пришвидшує перебіг корозійних процесів), з іншого – метаболічний процес морських організмів може вивільняти кисень або при розкладанні останків морських організмів (анаеробні) може вивільнятися газ і сірку, що призводять до прискорення корозії металів [31]. Додатково з'являються нерівності, руйнування поверхні продуктами життєдіяльності мікроорганізмів. Значне скупчення мікроорганізмів на днищі морських суден призводить до збільшення гідравлічного опору руху судна, тобто призводить до гальмування його швидкості. Таким чином необхідно збільшення потужності двигунів і відповідно збільшення кількості паливо-мастильних матеріалів. Це у свою чергу призводить до іншого негативного явища – збільшення шкідливих викидів (CO_2 , SO_x , і NO_x та ін.) у атмосферу [32-34]. Збільшення глобального торговельно-економічного обмеження по застосуванню покриттів, що містять біоциди [35-37], створює умови до пошуку і розроблення нових екологічно чистих альтернатив. Тому, авторами праць [38, 39], запропоновано використовувати полімерні супергідрофобні наноккомпозити на полісилоксановій основі, які мають високі міцнісні

характеристики, стійкість до забруднення, самоочищення, а також антикорозійні властивості. Додавання у полімерну матрицю 3 мас.ч. нанодисперсного карбїду кремнїя і нанографену забезпечує не лише підвищення стійкості до обростання морськими мікроорганізмами (діаметовими водоростями), а й підвищує вогнестійкість (до 429 К) покриттів. Це пов'язано із тим, що основний силоксановий зв'язок (1,64А°) у структурі полімеру є досить довгим, що полегшує обертання силоксанових зв'язків. Це у свою чергу забезпечує суттєву деформаційну здатність при мінімальній обертовій енергії, низьку температуру склування – $T_g < 393$ К. Наявність неорганічного зв'язку –Si–O у структурі полімеру, забезпечує мінімальну адгезію до зовнішніх забруднень у тому числі і морських мікроорганізмів. Однак, основним недоліком є незначні механічні характеристики таких матеріалів [40]. Також, для попередження біологічного обростання морських металоконструкцій застосовують полімерні покриття на основі фтору, які характеризуються низьким ступенем пористості, низькою вільною енергією, що попереджує процес обростання. За рахунок того, що атоми фтору не здатні обертатися навколо основного ланцюга, здебільшого такі матеріали характеризуються значною жорсткістю, що у свою чергу перешкоджає вивільненню активних штамів біообростання [41, 42]. Слід зазначити, що досить ефективним для попередження біологічного обростання поверхонь морського транспорту є використання епоксидних покриттів, наповнених нанорозмірними добавками. У роботі авторів [43] показано, що комбінування у полімерному зв'язувачі нанорозмірних і мікророзмірних добавок, дозволяє спрямовано керувати структурою покриттів. А саме – утворення пористої наногетерогенної структури покриття, що приводить до пришвидшення вивільнення іонів срібла з поверхні полімеру. Раціональний вміст комплексних добавок, що становить 0,075...1,500 мас.ч. з однієї сторони забезпечує комплекс поліпшених механічних характеристик (модуль пружності при згинанні – 3,3 ГПа, руйнівні напруження при згинанні – 92,4 МПа), з іншої – адгезію до клітинної стінки бактерій з подальшим

проникненням у неї та в подальшому змїну клітинної мембрани, її загибель, тобто пригнічення процесу обростання металокопструкцій водного транспорту. Окрім того за результатами тесту *in vitro*, у роботі встановлена токсична дія розроблених покриттів по відношенню до *E. coli* та пробіотичного штаму *L. Acidophilus*, що призводить до пригнічення основних стадій біоплівкоутворення.

Отже, прадставлений аналіз праць науковців дозволяє констатувати, що морське навігаційне обладнання зазнає значного впливу атмосферної корозії, що є наслідком постійної дії вологи, забруднень та агресивних домішок у морському повітрі. Основним механізмом є електрохімічна корозія, зумовлена утворенням анодно-катодних ділянок на неоднорідній металевій поверхні в присутності тонкої плівки електроліту. Фактори, які сприяють цьому процесу, включають структурні особливості сталі, наявність домішок, градієнта температур, вологості та хімічного складу атмосфери. Тому, розробка нових і поліпшення властивостей існуючих захисних покриттів дозволить підвищити надійність навігаційного комплексу судна.

1.3 Використання полімерних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик суднового навігаційного обладнання

Вагомою науково-технічною проблемою для багатьох галузей промисловості, зокрема і суднобудівної є підвищення стійкості металевих матеріалів і копструкцій до процесів корозійного руйнування. Зменшення швидкості перебігу фізико-хімічного процесу корозії необхідне для вирішення проблеми пов'язаної із зменшенням фінансових витрат, які використовують на обслуговування і ремонт зовнішніх поверхонь устаткування засобів водного транспорту. Це стосується зокрема і суднових радіотехнічних навігаційних систем (станції супутникового зв'язку, радіолокаційні станції та ін.), які працюють у: діапазоні низьких частот – 30...300 кГц; середніх частот –

0,3...3,0 МГц; дуже високих частот – 30...300 МГц; ультразвукових частот – 0,3...3,0 ГГц; надвисоких частот – 3...30 ГГц [44].

Для вирішення проблеми корозії суднових металоконструкцій, обладнання, зокрема і навігаційного комплексу використовують високоякісні антикорозійні покриття. Це є основним дієвим і ефективним способом забезпечення надійної експлуатації технічних засобів водного транспорту. Для антикорозійного захисту суднових технічних засобів використовують покриття на основі епоксидних олігомерів, позаяк вони містять гідроксильні, ефірні та епоксидні групи. Такі групи є полярними структурами, які не тільки мають сильну поверхневу енергію до металевого субстрату (електронна теорія адгезії), але також сприяють процесу дифузії (дифузійна теорія адгезії) завдяки сумісності з оксидами металів. При цьому кінцевий процес полімеризації покриття передбачає утворення стабільного бензольного кільця та ефірного зв'язку, що дозволяє витримувати ерозію і корозію у лужних середовищах, органічних розчинах і різних хімічних реагентах. Авторами праці [45], показано ефективне використання у якості зв'язувача епоксидної смоли TGEDA на основі бісфенол А, затвердженої метилендіаніліном. На основі комплексних досліджень з використанням сучасних методів дослідження (потенціодинамічної поляризації, електрохімічної імпедансної спектроскопії і моделювання за методом Монте-Карло) встановлено 93 % ефективність антикорозійного захисту вуглецевих сталей. Авторами наведено обґрунтування показників корозійної стійкості, що полягає у наявності ароматичних кілець (які мають π -електрони), полярних амінних (NH_2) і гідроксильних ($-\text{OH}$) груп (присутніх у композиції), які беруть участь у донорно-акцепторної взаємодії з поверхнею металу (Fe). Отримані припущення підтверджуються результатами розрахунків енергії адсорбції (2219,004 кДж/моль) отриманих за методом Монте-Карло. Однак, авторами праці [46] показано, що використання епоксидних покриттів на основі бісфенолу А з високим вмістом твердої фази (наповнювача), призводить до крихкості покриттів, що негативно впливає на показники ударної в'язкості,

зносостійкості, а отже і захисні властивості. При цьому одним із способів вирішення цієї проблеми є введення у полімерну матрицю пластифікуючих добавок. Авторами праці [47], також представлена ефективність використання низькомолекулярної епоксидної смоли DER-331 на основі бісфенола А, модифікованої 2-бензофуран-1,3-діоном ($q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.), яку затверджували твердником холодного тверднення триетилентетраміном (ТЕТА). Температура полімеризації становила $T = 393 \pm 2$ К. За рахунок активації сегментів макромолекул епоксидного олігомеру до взаємодії з С=О групами модифікатора, спостерігали пластифікуючий ефект, який нівелює крихкість та одночасно забезпечує впорядкованість структури полімеру, при цьому підвищуються показники механічної міцності (ударна в'язкість, модуль пружності при згинанні, межа міцності при згинанні) на 10...15% (порівняно з немодифікованим покриттям). А наявність ароматичних кілець, полярних амінних (NH_2) і гідроксильних ($-\text{OH}$) груп забезпечує суттєву адгезійну взаємодію з поверхнею металу (адгезійна міцність при відриві – 40,0 МПа, залишкові напруження – 1,1 МПа).

Ефективним є використання і епоксидних антикорозійних покриттів, які затверджуються за допомогою амінних твердників. У даному випадку при створенні захисних покриттів застосовують дисперсні і нанодисперсні добавки, які забезпечують технологічність при нанесенні (зменшення усадки), а також забезпечують поліпшення комплексу властивостей.

Досить суттєвий інгібувальний захист вуглецевої сталі Q235 (Ст3кп) створено авторами праці [48], які досліджували корозійну тривкість полімерних покриттів у лабораторних умовах, моделюючи середовище морської води з використанням 3,5 % розчину NaCl. Як інгредієнти для формування антикорозійного покриття обрано епоксидну смолу Е-44, яку модифікували частками цинку (5...15 мкм), тривимірним графеном (3DG), звичайним графеном (G) (поперечний розмір 10...50 мкм, товщина 3...8 нм). Полімеризували композицію з використанням поліамінового твердника РА-651. Досліджено вплив 2D-наповнювачів G на показники корозійної тривкості

($7,14 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$), де оптимальний вміст нанодобавки становить – 0,5 %. Тоді як використання тривимірного графену дозволяє підвищити показники корозійної тривкості ($1,9 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) у 3,7 рази при меншому вмісті нанодобавки – 0,1 %. Отриманий ефект пояснюють морфологічними особливостями нанодобавки. Тобто, пориста структура добавки та висока кристалічність 3DG можуть сприяти не тільки поліпшеному суміщенню з епоксидном олігомером (за рахунок капілярного ефекту), але і його ефективному включенню в провідну фазу мікрочасток цинку (який є додатковим елементом), для виконання функції катодного захисту, тим самим підвищуючи корозійну стійкість покриття при більш низькому вмісті останнього.

Авторами праці [48] створено високоефективне двошарове покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту трубопроводів із сталі Х65. Для поліпшення адгезійних характеристик створено ґрунтувальний шар – високополярний, для попередження водонепроникності – поверхневий шар, який є неполярним. За результатами дослідження з використанням електрохімічної імпедансної спектроскопії доведено їх високі показники корозійної стійкості.

Професор кафедри хімії Університету Велтек (Ченнаї, Індія) Джозеф Радж Ксав'єр за подібною методикою (електрохімічна імпедансна спектроскопія) дослідив корозійну стійкість в морському середовищі епоксидних покриттів, наповнених оксидом церію (CeO_2) дисперсністю 50...10 нм, які затверджували твердником на основі аліфатичних амінів [49]. Науковцем встановлено високі значення електричного опору (передачі заряду) – $120 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (впродовж 15 днів експериментальних досліджень) для розроблених епоксидних покриттів, який змінюється впродовж подальших досліджень і сягає постійного значення – $64 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ через 9 днів випробовування. Це свідчить про створення бар'єру для проникнення агресивного середовища до металевих поверхонь. Висока стійкість до анодного розчинення заліза (Fe) покриттів, нанесених на вуглецеву сталь

показали, що розчинення заліза на дефектній ділянці (імітована подряпина) зменшено. Подібне явище автор пояснює на основі аналізу наступного механізму. Механізм полягає в тому, що наночастинки CeO_2 слабо розчиняються у воді, інгібуючи вивільнення катіонів Ce^{4+} . Катіони вивільнюючись на анодних ділянках, досягають покриття/метал і реагують з гідроксильними іонами, що утворюються на катодних областях. Таким чином, на катодних ділянках утворюється захисний шар, що спричиняє блокування катодних ділянок доступ до корозійних процесів. Представлені результати дослідження і висунуті положення підтверджені за допомогою додаткових експериментальних досліджень з використанням скануючої електронної та емісійної мікроскопії. Так, наприклад, поява червоного кольору на імітованій подряпині, свідчить про присутність CeO_2 в епоксидному покритті, який відновлює залізо, шляхом анодного розчинення Fe^{2+} і утворення хімічних комплексів на поверхні металу.

Для покращення антикорозійних характеристик вуглецевої сталі Q235B, науковцями факультету хімії та хімічної інженерії (Дацин, КНР) [51] проведений комплексний аналіз інгредієнтів, які входять до складу захисного епоксидного покриття. Показано, що серед гами функціональних наповнювачів, поліанілін (ПАНІ) і оксид церію (CeO_2) є ефективними у якості інгредієнтів при створенні антикорозійних захисних покриттів. Вони характеризуються низькою вартістю, що впливає на собівартість захисного покриття, простим синтезом та хімічною стабільністю. При цьому зворотна окислювально-відновлювальна реакція ПАНІ може сприяти утворенню щільного пасивного шару покриття, а також є електропровідним полімером, що сприятиме донорно-акцепторної взаємодії матеріалу з поверхнею металу [52, 53]. Однак є і недоліки, які можуть виникнути при використанні подібного інгредієнта. ПАНІ не розчинний у більшості органічних розчинників тому виникає складність його диспергування в епоксидному зв'язувачі F-51, що призводить до значної шорсткості поверхні покриття, низької адгезії, та зниженої корозійної стійкості [54]. ПАНІ не може ефективно перешкоджати

дифузії аніонів і кисню в покриттях. Тоді як наночастки $\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}$ характеризуються антикорозійною активністю і забезпечують пасивну плівку, що містить Се, яка може блокувати з'єднання «анод-катод». Однак, через значний вміст заряджених катіонів CeO_2 даний елемент не здатний запобігти дифузії корозійних катіонів (Fe^{3+} , Cu^{2+}) в покриттях. Тому, авторами праці запропонований новий підхід суміщення зазначених інгредієнтів, який полягає у капсуляції нанодисперсного CeO_2 . Тобто створено оболонку PANI і нанесено на поверхню CeO_2 шляхом окислення безпосередньо на поверхні оксиду. Отримано капсулу з провідного полімерного композиту CeO_2 -PANI. Активний перехід PANI при відновленні і окисненні сприяє поляризації металевого анода і забезпечує утворення пасивної плівки між покриттям і підкладкою. При цьому Ce^{3+} як катодний інгібітор виділявся та окислювався до CeO_2 , який був одним із компонентів для міцної пасивної плівки. Тому, на основі проведеного комплексу експериментальних досліджень, у тому числі випробовування розробленого покриття у середовищі сольового туману впродовж 3500 год (відповідно до ASTM B117), виявлена стійкість до корозії розробленого епоксидного покриття.

На основі вище наведеного можна констатувати, що підвищення стійкості металевих конструкцій суднового навігаційного обладнання до корозійного руйнування є ключовим завданням, вирішення якого можливо досягти шляхом застосування вискоелективних епоксидних покриттів. Використання сучасних методів дослідження (електрохімічна імпедансна спектроскопія, потенціодинамічна поляризація, метод Монте-Карло та ін.) підтверджує високу ефективність запропонованих систем покриттів – до 93% захисної дії. При цьому, завдяки раціональному підбору і науково обґрунтованому поєднанню активних інгредієнтів композиції, таких як нанорозмірні модифікатори, дисперсні наповнювачі та пластифікуючі добавки, досягається суттєве покращення комплексу експлуатаційних характеристик покриттів. Це забезпечує довготривалий антикорозійний захист у жорстких умовах дії морського агресивного середовища з високою

вологістю, наявністю солей, температурними коливаннями та впливом ультрафіолетового випромінювання.

1.4 Висновки та постановка завдань дослідження

Враховуючи вище наведене, можна констатувати, що для зниження активності розвитку корозійних процесів і відповідно надійної експлуатації суднового устаткування, зокрема засобів навігації актуальним є застосування епоксикомпозитних захисних покриттів. Розроблення нових і вдосконалення існуючих епоксикомпозитних захисних покриттів дозволяє забезпечити надійну і тривалу роботу суднових радіотехнічних навігаційних систем та обладнання. При цьому суцільність і щільність покриття, яке призначене для ізоляції металевих поверхонь засобів навігації від навколишнього середовища, а також характер взаємодії з поверхнею металу є ключовими факторами, які впливають на захисні властивості і відповідно – їх довговічність. При цьому під довговічністю епоксикомпозитних захисних покриттів слід розуміти здатність матеріалу зберігати захисні властивості до граничного стану при встановленій системі технічного обслуговування і ремонту. Не менш важливим фактором, що впливає на довговічність захисних покриттів є фізико-механічні і хімічними властивості інгредієнтів, стан поверхні металу перед нанесенням захисного шару, методи їх нанесення, система покриттів (кількість шарів) з урахуванням умов експлуатації металоконструкцій.

РОЗДІЛ 2

ВИКОРИСТАНІ ІНГРЕДІЄНТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИПРОБОВУВАНЬ

Для досягнення мети дисертаційної роботи та на основі аналізу літературних джерел, з урахуванням структурно-функціонального підходу, було відібрано комплекс інгредієнтів, які дозволяють модифікувати традиційне епоксидне зв'язуюче, надаючи йому нових функціональних властивостей. Для підвищення експлуатаційних характеристик покриттів, до епоксидних композиції запропоновано вводити два види наповнювачів: функціонально активну нанодобавку та спеціалізований біоцидний компонент. Додатково представлено характеристики використаних компонентів, методику виготовлення дослідних зразків, а також алгоритми та умови проведення експериментальних випробовувань. Особливу увагу приділено вибору методів дослідження, що дозволяють всебічно оцінити вплив наповнювачів на експлуатаційні характеристики отриманих покриттів, зокрема адгезійну міцність, ударну в'язкість, модуль пружності, тепло- і термостійкість, стійкість до агресивних середовищ.

2.1 Компоненти для формування полімерного покриття

Для створення полімерних покриттів призначених для захисту поверхонь металоконструкцій, зокрема поверхонь навігаційного обладнання, використовували у якості базового компоненту епоксидний олігомер типу ЕД-20, ISO 18280:2010 (виробник – ТОВ «Sorbi», м. Київ, Україна), що належить до класу дигліцидилових ефірів бісфенолу-А. Даний тип зв'язувача характеризується високою хімічною стійкістю, стабільними реологічними характеристиками, низьким вмістом летких компонентів, що дає можливість прогнозувати властивості при термічному зшиванні. Завдяки наявності реакційноздатних епоксидних груп, цей олігомер широко використовується

для створення полімерних композитів та захисних покриттів на їх основі, де необхідно забезпечити високі значення адгезійної міцності до металів і сплавів металів, механічну міцність і стійкість до агресивних середовищ.

Перебіг процесу термічного зшивання епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечували шляхом введення твердника амінного типу – поліетиленполіаміну (ПЕПА) того ж виробника (ТУ 6-02-594-73). Даний твердник характеризується здатністю до хімічної взаємодії з епоксидними зв'язувачами за змінних температурних умов, що дозволяє проводити полімеризацію в умовах, наближених до експлуатаційних. Його багатofункціональна структура сприяє утворенню просторової полімерної сітки з високим ступенем зшивання, що в подальшому визначає фізико-механічні показники створених матеріалів.

Як активну добавку для експериментальних досліджень використано нанодисперсну фулерено-сажову суміш (НФСС) (компанія Yong Feng Chemicals, місто Хефей, Китай). НФСС є нановуглецевим матеріалом, який отримано при синтезі фулеренів за технологією лазерного випаровування графіту. Відділення НФСС від фулеренів здійснено з використанням неполярних органічних розчинників і подальшого їх видалення. Розмір НФСС складає 30...40 нм, питома площа поверхні 150-200 м²/г, вміст фулеренів – не більше 0,1%.

Біоцидний наповнювач триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ (CAS: 738-70-5), який є синтетичним антибіотиком здатним пригнічувати мікроорганізми і бактерії. Триметоприм (ТМП) використано як біоцидну добавку, здатну пригнічувати ріст мікроорганізмів та попереджати мікробіологічну корозію, що особливо актуально для захисту металевих елементів навігаційного комплексу судна. Частинки триметоприму характеризуються стабільною хімічною активністю, що забезпечує тривалий антибактеріальний ефект без значного впливу на механічні характеристики покриттів. Розмір часток триметоприму складає 5...10 мкм. Розчинність ТМП: добре розчиняється в етанолі, ацетоні, метанолі,

диметилформаміді; помірна розчинність у воді ($\sim 0,4$ г/100 мл при 25°C); низька розчинність у неполярних розчинниках (гексан, толуол).

Сумісне використання двох типів наповнювачів дозволить досягнути синергетичного ефекту: структурне армування – використовуючи нанорозмірний наповнювач, що поєднується з активним мікробіологічним захистом у вигляді дисперсного наповнювача. Подібний підхід забезпечує підвищення довговічності та ремонтпридатності епоксидних покриттів в умовах експлуатації агресивних зовнішніх факторів.

2.2. Формування полімерних покриттів

Технологія формування покриттів призначених для захисту засобів навігації виконувалось у визначеній послідовності, що зазначена в працях [55, 56], та наведена у пункті 4.4.

2.3. Методи досліджень епоксидних покриттів

2.3.1 Дослідження адгезійної міцності. Адгезійну міцність покриттів при відриві і зсуві, визначали згідно з ASTM D897-08 [55-58]

2.3.2 Дослідження залишкових напружень. Залишкові напруження плівок полімерних покриттів визначали за методикою описаною у працях [57, 58].

2.3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей. Дослідження модуля пружності та межі міцності при згинанні полімерних матеріалів проводили відповідно до ASTM D790-03 [42, 46].

Дослідження ударної в'язкості полімерних матеріалів проводили відповідно до ASTM D6110–18 [59].

2.3.4 Дослідження теплофізичних властивостей. Дослідження теплостійкості полімерних матеріалів проводили відповідно до ISO 75-2 [57]. Дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення полімерних матеріалів проводили відповідно до ISO 11359-2 [58].

Дослідження термостійкості полімерних матеріалів проводили відповідно до методики описаної у працях [57].

Перебіг екзотермічних реакцій, що відбувається при нагріванні епоксидних композитів визначали математичним методом за методикою Бройдо [60-62].

2.3.5 Дослідження корозійної стійкості. Корозійну стійкість розроблених і відомих захисних покриттів досліджували відповідно до методики описаної у працях [57, 63], аналізуючи значення питомого опору і питомої ємності (прилад RLC-метр типу Е7-22). При цьому вимірювання товщини покриттів, яка становила $\delta = 150 \dots 200$ мкм, проводили за допомогою товщиноміру СМ8811FN. Дослідження проводили упродовж 30 діб (у 3-х різних агресивних середовищах) за температури $T = 293 \pm 2$ К. При цьому отримані значення питомого опору і питомої ємності покриттів перераховували за формулами:

$$\rho = \rho \cdot S, \text{ Ом} \cdot \text{м}^2; c = c \cdot S, \text{ нФ/м}^2; S = \pi D^2/4, \text{ м}^2 \quad (2.1)$$

Як матеріал основи обрано суднобудівну конструкційну сталь Q235 (Ст3кп), розміром $80 \times 40 \times 2,0$ мм, яка використовується для виготовлення корпусних та внутрішніх конструкцій суден, де не передбачаються високі навантаження, зокрема елементи навігаційного обладнання. При цьому робоча площа покриттів становила – $0,00512 \text{ м}^2$ (враховано площу із двох сторін пластини з урахуванням бічної поверхні товщиною 2,0 мм).

Обґрунтування вибору агресивних середовищ: 10%-й розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4), ацетону ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), морської води (35‰, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-}).

1. 10%-й розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4). Навігаційне обладнання на суднах нерідко розташовується у зонах з підвищеною вологістю та присутністю кислотних викидів (SO_2 , NO_x), що в результаті утворюють кислотне середовище. Окрім того, H_2SO_4 є типовим компонентом кислотних дощів, які можуть осідати на корпус судна або обладнання при тривалому перебуванні у портах з високим рівнем промислового забруднення.

2. Ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Ацетон є полярним органічним розчинником, який добре моделює процес набухання, розчинення слабкозшитих ділянок полімеру, а отже, дозволяє оцінити стійкість покриття до розчинення і вимивання.

3. Морська вода (35‰, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) є постійним робочим середовищем, яке контактує з судновим обладнанням, зокрема навігаційними приладами, встановленими на палубі або на відкритих надбудовах. Відповідно утворюється безпосередній контакт з бризками морської води та атмосферою вологою. При цьому контакт з іонами натрію з позитивним зарядом (Na^+), іонами хлору з негативним зарядом (Cl^-) та інші галогенід-іонів створює умови для зародження і розвитку пітингової, щілинної та підплівкової корозії поверхонь навігаційного обладнання. Солоність 35‰, що еквівалентно 35 г/кг NaCl відповідає умовам відкритого океану, що забезпечує адекватну симуляцію морських рейсів.

2.4 Дослідження структури захисних покриттів

2.4.1 Оптична мікроскопія. Аналіз поверхні зламів розроблених полімерних матеріалів і покриттів на їх основі досліджували з використанням мікроскопів XJL-17AT і Versamet 2 [56].

2.4.2 Електронна мікроскопія. Структуру полімерних покриттів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа LEO EVO 50 (Zeiss, Німеччина).

2.4.3 ІЧ-спектральний аналіз. Взаємодію компонентів у досліджуваних полімерних зразках ідентифікували методом ІЧ-спектроскопії на поглинання використовуючи спектрофотометр з Фур'є-перетворенням «Tensor-37» фірми BRUKER, Німеччина, в інтервалі частот $\nu = 500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$, а також спектрофотометр з Фур'є-перетворенням «IRAffinity-1», Японія у області частот $\nu = 400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [57, 64].

2.4.4 Ширококутова рентгенографія. Особливості структурної організації полімерних матеріалів досліджували методом ширококутової рентгенографії на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера на проходження первинного пучка через досліджуваний зразок, з використанням $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ Å}$) і графітового монохроматора [65]. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в режимі $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$ у інтервалі кутів розсіювання (2θ) від $3,0$ до 40 градусів, час експозиції становив 5 с . Температура проведення досліджень становила $T = 293 \pm 2 \text{ К}$.

2.5 Визначення оптимального вмісту інгредієнтів при розробленні епоксикомпозитних захисних покриттів

Підвищення характеристик захисних покриттів призначених для захисту поверхонь засобів навігації вирішували шляхом оптимізації складу різнодисперсних наповнювачів у епоксидному зв'язувачі при постановці активного експерименту, тобто з використанням ортогонального плану 2-го ступеня 3^2 . Для статистичної обробки даних STATGRAPHICS® Centurion XVI із визначенням критеріїв Кохрена, Ст'юдента і Фішера [42, 66].

РОЗДІЛ 3

СТВОРЕННЯ НОВИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ, НАПОВНЕНИХ РІЗНОДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ, ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХОНЬ НАВІГАЦІЙНОГО ОБЛАДНАННЯ

Підвищення довговічності металоконструкцій транспортних засобів досягають, шляхом застосування епоксидних захисних покриттів, модифікованих нанорозмірними добавками. Вибір нанорозмірних добавок повинен враховувати їх фізико-хімічні, механічні, морфологічні характеристики. Крім того, при виборі нанорозмірних добавок необхідно враховувати їх вартість, що впливає на економічні показники кінцевого продукту, а отже, і на масштаби виробництва полімерних покриттів.

3.1. Дослідження впливу нанодисперсної фулерено-сажової суміші на властивості і структуру епоксидних композитів

При розробці нових полімерних матеріалів призначених для захисту чи ремонту деталей машин і транспортної техніки в стаціонарних умовах вагомим є значення адгезійної і когезійної міцності. Тому попередньо проводили дослідження впливу нанодисперсної фулерено-сажової суміші (НФСС) на значення адгезійної міцності (σ_a) і залишкові напруження (σ_3). Вміст НФСС змінювали у межах $q = 0,010 \dots 0,100$ мас.ч.

Встановлено (табл. 3.1), що значення адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,4$ МПа, характер відриву відноситься до адгезійного (рис. 3.1, а), що узгоджується із попередніми працями [67-70]. Між поверхнею металу (субстратом) і функціональними групами полімеру виникають хімічні зв'язки. Тобто, іонні зв'язки між атомами полімерної композиції і атомами металу. Введення у реактопластичну матрицю НФСС за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. суттєво

не впливає на показники адгезійної міцності ($\sigma_a = 24,6$ МПа) і залишкові напруження ($\sigma_z = 1,12$ МПа), що пов'язано з слабким іонним зв'язком системи «адгезив-субстрат». Руйнування такого адгезійного з'єднання подібне епоксидній матриці – адгезійне (рис. 3.1, б).

Таблиця 3.1

Властивості композитних покриттів, наповнених
фулерено-сажовою сумішшю

Вміст НФСС, q , мас.ч.	Адгезійна міцність при відриві σ_a , МПа	Залишкові напруження σ_z , МПа	Характер відриву нанокомпозитних адгезивів	Ударна в'язкість W , кДж/м ²
Епоксидна матриця	24,40	1,40	адгезійний	7,0
0,010	24,60	1,12	адгезійний	8,3
0,025	32,24	0,92	когезійний	14,7
0,050	36,54	0,92	когезійний	15,0
0,075	34,04	0,97	когезійний	15,2
0,100	29,38	1,55	адгезійно- когезійний	10,4

При введенні НФСС за вмісту $q = 0,025 \dots 0,075$ мас.ч. спостерігали зміну характеру руйнування, а саме – перехід від адгезійного (матриця і КМ з вмістом НФСС $q = 0,010$ мас.ч.) до когезійного (рис. 3.1, в-д). Вважали, що це пов'язано із значною кількістю некомпенсованих зв'язків на поверхні наночастинок, а, отже, і високою поверхневою енергією, обумовленою питомою площею поверхні (150...200 м²/г). Тобто, підвищення показників адгезійної міцності нанокомпозитних адгезивів пов'язано із збільшенням кількості зв'язків у структурі полімеру, що у свою чергу забезпечує значну реакційну здатність до взаємодії системи «наночастка-полімер-основа». Відповідно

спостерігали зміну адгезійних характеристик: підвищення адгезійної міцності при відриві у 1,3...1,5 рази, зменшення залишкових напружень у 1,4...1,5 рази.

Подальше введення НФСС призводить до зменшення адгезійної міцності ($\sigma_a = 29,38$ МПа) і збільшення значення залишкових напружень ($\sigma_z = 1,55$ МПа). При цьому характер руйнування таких полімерів є змішаним – адгезійно-когезійним (рис. 3.1, е). Збільшення залишкових напружень і зміна характеру відриву можуть свідчати про агломерування наповнювача у епоксидному зв'язувачі на попередній стадії формування, що призводить до зниження показників адгезійної міцності.



а)



г)



б)



д)

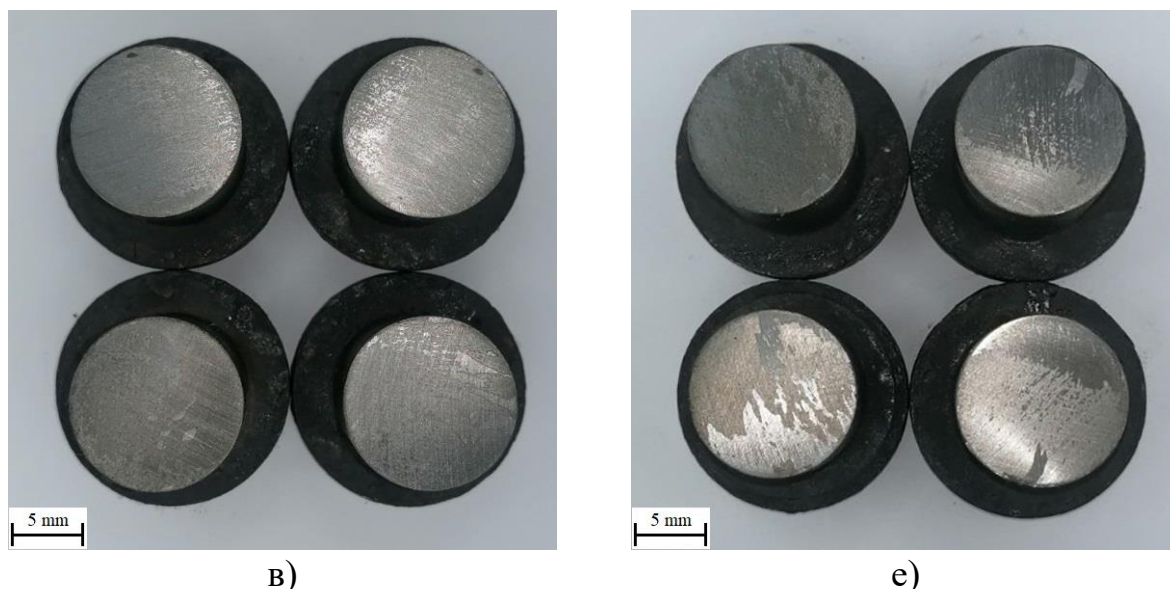
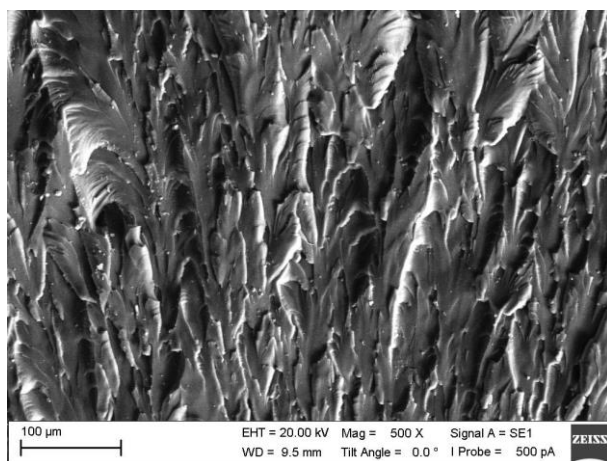


Рис. 3.1. Характер відриву епоксидних композитів із різним вмістом нанодисперсної фулерено-сажової суміші, q , мас.ч.: а) матриця; б) 0,010; в) 0,025; г) 0,050; д) 0,075; е) 0,100.

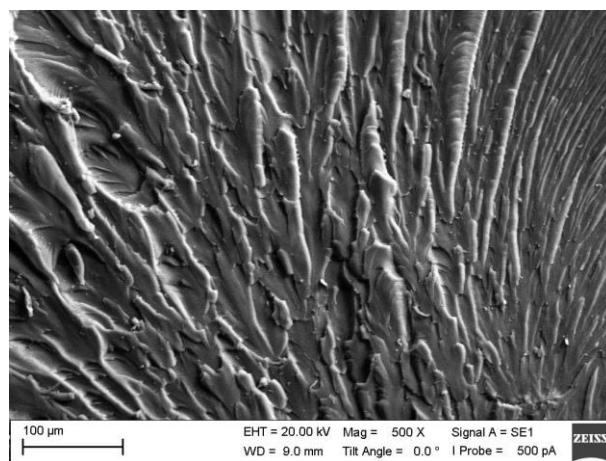
Додатково проводили дослідження впливу нанодисперсної фулерено-сажової суміші на ударну в'язкість композитів (табл. 3.1). Значення ударної в'язкості епоксидної матриці становить $W = 7,0$ кДж/м². Відповідно, поверхня руйнування матриці однорідного характеру (рис. 3.2, а). При цьому збільшення в $\times 5000$ дозволяє констатувати про присутність крихких ділянок НКМ (рис. 3.2, б). При дослідженні мікрорельєфу поверхні НКМ з вмістом наночасток $q = 0,010$ мас.ч. суттєвих змін не виявлено. Вважали незначне підвищення значення ударної в'язкості НКМ на $\Delta W = 1,3$ кДж/м², відносно епоксидної матриці, пов'язано із зменшенням крихких ділянок у структурі полімеру (рис. 3.2, в). Введення НФСС за вмісту $q = 0,025 \dots 0,075$ мас.ч. приводить до підвищення механічної характеристики у $2,0 \dots 2,1$ рази ($W = 14,7 \dots 15,2$ кДж/м²). У даному випадку спостерігали гомогенний характер поверхні руйнування (рис. 3.2, г, д), що у першу чергу пов'язано із рівномірним розподілом наночасток у об'ємі полімеру. Збільшення у $\times 1000$ (рис. 3.2, е) дозволило виявити різнонаправленість ліній сколу. Це свідчить про значну енергію, затрачену на удар, а, отже, високий ступінь зшивання нанокompозиту, що узгоджується із результатами ударної в'язкості (табл. 3.2).

Ведення НФСС понад $q = 0,100$ мас.ч. призводить до зменшення значення ударної в'язкості ($W = 10,4$ кДж/м²). Поверхня руйнування таких НКМ є гетерогенною, що обумовлено неоднорідними фасітками із хаотичним напрямком поширення руйнування (рис. 3.2, є). Це може свідчити про присутність агломератів у структурі полімеру, що забезпечує високі значення залишкових напружень (табл. 3.2), а, отже, і незначну ударну в'язкість матеріалу [71].

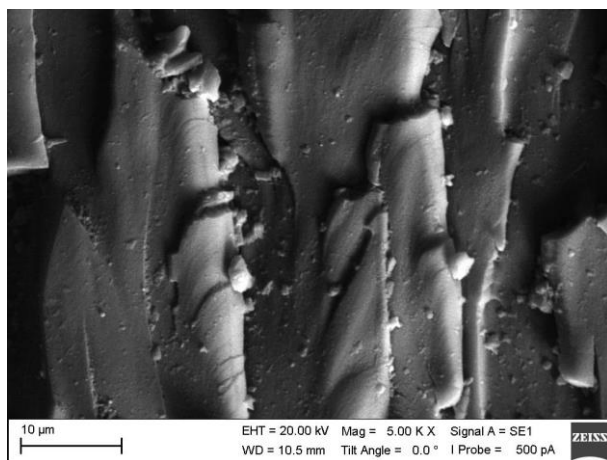
Зміна вмісту нанонаповнювача забезпечує перехід від крихкої полімерної структури до більш в'язкої, що суттєво впливає на фізико-механічні характеристики, а отже, і на термін служби епоксидних композитних покриттів.



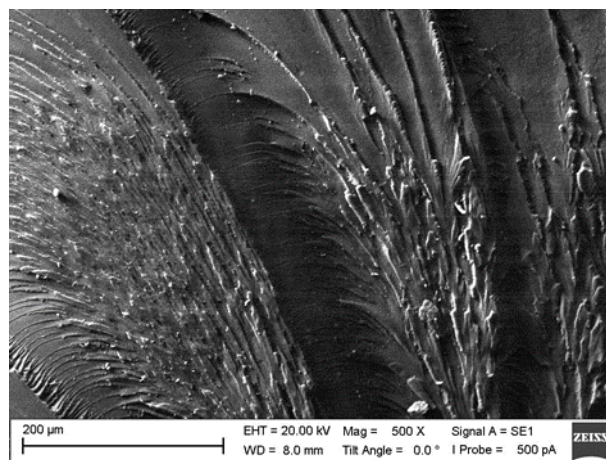
а)



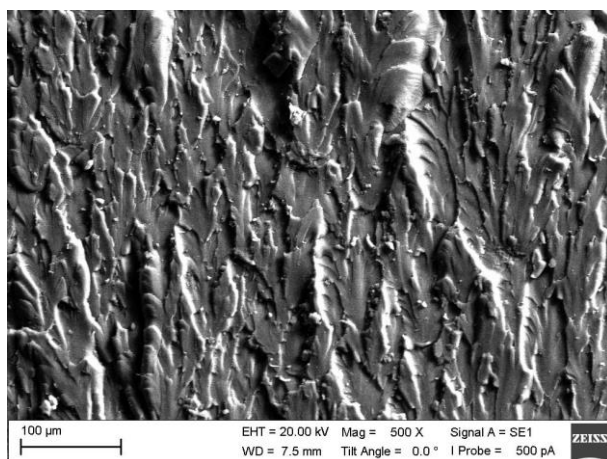
д)



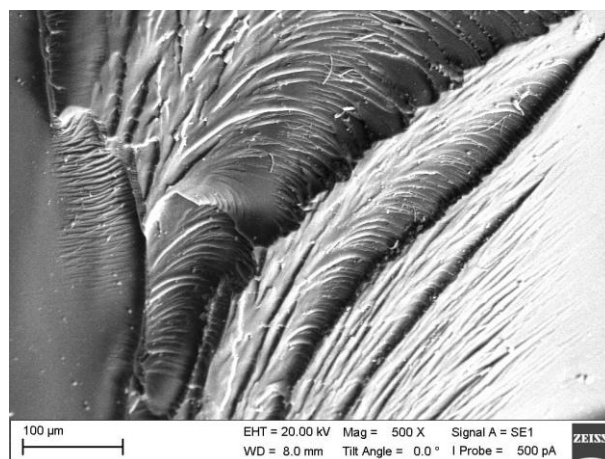
б)



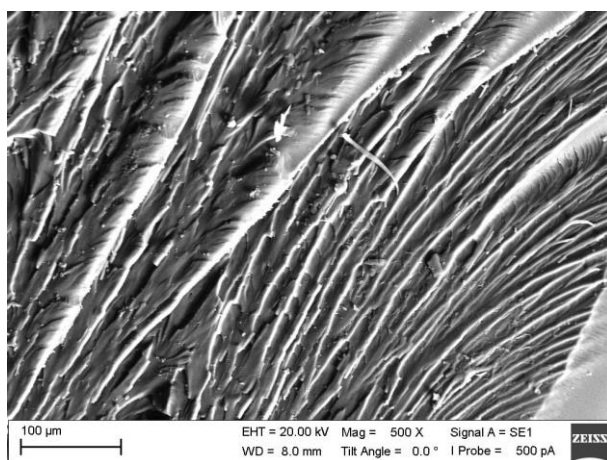
е)



в)



е)



г)

Рис. 3.2. Морфологія поверхонь епоксидних композитів із різним вмістом нанодисперсної фулерено-сажової суміші, q , мас.ч.: а), б) епоксидна матриця; в) 0,010; г) 0,050; д), е) 0,075; є) 0,100.

Тому можливо інтерпретувати морфологію руйнування як перехід між крихким і в'язким механізмами. Для крихкого руйнування визначальним є локалізований розрив міжмолекулярних зв'язків поблизу вершини тріщин, що супроводжується подоланням енергетичного бар'єру за мінімальних часових інтервалів релаксації. Натомість реалізація в'язкого механізму руйнування пов'язана з істотним збільшенням часу релаксаційних процесів, що забезпечує перебудову надмолекулярної структури полімеру, підвищує рухливість його макроланцюгів та знижує схильність матеріалу до крихкого руйнування.

Паралельно досліджували вплив нанодисперсної фулерено-сажової суміш на межу міцності і модуль пружності при згинанні (табл. 3.2). Встановлено, що зміна вмісту нанодисперсного наповнювача з $q = 0,0,10$ мас.ч. до $q = 0,100$ мас.ч. забезпечує зміну структури, а отже і

властивостей захисних покриттів (рис. 3.3, а-б). Максимальне значення межі міцності при згинанні встановлено при введенні наповнювача за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. Значення, межі міцності під час згинання таких композитів становить – $\sigma_b = 97,2$ МПа, а модуль пружності – $E = 3,4$ ГПа (табл. 3.2). Вважали підвищення механічних характеристик можна пояснити рівномірним розподілом часток у композиції без утворення структурних дефектів (рис. 3.3, б).

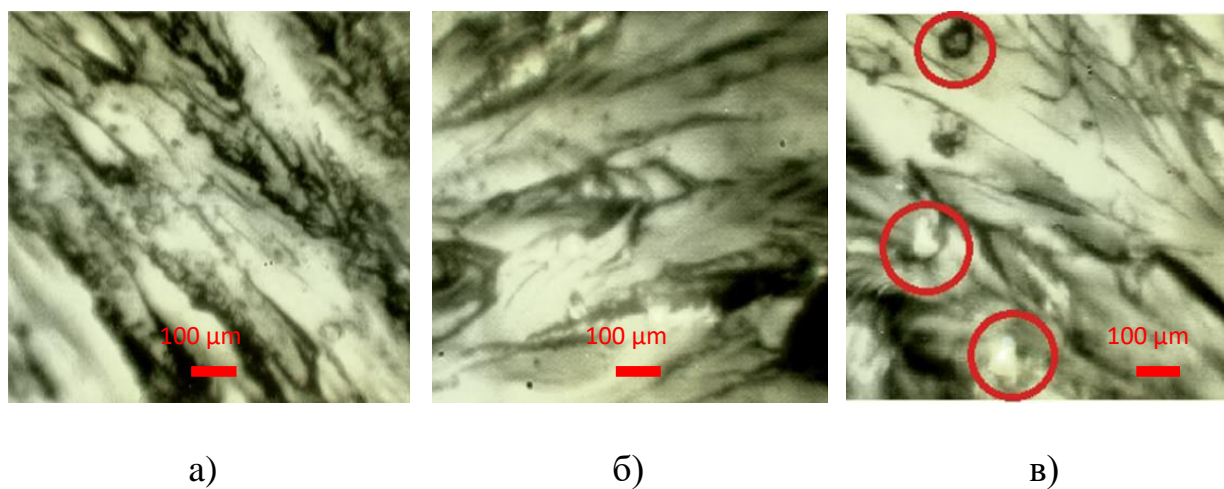


Рис. 3.3. Структура зламу полімерних матеріалів з різним вмістом нанодисперсної фулерено-сажової суміші: а) $q = 0,010$ мас. ч.; б) $q = 0,050$ мас. ч.; в) $q = 0,100$ мас. ч.

Таблиця 3.2

Результати досліджень фізико-механічних властивостей нанокомпозитів

Вміст НРП, q , мас.ч.	Межа міцності при згинанні σ_b , МПа	Модуль пружності при згинанні E , ГПа
0,010	75,8	3,0
0,025	95,0	3,3
0,050	97,2	3,4
0,075	73,0	2,8
0,100	62,5	2,6

Більш детальний аналіз поверхні зламу наповнених композитів дозволяє констатувати, що структура полімерних матеріалів із вмістом НФСС $q = 0,050$ мас.ч. і $q = 0,075$ мас.ч (рис. 3.3, а, б) характеризується наявністю прямих і, у деяких випадках, паралельних ліній сколу. Це свідчать про рівномірний розподіл внутрішніх напружень у полімерній системі. Тоді, як збільшення вмісту нанонаповнювача до $q = 0,100$ мас.ч. створює умови для формування крихких ділянок в об'ємі полімеру (рис. 3.3, в). Значення механічної міцності таких матеріалів суттєво знижується (табл. 3.2).

3.2 Створення епоксикомпозитних покриттів, що містять нанодисперсну фулерено-сажову суміш для поліпшення теплофізичних характеристик поверхонь навігаційного обладнання суден

При ремонті деталей транспортної техніки, яка експлуатується при різних температурах, вагомим є показники термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР). З підвищенням температури збільшуються амплітуда коливань атомів і молекул та їх середнє зміщення від положення рівноваги, що забезпечує зміну розмірів композитних матеріалів. Високі значення ТКЛР часто призводять до утворення залишкових напружень, що зумовлюють розтріскування і відшарування покриттів та можливість виникнення значних термопружних напружень, які призводять до руйнування композитного матеріалу при підвищенні температури. Тому вивчення температурної залежності композитів є актуальним, що дозволить ідентифікувати та проаналізувати температурні переходи в розроблених композитних матеріалах. Це у свою чергу дозволить використовувати розроблені композиції для усунення дефектів корпусних деталей виявлених після лиття (пористості, раковин) або руйнувань, які виникають у процесі експлуатації (тріщини, сколи), а також для відновлення посадкових місць валів, шпонкових канавок, різьбових, фланцевих та шліцьових з'єднань.

Тому, на основі дилатометричних кривих (рис. 3.4, а, б) розраховували термічний коефіцієнт лінійного розширення ($\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$), а також температуру склування (T_c). Попередньо аналізували значення температури склування матриці (рис. 3.4, а, табл. 3.3).

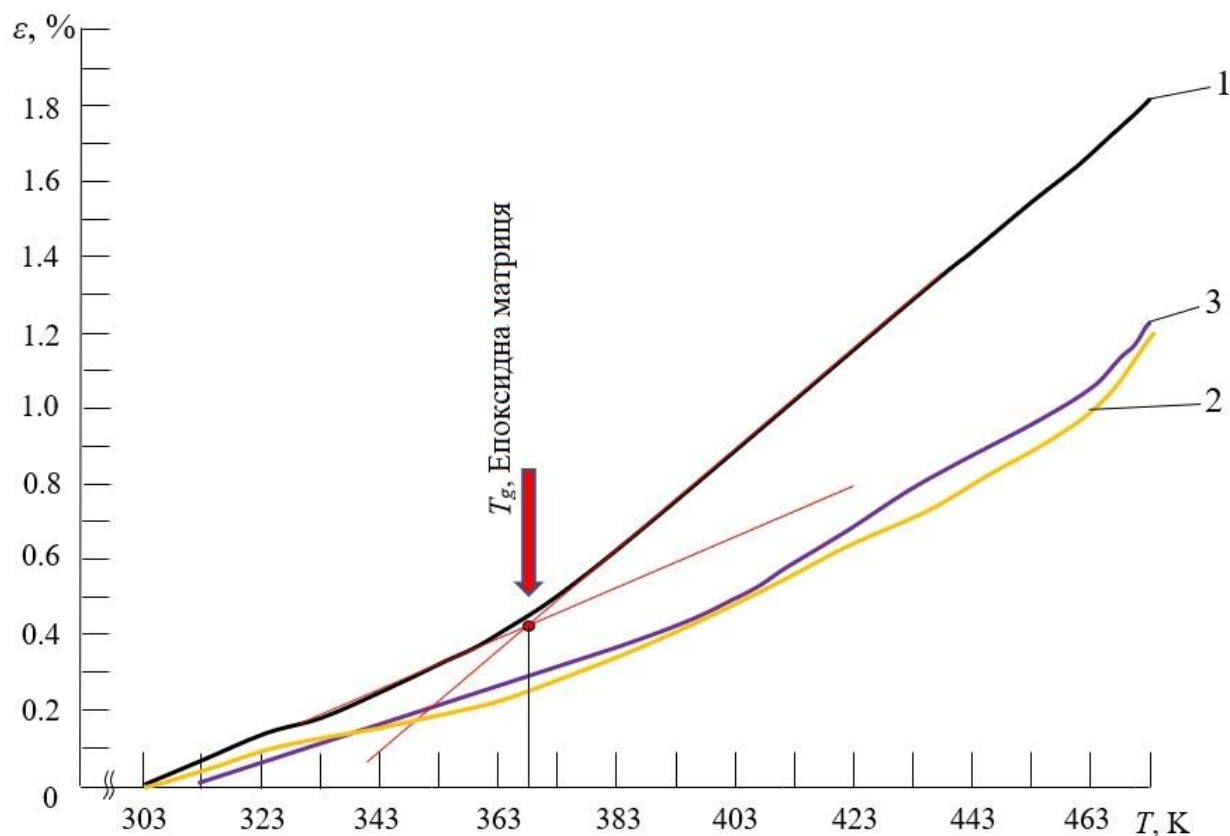


Рис. 3.4, а. Дилатометричні криві епоксидної матриці та КМ:
1 – матриця; 2 – 0,010 мас.ч.; 3 – 0,025 мас.ч.

Температура склування залежить від структури і полярності полімеру, що впливає як на гнучкість ланцюга, так і на енергію міжмолекулярної взаємодії. Встановлено, що найбільшою температурою склування $T_c = 387...390 \text{ K}$ характеризуються КМ наповнені НФСС за вмісту $q = 0,025...0,050$ мас.ч. (табл. 3.3). Вважали, оптимальний вміст наночасток забезпечує зменшення гнучкості і рухливості структурних елементів, за рахунок міжфазової взаємодії компонентів полімеру, що приводить до підвищення величини потенційного бар'єру їх обертання і, як наслідок,

підвищення температури склування. Тоді, як введення $q = 0,100$ мас.ч. НФСС забезпечує зниження на 27 К температури склування (табл. 3.3), що пов'язано із морфологічними особливостями структури композиту внаслідок агломерування наночасток (рис. 3.2, є).

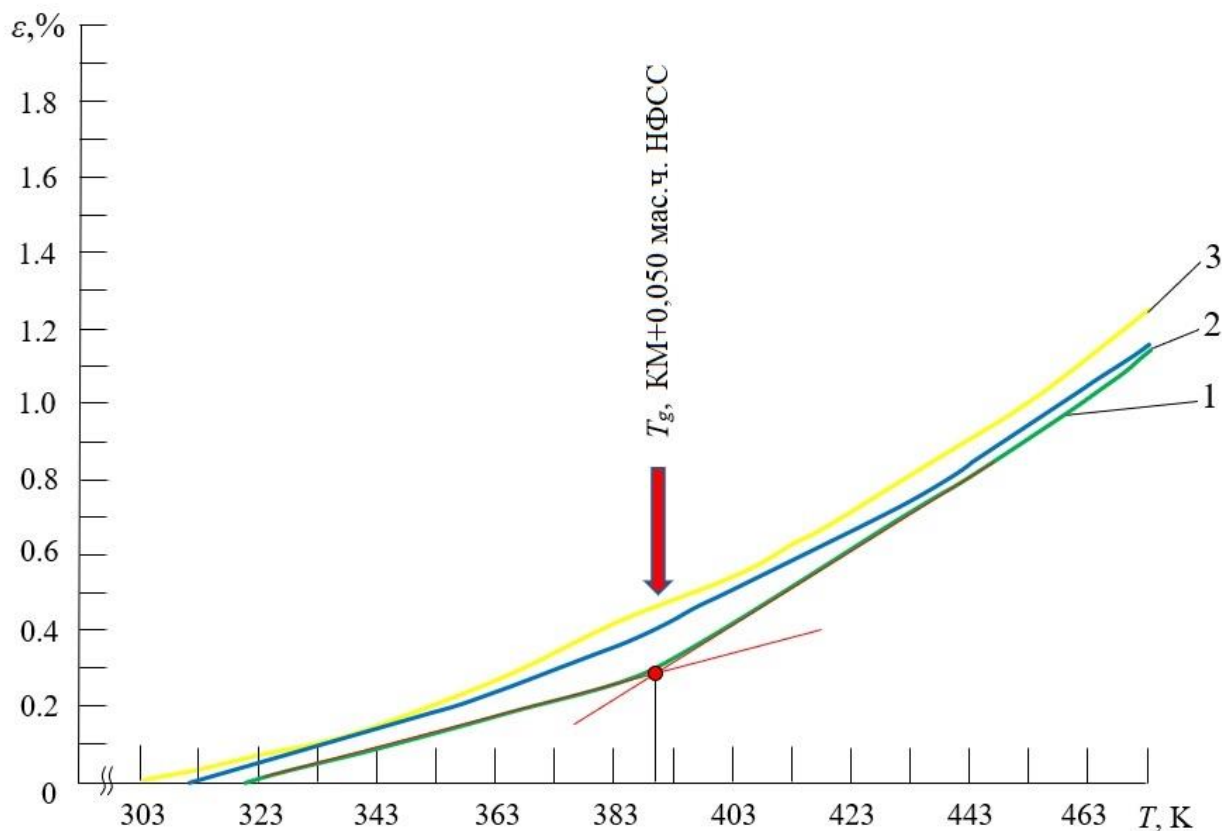


Рис. 3.4, б. Дилатометричні криві КМ: 1 – 0,050 мас.ч.; 2 – 0,075 мас.ч.; 3 – 0,100 мас.ч.

Також, на основі дилатометричних кривих (рис. 3.4, б) встановлено, що із зростанням температури ТКЛР нанокомпозитних матеріалів збільшується криволінійно, що пов'язано із релаксаційними процесами, які відбуваються при температурних переходах.

Встановлено, що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К спостерігали зменшення ТКЛР нанокомпозиту у 1,1 рази ($\alpha = 5,73 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) при введенні НФСС за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. (порівняно з епоксидною матрицею). Тоді, як

найменше значення ТКЛР – $\alpha = 5,61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ спостерігали при введенні $q = 0,050$ мас.ч. НФСС (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Термічний коефіцієнт лінійного розширення полімерних покриттів у різних температурних діапазонах випробувань

№	Вміст НФСС, q , мас.ч.	Темпера- тура склування, T_c , К	Усадка, δ , %	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
				Температурні діапазони дослідження, ΔT , К			
				303...323	303...373	303...423	303...473
1	Епоксидна матриця	368	0,31	6,30	6,80	9,90	$1,90 \times 10^{-4}$
2	0,010	383	0,27	5,73	6,41	8,63	$1,06 \times 10^{-4}$
3	0,025	387	0,27	5,67	6,24	8,48	$1,04 \times 10^{-4}$
4	0,050	390	0,16	5,61	6,11	8,32	$1,04 \times 10^{-4}$
5	0,075	373	0,16	5,79	6,51	8,76	$1,07 \times 10^{-4}$
6	0,100	359	0,29	5,80	6,62	8,90	$1,08 \times 10^{-4}$

З підвищенням температури ($\Delta T = 303...373 \text{ K}$), ТКЛР змінюються не суттєво, причому у діапазоні температур $\Delta T = 303...373 \text{ K}$ найменше значення ТКЛР – $\alpha = 6,11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ спостерігали при введенні $q = 0,050$ мас.ч. НФСС. У такому діапазоні температур відбувається релаксація пружних деформацій з частковим руйнування адгезійних зв'язків на межі поділу фаз «полімер-наночастка», зменшення внутрішніх напружень при різкому зростанню ТКЛР. У діапазонах температур $\Delta T = 303...423 \text{ K}$ і $\Delta T = 303...473 \text{ K}$ спостерігали стрімку динаміку зміни ТКЛР. Наноккомпозит стрімкіше змінює об'єм, за рахунок зміни величини амплітудних коливань атомів і молекул. Так у діапазоні температур $\Delta T = 303...423 \text{ K}$ і $\Delta T = 303...473 \text{ K}$ – спостерігали

підвищення ТКЛР наноккомпозитів (порівняно з попередніми діапазонами температур) у 1,2...1,3 рази

Додатково розраховано значення усадки полімерних покриттів, наповнених НФСС, значення якої не перевищує $\delta = 1\%$.

Таким чином, використання нанодисперсної фулерено-сажової суміші при формуванні полімерних покриттів чи адгезивів на їх основі дає можливість направлено регулювати їх властивостями.

При розробці наноккомпозитів, захисних покриттів чи адгезивів на їх основі, необхідно враховувати робочі температури, при яких відбувається експлуатація технологічного устаткування. Тому, для визначення граничних робочих температур експлуатації розроблених захисних покриттів проводили ТГА- і ДТА-аналіз.

На основі аналізу ТГА-кривих (рис. 3.5, табл. 3.4) досліджували структурні зміни у наповнених полімерах (у температурному діапазоні 580-733 К).

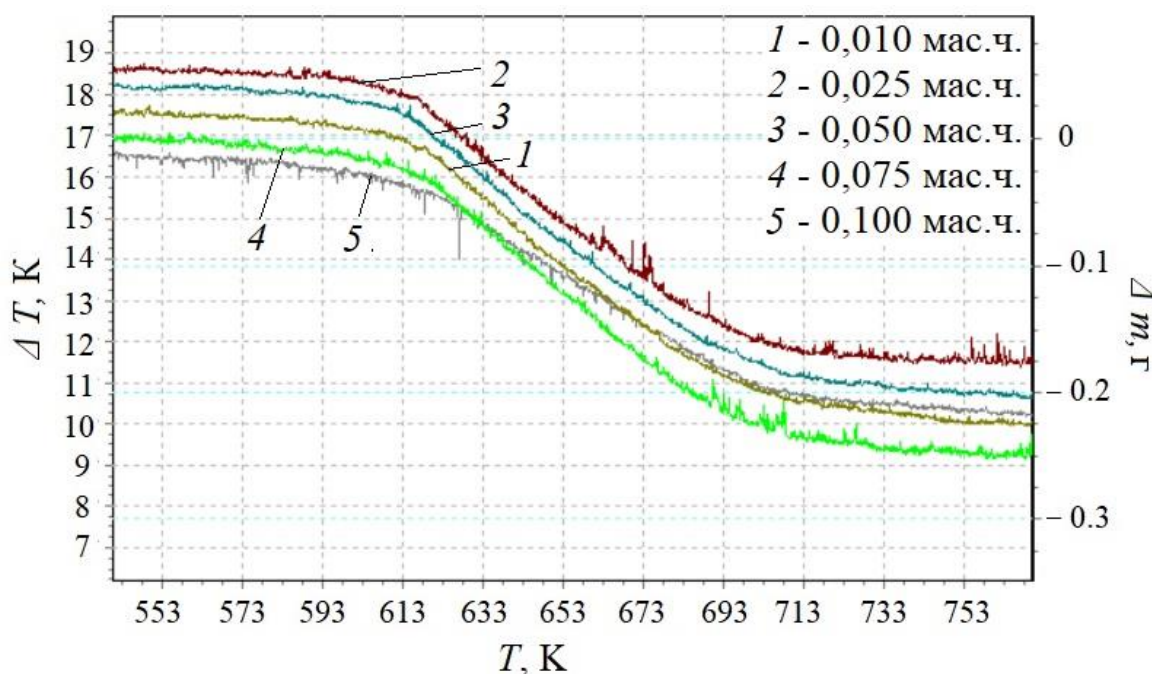


Рис. 3.5. Результати термогравіметричного аналізу полімерів із різним вмістом нанодисперсної фулерено-сажової суміші (мас.ч.): 1) 0,010; 2) 0,025; 3) 0,050; 4) 0,075; 5) 0,100.

На початковому етапі підвищення температури відбуваються різні структурні зміни у полімерах. Вони залежать від наявності «золь-фракції» і «гель-фракції» у об'ємі полімеру, що безпосередньо характеризує їх ступінь зшивання. За відхиленням кривої від горизонтального прямого відрізка, визначали початкову температуру втрати маси наповнених полімерів. Встановлено, що першочергово перебіг деструктивних процесів відбувається у полімерах, які мають більший вміст НФСС ($q = 0,075 \dots 0,100$ мас.ч.). Вважали, що це пов'язано із підвищеним вмістом золь-фракції у об'ємі полімеру.

Таблиця 3.4

Структурні зміни полімерів, наповнених нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю під дією температури

Нанодисперсна фулерено-сажова суміш, мас.ч.	T_0, K	T_5, K	T_{10}, K	T_{20}, K	T_f, K	$\varepsilon_m, \%$
0,010	600	612	628	642	719	60
0,025	603	615	637	649	723	59
0,050	605	620	642	653	733	58
0,075	583	600	619	631	721	62
0,100	580	598	619	632	719	61

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

При цьому значення відносної втрати маси таких полімерів є найбільшими серед досліджуваних – $\varepsilon_m = 61 \dots 62 \%$, що підтверджує висунуте припущення. При цьому підвищений вміст нанонаповнювача у об'ємі

композиції впливає на реологічні характеристики, зокрема на в'язкість, що при полімеризації призводить до морфологічних змін структури полімеру (рис. 3.2, е, є). Тоді, як оптимальний вміст нанодобавки ($q = 0,010 \dots 0,050$ мас.ч.), забезпечує зміщення початкової температури втрати маси у область вищих температур на $20 \dots 25$ К. Це дає можливість стверджувати про гальмування реакцій термічної деструкції, що також пов'язано з обмеженням рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга наповненого полімеру. Тобто, незначний вміст нанодобавок забезпечує впорядкування структури полімеру (рис. 3.2, в, г) і дозволяє стверджувати про підвищення гель-фракції у об'ємі полімеру (порівняно з КМ наповнених більшим вмістом НФСС). Значення відносної втрати маси таких полімерів становить $-\varepsilon_m = 58 \dots 60$ %.

Для реєстрації теплових ефектів додатково проводили диференціально-термічний аналіз (рис. 3.6). Встановлено, що початкова температура екзоефекту при введенні НФСС за вмісту $q = 0,010 \dots 0,100$ мас.ч. змінюється не суттєво, окрім КМ наповненого НФСС за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. (табл. 3.5). Аналізуючи ТГА- і ДТА-криві можна стверджувати, що початок деструктивних процесів відбувається при температурі $580 \dots 605$ К. Враховуючи вище наведене, а також початкову температуру екзоефекту для наповнених полімерів, яка встановлена при меншій температурі – $470 \dots 484$ К (до початку деструктивних процесів), можна стверджувати про початок рухливості і деформування зв'язків при підвищенні температури, що узгоджується із працею [57, 64]. Додатково встановлено максимальне значення піку екзоефекту – $T_{max} = 555$ К для композитних матеріалів наповнених НФСС за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. Цей температурний максимум свідчить про активні термоокиснювальні процеси, які характеризують структурну перебудову або часткову полімеризацію залишкових функціональних груп, яка характерна для полімерних систем.

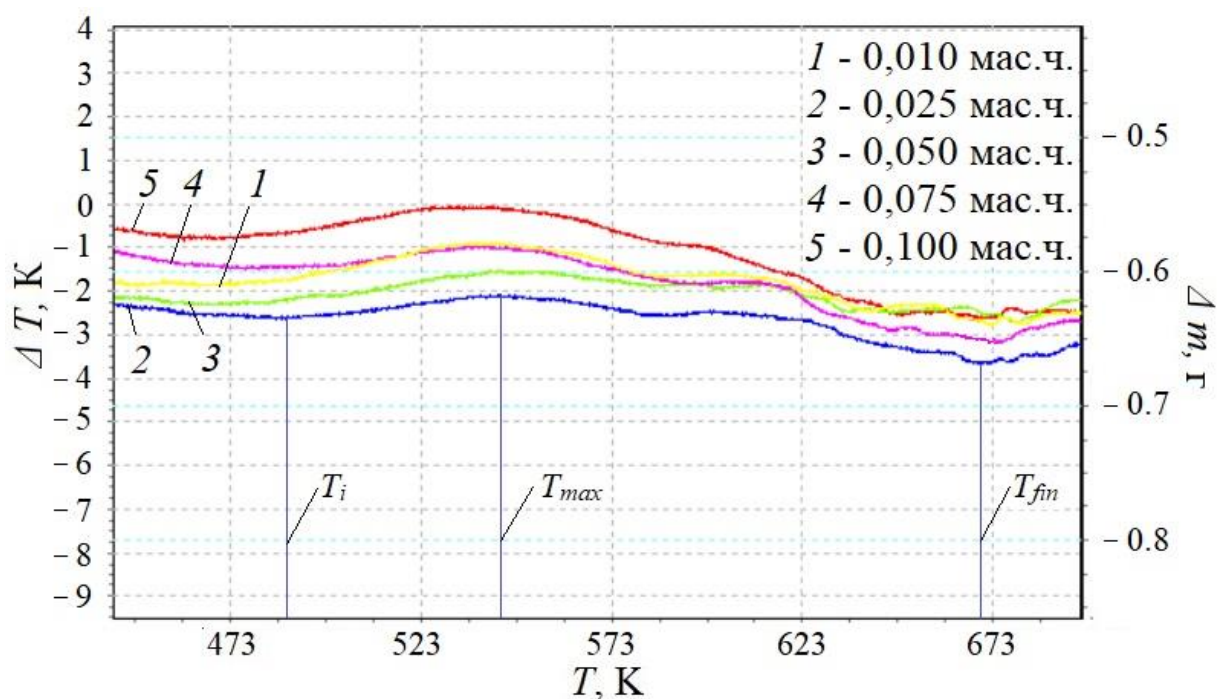


Рис. 3.6. Результати диференційно-термічного аналізу полімерів із різним вмістом нанодисперсної фулерено-сажової суміші (мас.ч.): 1) 0,010; 2) 0,025; 3) 0,050; 4) 0,075; 5) 0,100.

Таблиця 3.5

Структурна зміна полімерів, наповнених нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю за результатами ДТА аналізу

Нанодисперсна фулерено-сажова суміш, мас.ч.	Температурний інтервал екзоэффекту		Максимальна температура екзоэффекту, T_{max} , К
	T_i , К	T_{fin}' , К	
0,010	470	670	540
0,025	484	670	546
0,050	473	670	555
0,075	473	674	540
0,100	472	674	538

Примітка: T_i – початкова температура екзоэффекту; T_{fin} – кінцева температура екзоэффекту

При цьому слід зауважити, що при $T_{max} = 555$ К не спостерігали втрату маси (рис. 3.5) досліджуваного матеріалу. Тоді, як порівняльний аналіз кінцевої температури екзоефекту (T_k') (рис. 3.6) із кривими термогравіметричного аналізу (рис. 3.5), дозволяють констатувати про руйнування значної кількості хімічних зв'язків. Це свідчить про термостійкість полімеру, яка досягнута внаслідок міжфазової взаємодії між епоксидним зв'язувачем і нанорозмірними частинками НФСС.

Отже, на основі комплексної оцінки теплофізичних характеристик і структури розроблених полімерних матеріалів встановлено, що найбільш термостабільний полімерний матеріал, який містить нанодисперсну фулерено-сажову суміш за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч. Розроблені матеріали доцільно використовувати до максимального значення піку екзоефекту, тобто до температури – $T_{max} = 555$ К.

3.3 Створення епоксикомпозитних покриттів, що містять мікродисперсний триметоприм для поліпшення фізико-механічних характеристик поверхонь навігаційного обладнання суден

Для визначення оптимального вмісту триметоприму $C_{14}H_{18}N_4O_3$ в епоксидному зв'язувачі ЕД-20 проведено комплексні дослідження фізико-механічних властивостей і структури полімерів. Такий підхід дозволить встановити і обґрунтувати структурно-функціональні залежності між складом полімерної системи та фізико-механічними властивостями. Експериментально встановлено (рис. 3.7), що введення триметоприму у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 5,0$ мас.ч. сприяє підвищенню модуля пружності при згинанні з $E = 2,9$ ГПа (ненаповнений полімер) до $E = 3,0$ ГПа, що вказує на посилення жорсткості полімерної сітки за рахунок міжмолекулярної взаємодії між функціональними групами епоксидного олігомеру та донорно-акцепторними фрагментами триметоприму. Відповідно зростає і ударна в'язкість матеріалу з $W = 7,0$ кДж/м² до $W = 9,0$ кДж/м². Це свідчить про підвищення енергоємності

руйнування тривимірної сітки полімеру, ймовірно, за рахунок модифікації структури, що приводить до блокування поширення сітки тріщин у об'ємі полімеру.

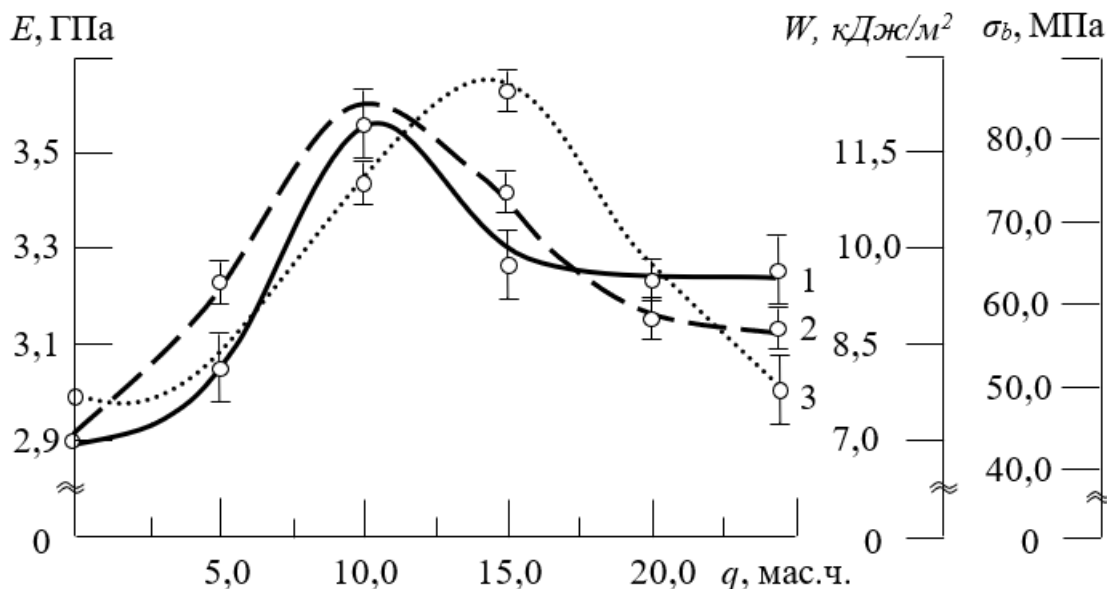
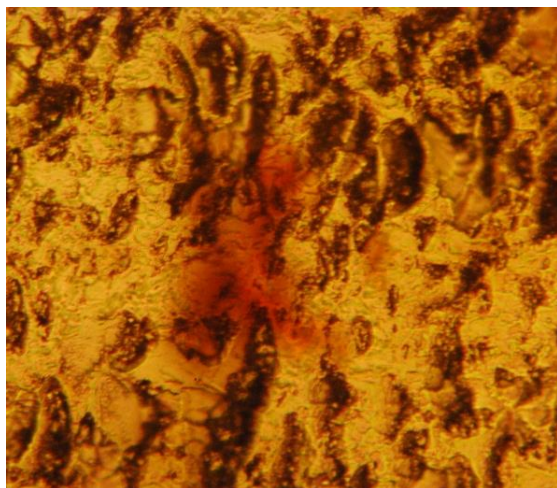
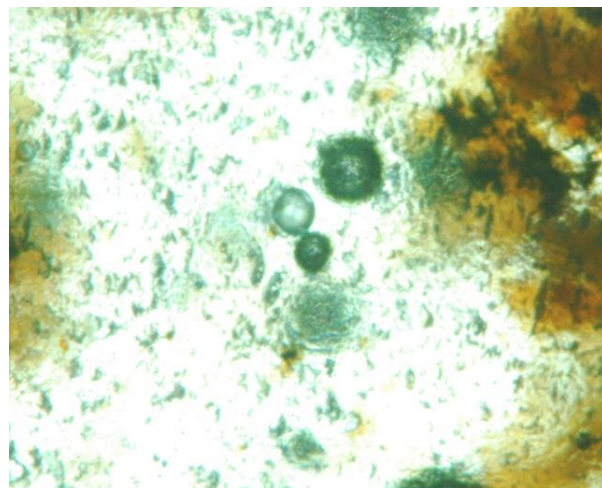


Рис. 3.7. Залежність модуля пружності при згинанні (E), ударної в'язкості (W) і руйнівних напружень при згинанні (σ_b) полімерних матеріалів від вмісту наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – ударна в'язкість (W); 3 – межа міцності при згинанні (σ_b).

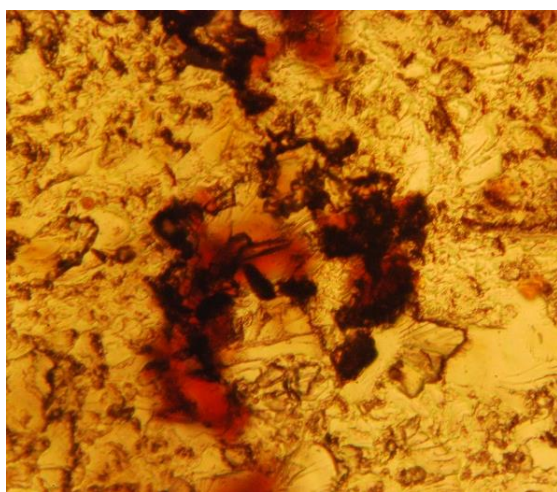
Аналіз структури зламу полімеру (рис. 3.8, а) дозволив виявити рельєфну структуру поверхні, з присутніми темними фрагментами. Збільшення вмісту дисперсного наповнювача до $q = 10,0$ мас.ч. приводить до формування композиту із значенням модуля пружності при згинанні $E = 3,67$ ГПа. Подібний результат спостерігали для ударної в'язкості наповненого полімеру, значення якої становить – $W = 12,8$ кДж/м². Припускали, що за рахунок введення оптимального вмісту наповнювача і впливу ультразвукового диспергування композиції створюються умови до рівномірного просторового розподілу наповнювача у полімерному зв'язувачі.



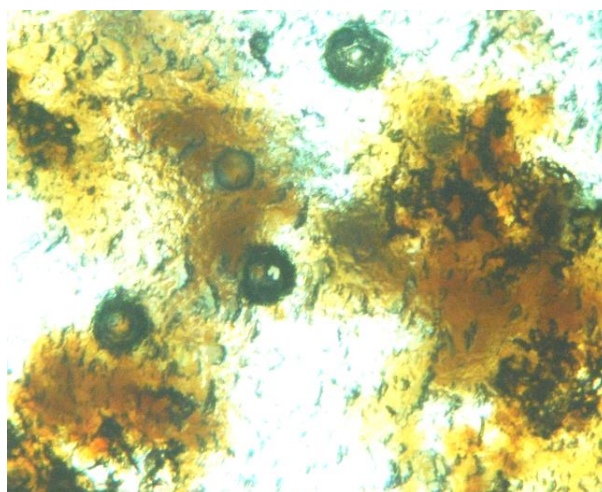
а)



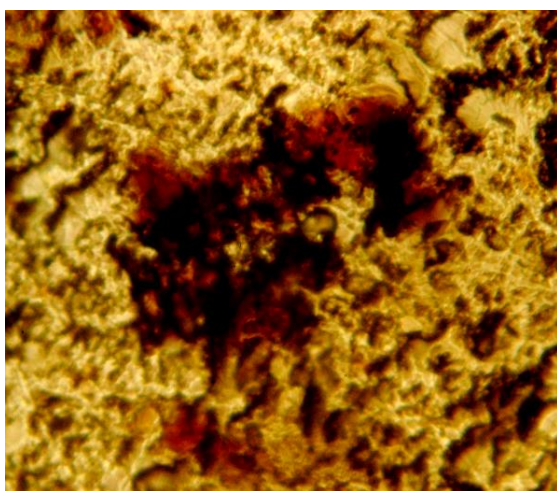
г)



б)



д)



в)

Рис. 3. 8. Структура зламу полімерних матеріалів з різним вмістом триметоприму:

а) $q = 5,0$ мас.ч.; б) $q = 10,0$ мас.ч.; в) $q = 15,0$ мас.ч.; г) $q = 20,0$ мас.ч.; д) $q = 25,0$ мас.ч.

При цьому, аналіз поверхні зламу досліджуваних полімерних матеріалів (рис. 3.8, б) дозволив ідентифікувати подібні темні фрагменти, загальна площа яких є більшою ніж базовий матеріал. Вважали, що це може вказувати на

розчинність наповнювача у полімерній матриці. При цьому можна спостерігати відсутність ліній поширення тріщин навколо цих темних фрагментів (рис. 3.8, г, д). Формуються нові структури (темні фрагменти), відмінні від базових, які характеризуються підвищеною когезійною міцністю на межі «полімер-наповнювач». Це забезпечує гальмування поширення тріщин у полімері.

Введення $C_{14}H_{18}N_4O_3$ за вмісту $q = 15,0$ мас.ч. призводить до часткового зниження модуля пружності при згинанні ($E = 3,3$ ГПа) і ударної в'язкості ($W = 11,0$ кДж/м²). Однак, межа міцності зразків при згинанні сягає максимального значення – $\sigma_b = 87,7$ МПа. Отриманий результат можна пояснити оптимізацією вмісту активного наповнювача триметоприму, що створює умови для ущільнення структури полімеру (рис. 3.8, в). При цьому спостерігали більш в'язкий характер руйнування, що забезпечує поліпшення межі міцності. Подальше введення триметоприму $C_{14}H_{18}N_4O_3$ ($q = 20,0 \dots 25,0$ мас.ч.) призводить до погіршення міцнісних характеристик досліджуваних полімерних матеріалів (рис. 3.7). Це може бути пов'язано з перенасиченням композиції триметопримом, що призводить до утворення структурних дефектів у вигляді агрегації часток в об'ємі полімеру (рис. 3.8, г, д).

Додатково структуру наповнених композитів досліджували методом ширококутової рентгенографії з використанням дифрактометра XRD-7000. Аналіз ширококутової рентгенівської дифрактограми наповнювача (антибіотика), який вводили до складу епоксидних полімерів (рис. 3.9, крива 1) показав, що він має кристалічну структуру, тоді як вихідний епоксидний полімер, тобто епоксидна матриця характеризується аморфною структурою (рис. 3.9, крива 2). На це вказує присутність на дифрактограмі наповнювача значної кількості дифракційних максимумів, які характеризують його кристалічну структуру (рис. 3.9, крива 1). Відповідно до використаного співвідношення ЕД-20 і ПЕПА при отриманні сітчастого полімеру, більший за інтенсивністю дифракційний максимум ($2\theta_{max} \approx 18,1^\circ$) вказує на існування

близького порядку при трансляції (періодичне повторення) у просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ЕД-20, а вторинний за інтенсивністю максимум ($2\theta_{max} \approx 5,4^\circ$) – ПЕПА. Середня величина періоду d близького упорядкування обох типів міжвузлових молекулярних ланок (середня відстань між шарами цих ланок в об'ємі полімеру), була визначена згідно рівняння Вульфа–Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1} \quad (3.1)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -випромінювання), становить $4,89 \text{ \AA}$ і $16,34 \text{ \AA}$ відповідно.

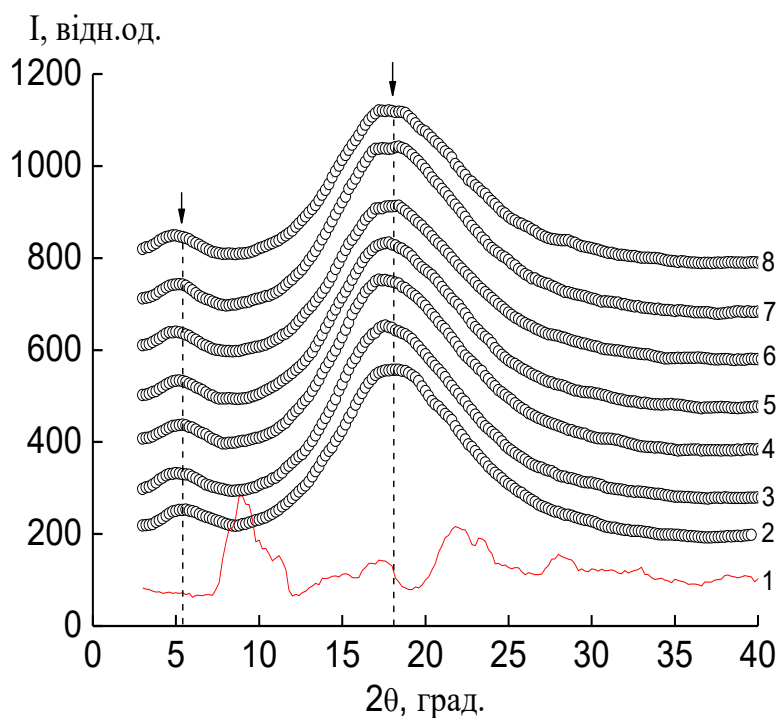


Рис. 3.9. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків наповнювача (антибіотика) (1), вихідного епоксидного полімеру (2) та епоксидного полімеру із різним вмістом триметоприму $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$: 5,0 мас.ч. (3), 10,0 мас.ч. (4), 15,0 мас.ч. (5), 20,0 мас.ч. (6), 25,0 мас.ч. (7), 30,0 мас.ч. (8).

При введенні наповнювача (антибіотика) до складу епоксидного полімеру у кількості 5,0 мас.ч. спостерігається зміщення аморфного гало, яке характеризує особливості структури ЕД-20 в область менших кутів: з $2\theta_{max} \approx 18,1^\circ$ (для ненаповненого епоксидного полімеру) до $2\theta_{max} \approx 17,6^\circ$ (для епоксидного полімеру, який містить 5,0 мас.ч. наповнювача) (рис. 3.9, криві 2, 3). Це вказує, що при введенні наповнювача до складу епоксидної матриці середня Бреггівська відстань між шарами молекулярних ланок ЕС зростає з $d \approx 4,89 \text{ \AA}$ до $d \approx 5,03 \text{ \AA}$.

Слід відмітити, що при збільшенні вмісту наповнювача в об'ємі полімерної матриці до 10,0 мас. ч. приводить до подальшого зростання Бреггівської відстані між молекулярними ланцюгами ЕД-20 (рис. 3.10). Отриманий результат може бути пов'язаний із невеликим вмістом наповнювача, який проявляє активну взаємодію з полімерною матрицею і рівномірно розподіляється в її об'ємі. При збільшенні вмісту наповнювача до 15,0...25,0 мас.ч. ця величина (d) дещо зменшується і залишається незмінною (рис. 3.10).

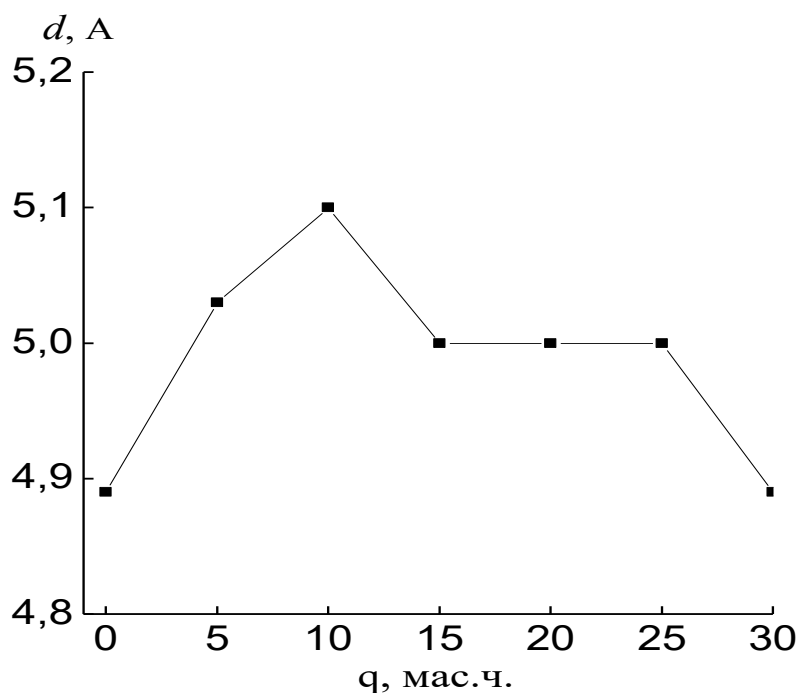


Рис. 3.10. Залежність Бреггівської відстані між шарами молекулярних ланок ЕС від вмісту наповнювача в полімерній матриці.

При найбільшому наповненні епоксидної матриці (30,0 мас.ч.) Бреґівська відстань між макромолекулярними ланцюгами епоксидної матриці різко зменшується, що може бути пов'язано з агрегацією наповнювача у складі полімеру [55]. Отримані дані узгоджуються із результатами дослідження фізико-механічних властивостей і оптичної мікроскопії.

В таблиці 3.6 приведені значення Бреґівська відстань між молекулярними ланками досліджуваних зразків.

Таблиця 3.6

Бреґівська відстань між молекулярними ланками зразків

Вміст наповнювача у об'ємі ЕП, мас.%	$2\theta_m$, град. (ЕД-20)	d , Å (ЕД-20)	$2\theta_m$, град. (ПЕПА)	d , Å (ПЕПА)
0	18,1	4,89	5,4	16,34
5,0	17,6	5,03	5,4	16,34
10,0	17,3	5,10	5,4	16,34
15,0	17,8	5,00	5,2	16,97
20,0	17,8	5,00	5,2	16,97
25,0	17,8	5,00	5,2	16,97
30,0	18,1	4,89	5,0	17,7

Отже, встановлено, що наповнювач (антибіотик) характеризується кристалічною структурою. При введенні наповнювача до складу полімерної матриці у широкому діапазоні концентрації ($q = 5,0 \dots 30,0$ мас.ч.) він не проявляє своєї структури на дифрактограмі (рис. 3.9). Такий результат може бути пов'язаний із хімічною взаємодією антибіотика з епоксидною матрицею. Ймовірно, відбувається конкуруюча реакція взаємодії антибіотика та твердника з епоксидною смолою.

Отже, на основі дослідження структури розроблених композитів методом ширококутової рентгенографії доведено, що композитний матеріал,

наповнений триметопримом за вмісту 10 мас.ч., характеризується максимальним значенням середньої Брегівської відстані між шарами молекулярних ланок (серед досліджуваних матеріалів). Отримані результати дослідження підтверджують, що введення триметоприму ініціює модифікацію полімерної сітки за рахунок додаткового отвердження.

Однак, для підтвердження наведених припущень доцільно провести додаткові випробовування, зокрема дослідження структури полімерів методом ІЧ-спектрального аналізу.

На наступному етапі проводили дослідження епоксидних композитів методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3.11). Для підтвердження вище наведеного припущення (додаткове отвердження при введені триметоприму), формування дослідних зразків виконували без твердника ПЕПА. Для досліджень використовували зразки:

- 1) порошок дисперсного наповнювача триметоприму;
- 2) епоксидна смола ЕД-20;
- 3) ЕД-20 + 10 мас.ч. триметоприму;
- 4) ЕД-20 + 30 мас.ч. триметоприму.

Слід зазначити, що зразок 4 (ЕД-20 + 30 мас.ч. триметоприму) вибрано для експериментальних досліджень з метою встановлення максимального впливу наповнювача на процес полімеризації. Зразки (3) та (4) готували при умовах, аналогічних до приготування полімерних систем ЕД-20 – ПЕПА, тобто виконували попередню полімеризацію за кімнатної температури $T = 293 \text{ K}$ впродовж 12 год., з наступною термообробкою за $T = 393 \text{ K}$ впродовж 2 годин.

На основі аналізу праць авторів [76-78] встановлено, що епоксидні -С-О-С- групи можна спостерігати при $\nu = 915 \dots 920 \text{ cm}^{-1}$, а також при більших хвильових числах, зокрема – $\nu = 4530 \text{ cm}^{-1}$. Авторами праці [79] зазначено, що зменшення інтенсивності ($T, \%$) і відповідно відносної площі піку ($S, \%$), вказує на розкриття епоксидної групи під час термічного зшивання.

Отже, на основі порівняльного аналізу ІЧ-спектрів (рис. 3.11), встановлено незначне зменшення інтенсивності піку при хвильовому числі $\nu = 916 \text{ cm}^{-1}$ для зразка на основі ЕД-20, який містить 10 мас.ч. триметоприму. Для зразка ЕД-20 + 30 мас. ч. триметоприму пік при хвильовому числі $\nu = 916 \text{ cm}^{-1}$ практично повністю відсутній.

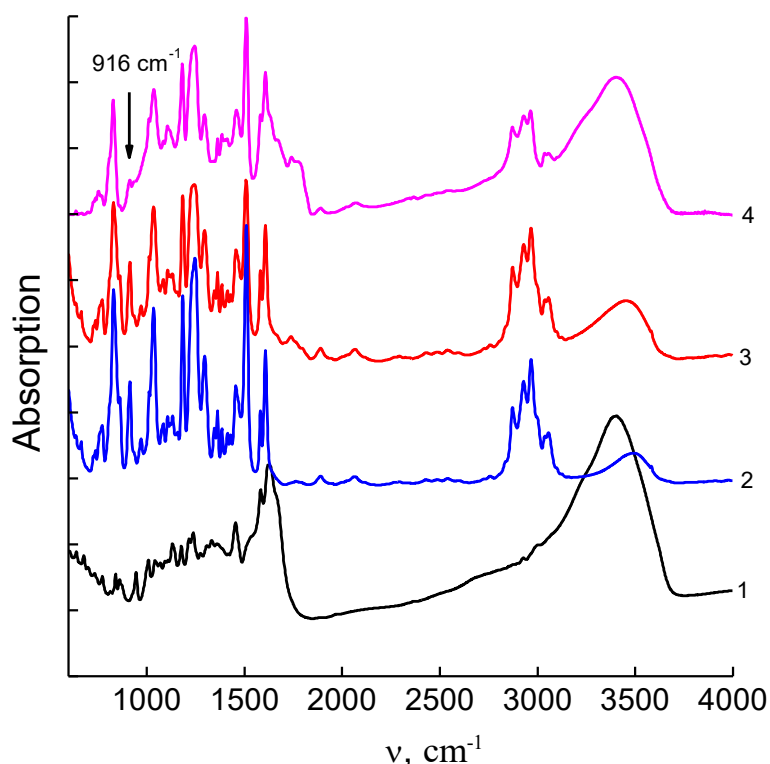


Рис. 3.11. ІЧ-спектри: 1 – триметоприму ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$); 2 – ЕД-20; 3 – ЕД-20+10 мас.ч. триметоприму; 4 – ЕД-20 +30 мас.ч. триметоприму.

Це вказує на те, що дисперсний наповнювач триметоприм вступає в реакцію з епоксидною смолою і виконує її затвердіння.

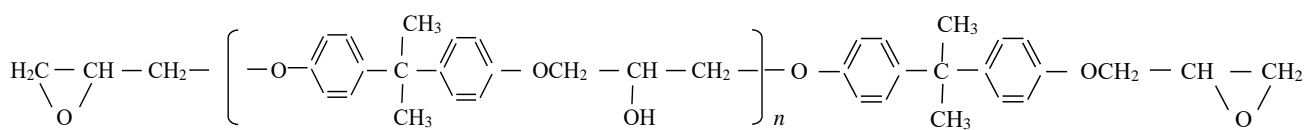
Тобто, можна стверджувати, що у досліджуваних композитах ЕД-20 – ПЕПА – триметоприм, дисперсний наповнювач виконує функцію доотверджувача полімерної матриці, модифікуючи структуру полімеру.

На основі комплексного аналізу структури досліджуваних полімерних матеріалів із застосуванням сучасних методів дослідження (ІЧ-спектральний аналіз, рентгеноструктурний аналіз) можна констатувати підтвердження щодо

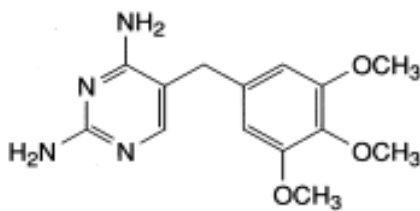
аморфної структури наповнювача у складі композитів (розчинення наповнювача у об'ємі епоксидного полімеру) та участі первинних аміногруп (NH_2) триметоприму у перебігу процесу термічного зшивання ЕД-20, що забезпечує доотвердження епоксидного полімеру з формуванням нової структури.

3.4 Структурно-молекулярна модель взаємодії інгредієнтів розробленого полімерного покриття

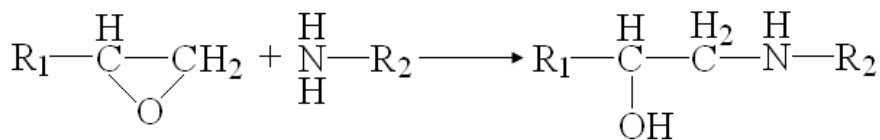
Отримані результати дослідження (п. 3.3) дають можливість запропонувати структурно-молекулярну модель (рис. 3.12, рис. 3.13) взаємодії інгредієнтів полімерного покриття, яка розкриває уявлення про функцію активного наповнювача при введенні у епоксидну матрицю (без твердника):



а)



б)



в)

Рис. 3.12. Структурна модель взаємодії інгредієнтів розробленого полімерного покриття: а – структурна формула епоксидного олігомеру ЕД-20; б – структурна формула наповнювача триметоприму $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$; в – структурна формула взаємодії інгредієнтів полімерного покриття.

Структурно-молекулярну модель взаємодії інгредієнтів полімерного покриття розробляли у програмі ChemDraw. Початкові структурні формули зображують мономер епоксидного олігомеру ЕД-20 та наповнювач триметоприм (рис. 3.12, а, б).

Як показано на рис. 3.15 а, мономер ЕД-20 має два епоксидні кільця (по одному на обох кінцях ланцюга), які є реакційними центрами, тоді як триметоприм має теж два реакційних центри – первинні аміногрупи.

У епокси-амінній системі при затвердженні може відбуватися реакція, як показано на рис. 3.12, в, тобто взаємодія двох первинних аміногруп триметоприму (які є сильними нуклеофілами) з епоксидними кінцевими групами (рис. 3.12, в). При реакції взаємодії триметоприму з епоксидним кільцем ЕД-20 відбувається нуклеофільне приєднання аміногрупи наповнювача до відкритого епоксидного циклу, що супроводжується утворенням β -гідроксамінних структур ($\text{CH}(\text{OH})\text{--CH}_2\text{--NH--R}_2$). Утворення β -гідроксамінних структур є результатом реакції між епоксидною групою та первинною аміногрупою наповнювача. Така взаємодія належить до нуклеофільного розкриття епоксидного кільця, під час якого атом азоту аміногрупи приєднується до одного з атомів карбону епоксидного циклу. При цьому зліва знаходиться залишок R_1 (рис. 3.12, в), пов'язаний із залишком полімерної матриці (епоксидного олігомеру). В утвореному фрагменті $\text{CH}(\text{OH})\text{--CH}_2\text{--NH--R}_2$, складова $\text{CH}(\text{OH})$ – є β -вуглецевим атомом, до якого приєднана гідроксильна група (--OH), а $\text{CH}_2\text{--NH--}$ є залишком, що містить вторинну аміногрупу, яка утворилася після реакції первинної амінофункції з епоксидним олігомером, R_2 – залишок триметоприму.

На рис. 3.13 представлена молекулярна модель взаємодії інгредієнтів епоксидного покриття. Представлено вихідні компоненти – це фрагменти епоксидного кільця ЕД-20 і первинної аміногрупи – триметоприму.

В результаті взаємодії епоксидного олігомеру ЕД-20 з триметопримом відбувається розкриття епоксидного кільця з подальшою взаємодією епоксидного олігомеру з первинною аміногрупою наповнювача.

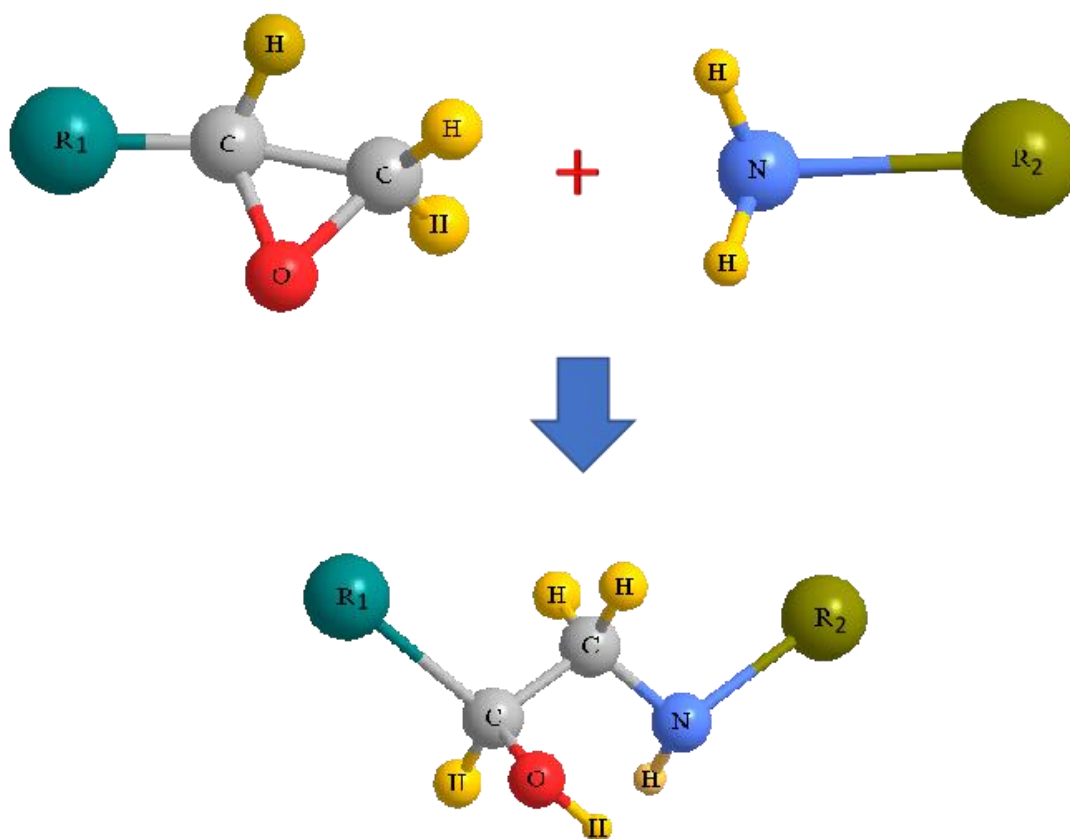


Рис. 3.13. Молекулярна модель взаємодії інгредієнтів розробленого полімерного покриття.

Таким чином із урахуванням представлених структурної і молекулярної моделей можна констатувати, що при подальшому введенні твердника ПЕПА під час полімеризації гетерогенної системи наповнювач триметоприм буде виконувати функцію додаткового затверджувача епоксидної композиції. При цьому відбувається модифікація структури епоксидного композиту, що забезпечує:

- підвищення ступеня зшивання епоксидної матриці, адже триметоприм має дві NH_2 -групи і може додатково полімеризувати полімер полімеру з формуванням нової β -гідроксамінної структури;
- створення більш щільної тривимірної сітки полімеру, що зменшує вільний об'єм і пористість;
- зниження гідрофільності, оскільки аміногрупи перетворюються на

менш полярні вторинні аміногрупи.

3.5 Дослідження властивостей захисних покриттів в умовах впливу змінних температур для ефективної експлуатації поверхонь навігаційного обладнання суден

При експлуатації засобів навігації, робочі елементи знаходяться на відкритих ділянках, які зазнають впливу різних зовнішніх агресивних факторів (змінні температури, вологість, морська вода, ультрафіолетове випромінювання). Таким чином, доцільно виконати аналіз впливу зазначених факторів на характеристики розроблених покриттів. Попередньо у роботі акцентовано увагу відносно аналізу впливу вмісту біоцидного наповнювача триметоприму ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) у епоксидному зв'язувачі на теплофізичні властивості захисних покриттів. Визначення раціонального вмісту наповнювача дозволить на попередньому етапі поліпшити теплофізичні показники захисних покриттів, а на наступному етапі – випробувати розробленні склади покриттів на антикорозійні характеристики в модельних агресивних середовищах.

Теплофізичні характеристики захисних покриттів із різним вмістом триметоприму досліджували методом термогравіметричного (ТГА) і диференційно-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3.14).

Попередньо в діапазоні температур $\Delta T = 303...753$ К проводили термогравіметричний аналіз епоксидних композитів із різним вмістом триметоприму ($q = 5,0...30,0$ мас.ч.). ТГА-аналіз дозволяє визначити початок структурних перетворень у КМ в умовах впливу температури. Показано (рис. 3.14, а, табл. 3.7), що найменшою початковою температурою втрати маси характеризується епоксидна матриця – $T_0 = 587$ К. Вважали, що це пов'язано із початком деградації метиленових $-CH_2-$ груп у структурній сітці полімеру.

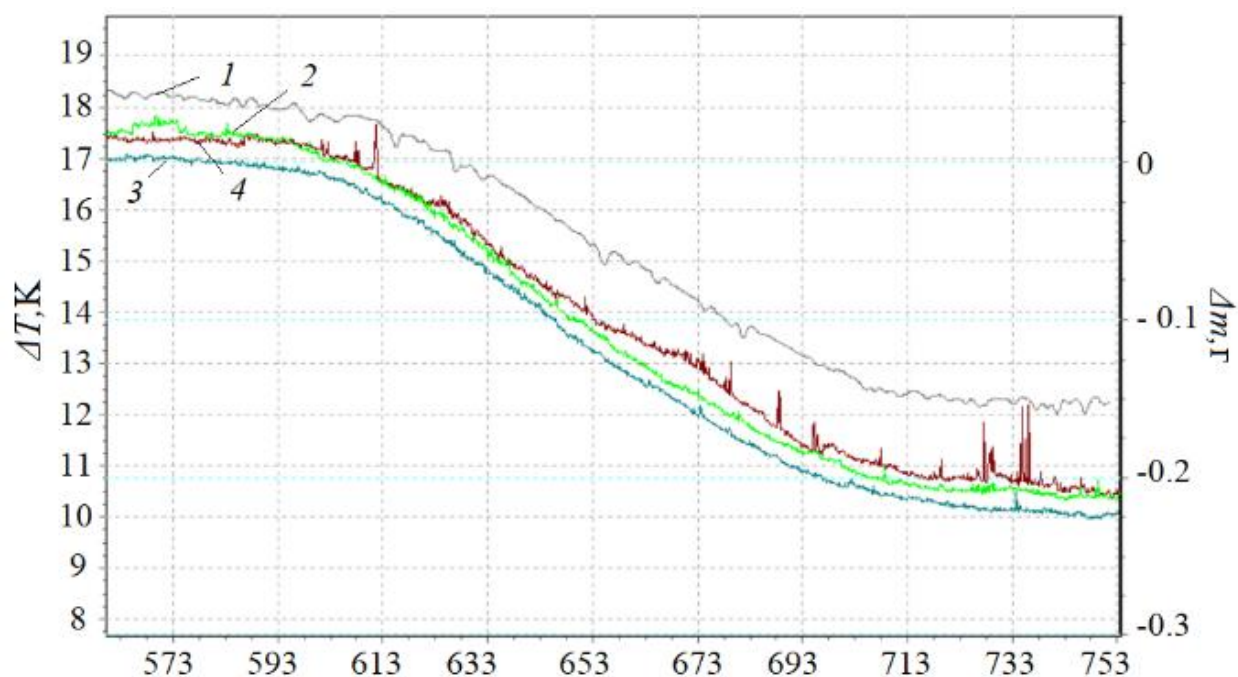


Рис. 3.14, а. Результати термогравіметричного аналізу епоксидних композитів, наповнених $C_{14}H_{18}N_4O_3$: 1 – матриця (без наповнювача); 2 – 5,0 мас.ч.; 3 – 10,0 мас.ч.; 4 – 15,0 мас.ч.

Тоді, як введення триметоприму ($q = 10,0 \dots 15,0$ мас.ч.) дозволяє частково підвищити початкову температуру втрати маси – $T_0 = 590 \dots 609$ К, що пов'язано із впливом добавки на рухливість і деформованість метиленових - CH_2 - груп. За температури < 600 К, спостерігали інтенсивну втрату маси наповнених полімерів. При цьому для епоксикомпозитних покриттів наповнених $q = 10,0 \dots 15,0$ мас.ч. $C_{14}H_{18}N_4O_3$ спостерігали зміну маси полімеру ($T_{5-20}\%$) при вищих температурах (табл. 3.7).

Це свідчить про вплив дисперсного наповнювача на рухливість сегментів полімерної сітки та основного ланцюга епоксидного полімеру. Для таких композитів у процесі термічних випробовувань встановлено незначну зміну маси (порівняно із досліджуваними КМ) при зростанні температури – $\varepsilon_m = 67-69$ %. При цьому, найменше значення відносної втрати маси – $\varepsilon_m = 54$ %, встановлено для КМ із максимальним вмістом $C_{14}H_{18}N_4O_3$, що становить $q = 25,0 \dots 30,0$ мас.ч.

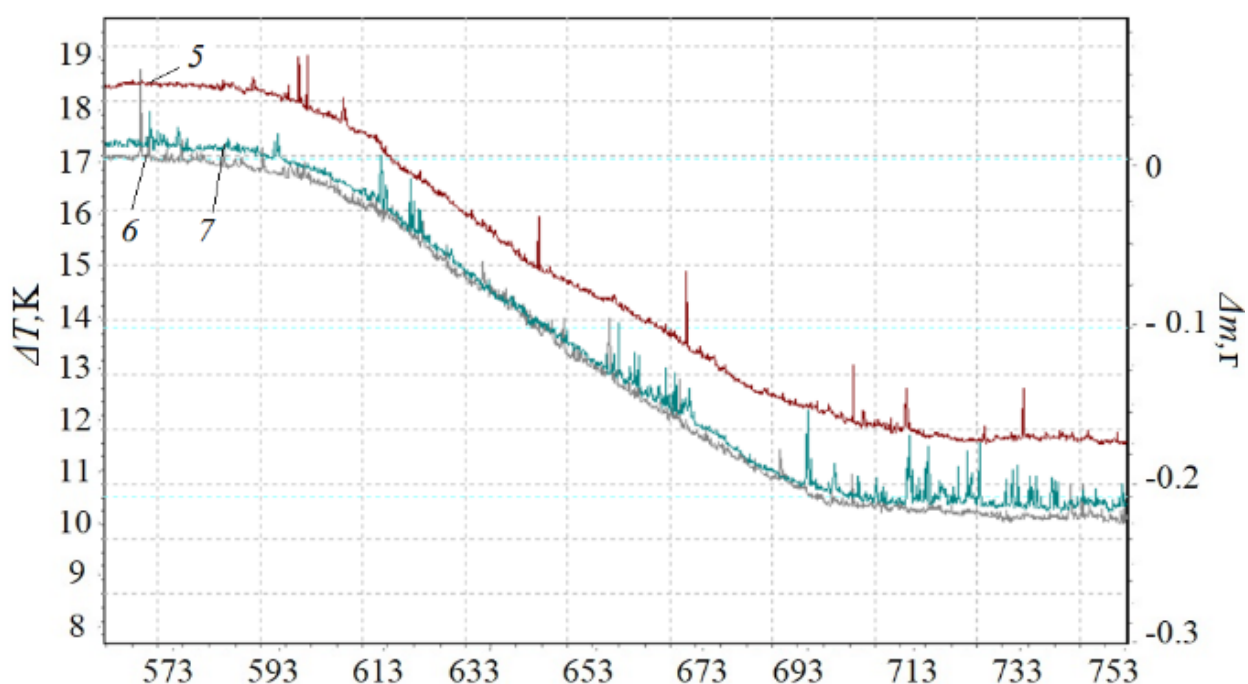


Рис. 3.14, б. Результати термогравіметричного аналізу епоксидних композитів, наповнених $C_{14}H_{18}N_4O_3$: 5 – 20,0 мас.ч.; 6 – 25,0 мас.ч.; 7 – 30,0 мас.ч.

Таблиця 3.7

Термогравіметричний аналіз полімерних матеріалів

Вміст наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$, q , мас.ч.	T_0 , K	T_5 , K	T_{10} , K	T_{20} , K	T_{κ} , K	ε_m , %
0	587	616	625	641	714	80
5,0	590	617	633	646	733	73
10,0	609	620	637	648	738	68
15,0	609	624	640	652	740	69
20,0	600	620	630	642	734	69
25,0	600	620	631	642	727	58
30,0	602	621	634	640	727	54

Дивлячись на попередні результати дослідження [64, 80] і результати ТГА- і ДТА- кривих, можна констатувати, що цей ефект пов'язаний із максимальним наповненням полімеру, де зміна маси полімеру пов'язана із процесом деструкції самого наповнювача (вміст, якого є максимальним).

Додатково застосовували математичні методи визначення теплових ефектів, зокрема – енергії активації термічної деструкції, для визначення стійкості розроблених епоксикомпозитних покриттів в умовах впливу підвищених температур.

Ізоконверсійний метод дозволяє визначати енергію активації термічної деструкції полімерних покриттів, не залежно від ступеня перетворення, враховуючи кінетичні дані на різних етапах термоокислювальної деструкції. Метод базується на зібранні даних за різних швидкостей нагріву, що дозволяє розрахувати енергію активації (E_a , кДж/моль) для різних рівнів конверсії. Застосування подібного методу передбачає визначення температури, при якій досягається певний ступінь конверсії α (5%, 10%, 20%), при різних швидкостях нагрівання.

Серед ізоконверсійних методів найбільш відомими є [81-83]: метод Фрідмана (Friedman's method), де можливо розрахувати E_a через похідні, що вимагає точності в експериментальних даних; Флінна-Уолл-Озави (FWO), де застосовують рівняння Арреніуса, що дозволяє уникати похідних, а також експериментальних похибок; метод Кіссінгера-Акахіри-Сунозе (KAS), через побудову графіків $\ln(\beta/T^2)$ від $1/T$; Старінка (Starink methods), який є одним із вдосконалених методів, дозволяє уникати точного знання кінетичної моделі реакції і базується на рівнянні Арреніуса.

Не зважаючи на переваги і недоліки вище зазначених методів, перевагу при розрахунку енергії активації термічної деструкції епоксикомпозитних покриттів надали методу Бройдо, який передбачає графічне визначення E_a , через відображення тангенсу кута нахилу ($\text{tg}(\phi)$) логарифмічної залежності Δt від зворотної температури T . [60].

Таким чином енергію активації термічної деструкції для епоксикомпозитних покриттів із різним вмістом наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$, визначали з використанням ТГА- кривих (рис. 3.15).

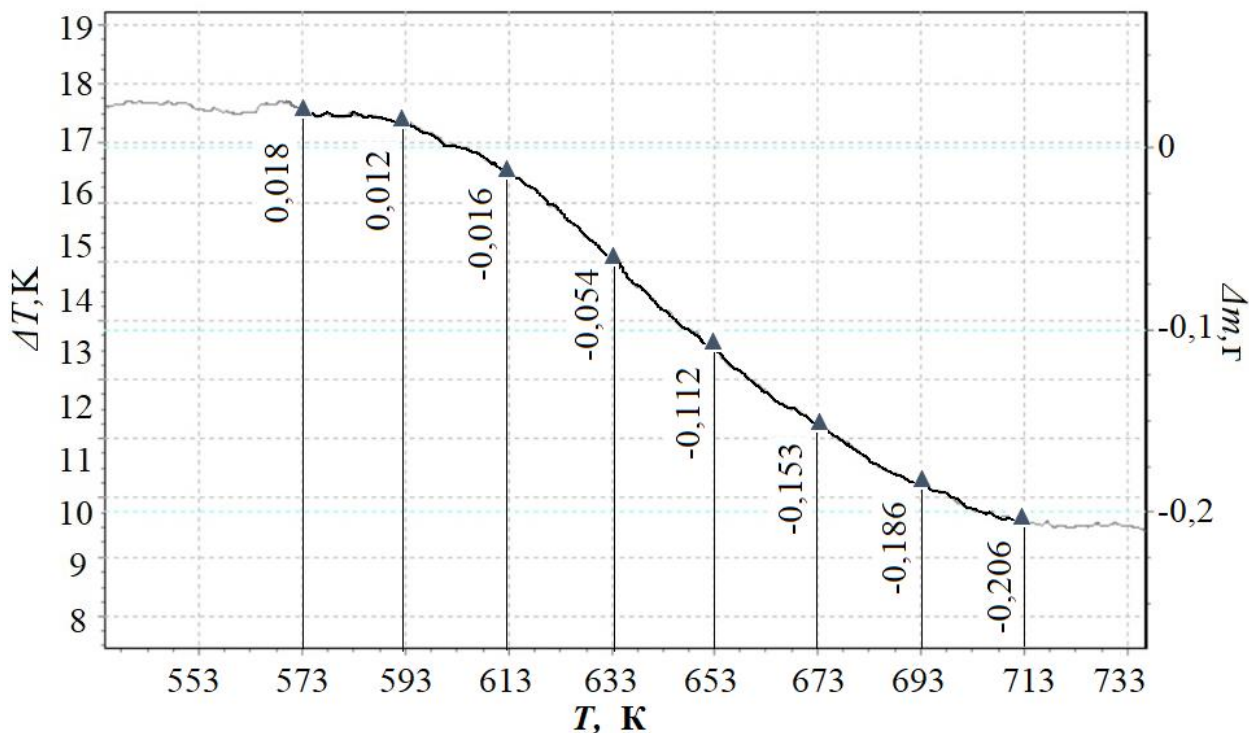


Рис. 3.15. Втрата маси епоксикомпозитного покриття, наповненого $C_{14}H_{18}N_4O_3$ (за вмісту $q = 15,0$ мас.ч.) при $\Delta T = 573 \dots 713$ К.

Із врахуванням структурних перетворень (табл. 3.8), температурний діапазон для виконання математичних розрахунків приймали рівним – $\Delta T = 573 \dots 713$. Втрату маси для досліджуваних епоксикомпозитних покриттів визначали з інтервалом $\Delta T = 10$ К (табл. 3.9). При цьому, на рис. 3.15 графічно відображено зміну маси досліджуваного епоксикомпозитного покриття, наповненого $C_{14}H_{18}N_4O_3$ за вмісту $q = 15,0$ мас.ч. з кроком $\Delta T = 20$ К (для розуміння процесу визначення втрати маси за кривими ТГА). Подібні математичні розрахунки виконано для всіх досліджуваних епоксикомпозитних покриттів (табл. 3.9). Згідно методу Бройдо, значення втрати маси досліджуваних епоксикомпозитних покриттів перераховували у відсотки (табл. 3.9) із використанням формули 3.2.

Масу композитного матеріалу при початковій температурі, приймали за 100 %.

$$(100 - \Delta m) \% = \left(100 - \left(\frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right) \%, \quad (3.2)$$

де m_n – маса зразка при температурі ($T_I = 573 \text{ K} = \text{const}$);

Δm – маса полімеру при підвищенні температури.

Таблиця 3.9

Значення зміни маси досліджуваних матеріалів, згідно кривої ТГА

Вміст наповнювача $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$, q , мас.ч.								
$T, \text{ K}$	0		5,0		10,0		15,0	
	Γ	$(100 - \Delta m),$ мг %	Γ	$(100 - \Delta m),$ мг %	Γ	$(100 - \Delta m),$ мг %	Γ	$(100 - \Delta m),$ мг %
573	-0,005	1,42	0,002	-0,67	0,014	-4,83	0,018	-6,21
583	-0,007	1,99	-0,001	0,33	0,014	-4,83	0,017	-5,86
593	-0,009	2,56	-0,004	1,33	0,012	-4,14	0,012	-4,14
603	-0,021	5,97	-0,010	3,33	0,001	-0,34	-0,001	0,34
613	-0,044	12,50	-0,024	8,00	-0,015	5,17	-0,016	5,52
623	-0,052	14,77	-0,047	15,67	-0,031	10,69	-0,036	12,41
633	-0,069	19,60	-0,071	23,67	-0,060	20,69	-0,054	18,62
643	-0,094	26,70	-0,096	32,00	-0,086	29,66	-0,062	21,38
653	-0,110	31,25	-0,120	40,00	-0,105	36,21	-0,112	38,62
663	-0,128	36,36	-0,142	47,33	-0,117	40,34	-0,134	46,21
673	-0,134	38,07	-0,161	53,67	-0,137	47,24	-0,153	52,76
683	-0,147	41,76	-0,180	60,00	-0,159	54,83	-0,173	59,66
693	-0,159	45,17	-0,198	66,00	-0,182	62,76	-0,186	64,14
703	-0,167	47,44	-0,206	68,67	-0,191	65,86	-0,200	68,97
713	-0,179	50,85	-0,215	71,67	-0,201	69,31	-0,206	71,03

Продовження таблиці 3.9

Вміст наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$, q , мас.ч.						
T , К	20,0		25,0		30,0	
	Γ	(100- Δm), мг %	Γ	(100- Δm), мг %	Γ	(100- Δm), мг %
573	-0,002	0,69	0,007	-2,19	0,043	-13,44
583	-0,003	1,03	0,006	-1,88	0,043	-13,44
593	-0,007	2,41	0,002	-0,63	0,039	-12,19
603	-0,014	4,83	-0,006	1,88	0,027	-8,44
613	-0,030	10,34	-0,024	7,50	0,014	-4,38
623	-0,050	17,24	-0,045	14,06	-0,012	3,75
633	-0,073	25,17	-0,070	21,88	-0,037	11,56
643	-0,095	32,76	-0,093	29,06	-0,062	19,38
653	-0,118	40,69	-0,113	35,31	-0,078	24,38
663	-0,138	47,59	-0,132	41,25	-0,090	28,13
673	-0,156	53,79	-0,151	47,19	-0,109	34,06
683	-0,174	60,00	-0,165	51,56	-0,128	40,00
693	-0,190	65,52	-0,169	52,81	-0,143	44,69
703	-0,203	70,00	-0,187	58,44	-0,151	47,19
713	-0,207	71,38	-0,197	61,56	-0,160	50,00

Втрата маси досліджуваного матеріалу характеризується процесом 1-го роду ($n = 1$), при лінійній залежності $\ln(100/(100 - \Delta m))$ від зворотної температури $10^3/T$, K^{-1} . При цьому, визначивши зміну маси композиту (Δm) при температурі T , можливо графічно побудувати лінію, де E_a відображали тангенсом кута нахилу ($\text{tg}(\varphi)$) логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T .

Це дає можливість визначити значення енергії активації термоокислювальної деструкції (кДж/моль) за формулою:

$$E_a = -R \cdot \text{tg}(\varphi). \quad (3.3)$$

У табл. 3.10 представлено параметри, які використовували для розрахунку енергії активації термічної деструкції епоксикомпозитних покриттів, наповнених $C_{14}H_{18}N_4O_3$.

Таблица 3.10

Розрахункові значення логарифму
зміни маси епоксикомпозитних захисних покриттів

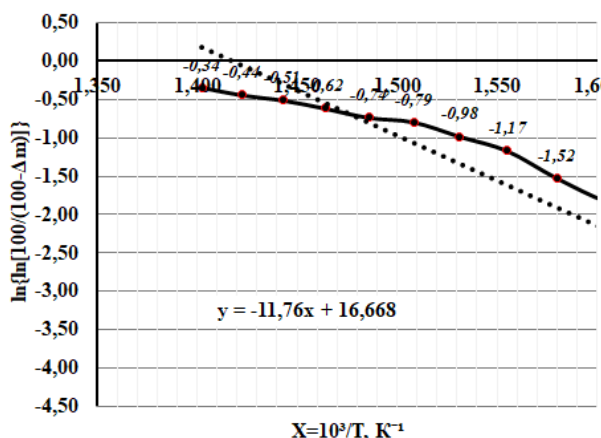
T, К	$10^3/T, K^{-1}$	$\ln[100/(100-\Delta m)]$						
		Вміст наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3, q, \text{ мас.ч.}$						
		0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
573	1,745	-4,24	-	-	-	-4,97	-	-
583	1,715	-3,90	-5,70	-	-	-4,56	-	-
593	1,686	-3,65	-4,31	-	-	-3,71	-	-
603	1,658	-2,78	-3,38	-	-5,66	-3,00	-3,96	-
613	1,631	-2,01	-2,48	-2,93	-2,86	-2,21	-2,55	-
623	1,605	-1,83	-1,77	-2,18	-2,02	-1,66	-1,88	-3,26
633	1,580	-1,52	-1,30	-1,46	-1,58	-1,23	-1,39	-2,09
643	1,555	-1,16	-0,95	-1,04	-1,42	-0,92	-1,06	-1,53
653	1,531	-0,98	-0,67	-0,80	-0,71	-0,64	-0,83	-1,27
663	1,508	-0,79	-0,44	-0,66	-0,47	-0,43	-0,63	-1,10
673	1,486	-0,73	-0,26	-0,44	-0,28	-0,25	-0,44	-0,87
683	1,464	-0,61	-0,08	-0,23	-0,09	-0,08	-0,32	-0,67
693	1,443	-0,50	0,07	-0,01	0,02	0,06	-0,28	-0,52
703	1,422	-0,44	0,14	0,07	0,15	0,18	-0,13	-0,44
713	1,403	-0,34	0,23	0,16	0,21	0,22	-0,04	-0,36

Для визначення енергії активації, графічно відобразили пряму лінію та визначили тангенс кута нахилу φ (рис. 3.16, формула 3.4).

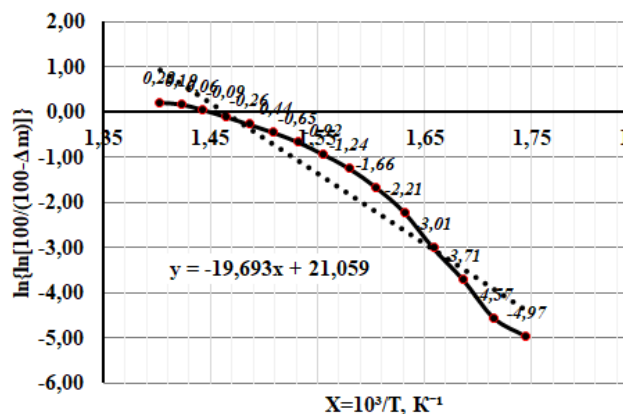
Це дало можливість математичним методом визначити тепловий ефект у вигляді енергії активації термічної деструкції (формула 3.3).

$$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i/x_i, \quad (3.4)$$

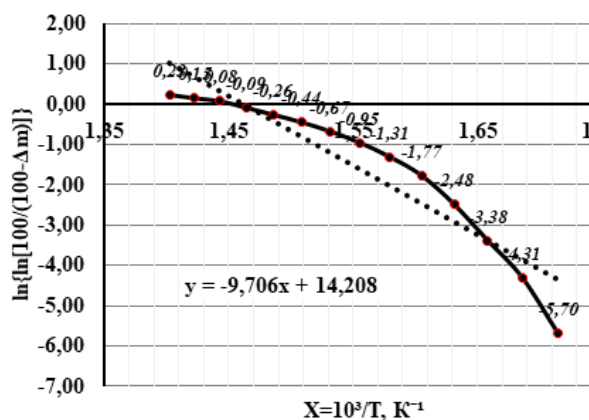
На основі математичних розрахунків наведено аналітичні результати графічного визначення енергії активації розроблених матеріалів (табл. 3.11). Отримані результати показують, що енергія активації зростає криволінійно зі збільшенням вмісту $C_{14}H_{18}N_4O_3$ у полімерному покритті.



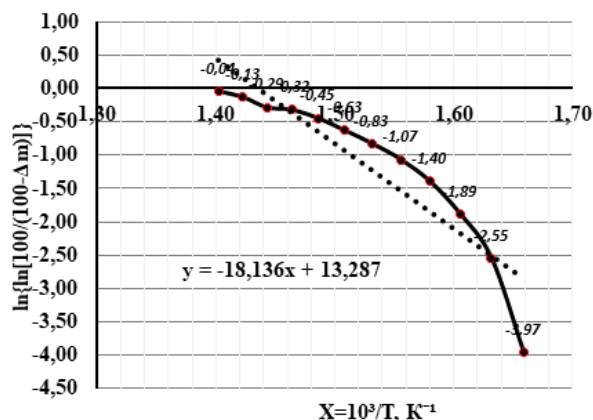
а) $tq_{(\varphi)} = 11,76$



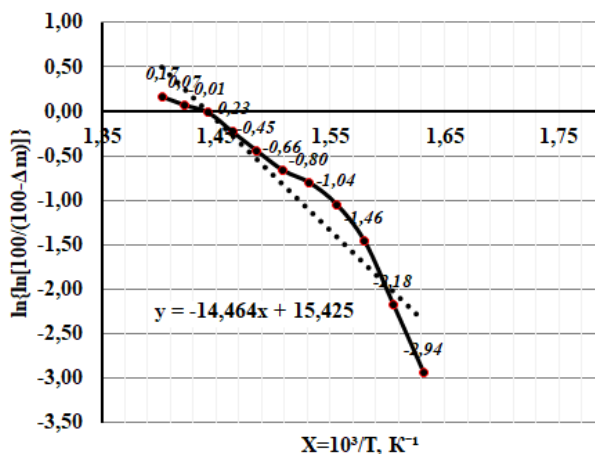
д) $tq_{(\varphi)} = 19,69$



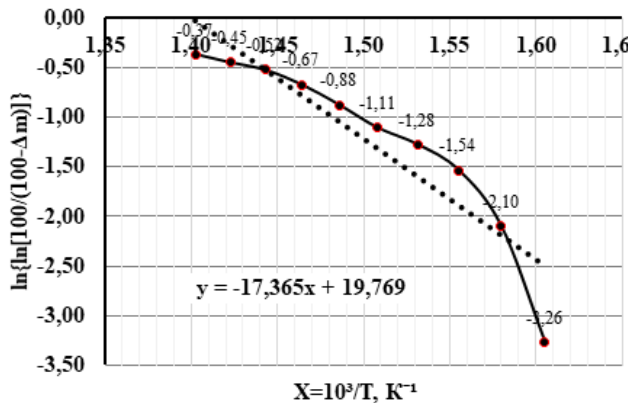
б) $tq_{(\varphi)} = 9,70$



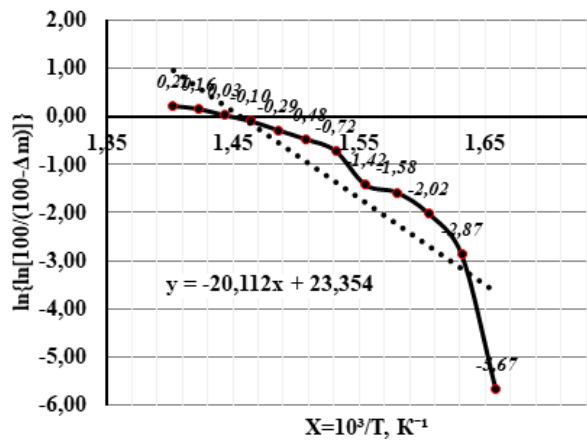
е) $tq_{(\varphi)} = 18,13$



в) $tq_{(\varphi)} = 14,46$



є) $tq_{(\varphi)} = 17,36$



г) $tq_{(\varphi)} = 20,11$

Рис. 3.16. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T$ при термічній деструкції епоксикомпозитних покриттів: а – матриця (без наповнювача); б – 5,0 мас.ч.; в – 10,0 мас.ч.; г – 15,0 мас.ч.; д – 20,0 мас.ч.; е – 25,0 мас.ч.; є – 30,0 мас.ч.

Криволінійна залежність свідчить про структурну неоднорідність полімеру, що впливає на деградацію епоксидного зв'язувача та відповідно на процеси термічної деструкції. Вважали, що збільшення енергії активації свідчить про зменшення швидкості процесу термоокислювальної деструкції епоксикомпозитних покриттів. При цьому доведено, що для термічного розкладання епоксикомпозиту, наповненого дисперсним $C_{14}H_{18}N_4O_3$ за вмісту $q = 15,0$ мас.ч., необхідна найбільша енергія активації (167 кДж/моль) з усіх розглянутих матеріалів (табл. 3.11), що свідчить про стійкість фізико-хімічних зв'язків до впливу підвищеної температури.

З використанням методу диференційно-термічного аналізу досліджували структурні зміни, які відбуваються при рівномірному підвищенні температури (рис. 3.17). На основі аналізу ДТА-кривих (рис. 3.20, табл. 3.12) встановлено, що максимальним значенням початкової температури екзоефекту – $T_n = 488$ К характеризуються композити, наповнені дисперсними частками триметоприму за вмісту $q = 1,50$ мас.ч. Таким чином можна констатувати про здатність наповнювача гальмувати процес термічної

деструкції, за рахунок фізико-хімічної взаємодії значної кількості зв'язків полімеру з біоцидною добавкою.

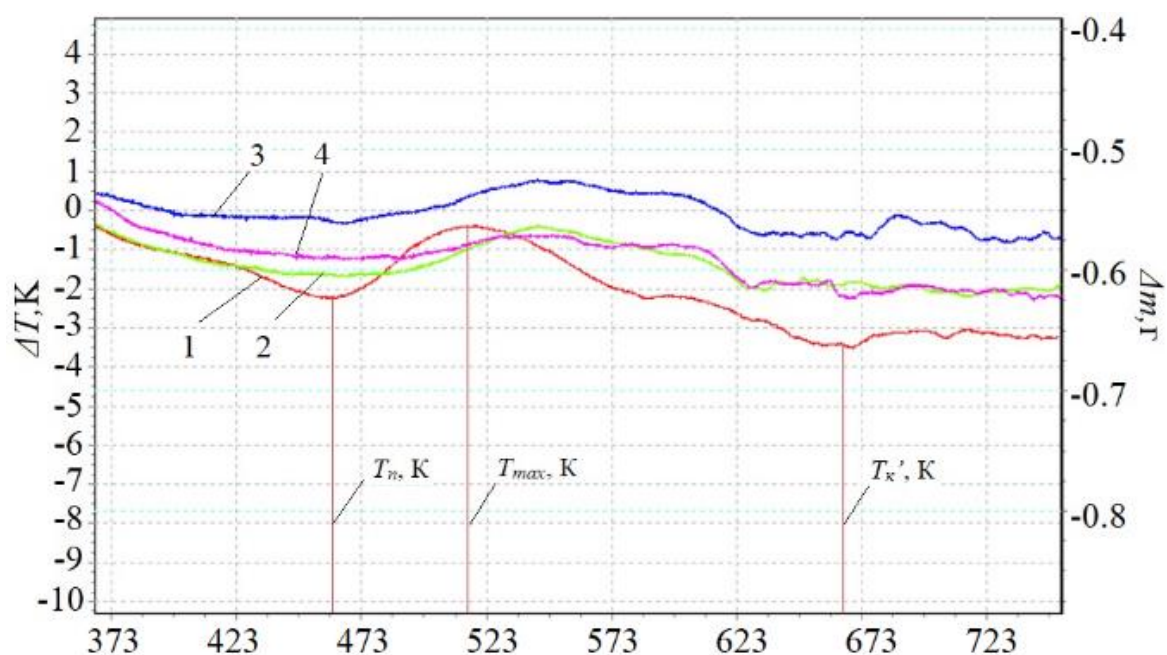
Таблиця 3.11

Енергія активації термічної деструкції епоксикомпозитних покриттів,
наповнених дисперсним $C_{14}H_{18}N_4O_3$

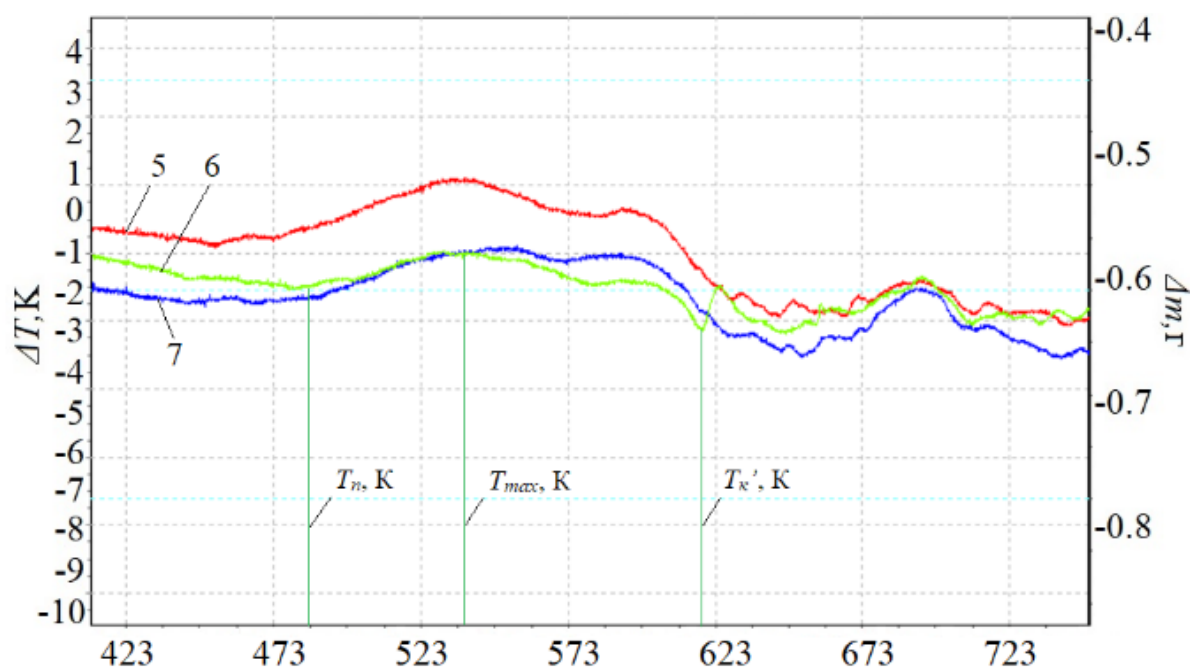
Вміст наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$, q , мас.ч.	$X_{поч}$	$X_{кін}$	$Y_{поч}$	$Y_{кін}$	$tq(\varphi)$	Енергія активації E_a , кДж/моль
Матриця	1,745	1,403	-17,740	-16,668	11,74	97
5,0	1,686	1,403	-9,706	-14,208	9,70	80
10,0	1,631	1,403	-14,464	-15,425	14,46	120
15,0	1,658	1,403	-20,112	23,354	20,11	167
20,0	1,745	1,403	-19,693	21,059	19,69	163
25,0	1,658	1,403	-18,136	13,287	18,13	150
30,0	1,05	1,403	-17,365	19,769	17,36	144

При порівнянні кривої ДТА- і ТГА, можна стверджувати, що при початковій температурі екзоефекту не спостерігається втрата маси досліджуваних матеріалів. Подібний ефект свідчить про початковий етап термічного окислення полімеру, що узгоджується з працями [84-87].

Додатково встановлено, що максимальне значення піка екзоефекту, також зміщується (відносно не наповненої полімерної матриці) в область вищих температур. Отримані дані дозволяють констатувати про те, що введення дисперсних часток $C_{14}H_{18}N_4O_3$ у полімерну матрицю приводить до гальмування процесу термічної деструкції. Такі матеріали доцільно використовувати для захисту засобів навігації при експлуатації в умовах змінних температур.



а)



б)

Рис. 3.17. Результати диференційно-термічного аналізу епоксидних композитів, наповнених $C_{14}H_{18}N_4O_3$: 1 – матриця (без наповнювача); 2 – 5,0 мас.ч.; 3 – 10,0 мас.ч.; 4 – 15,0 мас.ч.; 5 – 20,0 мас.ч.; 6 – 25,0 мас.ч.; 7 – 30,0 мас.ч.

Однак, для уточнення допустимого діапазону температур, при якому можливо використовувати розроблені епоксикомпозитні покриття (з

врахуванням кліматичних умов експлуатації судна) отриманих результатів ТГА- і ДТА-аналізу є недостатнім.

Таблиця 3.12

Диференційно-термічний аналіз епоксикомпозитних покриттів

Вміст наповнювача $C_{14}H_{18}N_4O_3$, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзофектів				Максимальне значення піка екзофекту, T_{max} , К
	T_n , К	$T_{\kappa'}$, К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Епоксидна матриця	460	659	199	3,05	518
5,0	466	632	166	1,35	545
10,0	473	633	160	1,59	545
15,0	488	663	175	1,54	550
20,0	453	643	190	2,01	538
25,0	462	647	185	1,48	545
30,0	474	643	169	1,13	538

Тому, аналіз структурних змін, які відбуваються при нагріванні у епоксикомпозитних покриттях проводили із додатковим залученням методу ІЧ-спектрального аналізу. Для експериментальних досліджень обрано епоксикомпозитне покриття, яке характеризується максимальними параметрами термічної стійкості ($T_0 = 609$ К, $E_a = 167$ кДж/моль, $T_n = 488$ К, $T_{max} = 550$ К). Тобто, це покриття, що містить у своєму складі $q = 15,0$ мас.ч. дисперсного наповнювача триметоприму ($C_{14}H_{18}N_4O_3$). Реєстрацію ІЧ-спектрів проводили поетапно (вихідний полімер \rightarrow полімер при $T_n \rightarrow$ полімер при T_{max}), у порядку зростання температури (рис. 3.18).

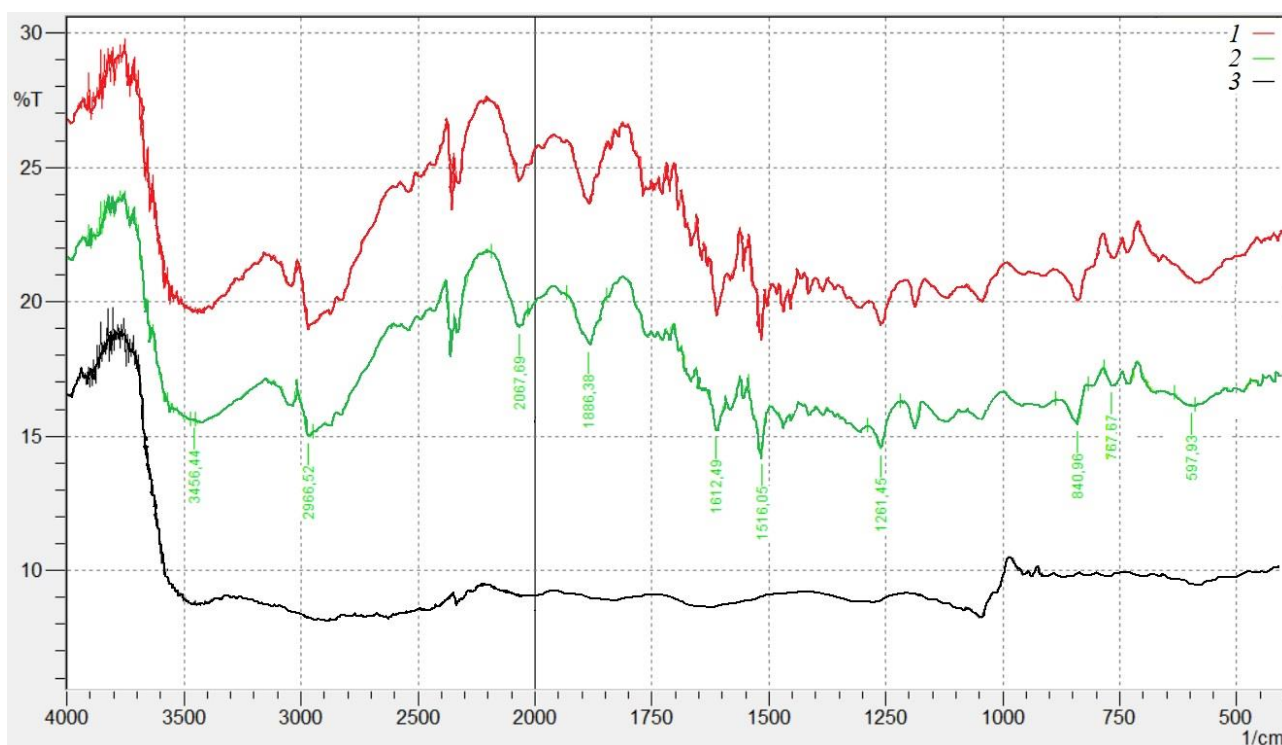


Рис. 3.18. ІЧ спектральний аналіз епоксикомпозитних покриттів, наповнених дисперсним $C_{14}H_{18}N_4O_3$ за вмісту $q = 15,0$ мас.ч.: 1 – полімерний матеріал (спектр), який не піддавали впливу температури; 2 – полімерний матеріал (спектр) на початку екзоєфекту; 3 – полімерний матеріал (спектр) при максимальному значенні екзоєфекту.

Попередньо отримано ІЧ-спектр дослідного матеріалу (епоксикомпозитне покриття з вмістом $q = 15,0$ мас.ч. $C_{14}H_{18}N_4O_3$), який не нагрівали (рис. 3.18, спектр 1). При цьому виявлені наступні групи полімеру при хвильових числах: $\nu = 597 \text{ см}^{-1}$ (метиленова $-CH_2$ -група); $\nu = 767 \text{ см}^{-1}$ ($-NH$ -, $-CH$ - маятникові коливання); $\nu = 840 \text{ см}^{-1}$ ($C-C$ - валентні коливання, первинні аміни: CH_2-NH_2 , $CH-NH_2$); $\nu = 1246 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання $-C-N$ -, $-C-O$ - груп, коливання епоксидних $C-O-C$ груп); $\nu = 1516 \text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання $-NH$ - груп); $\nu = 1612 \text{ см}^{-1}$ ($-NH_2$ первинні аміни: $-CH_2-NH_2$); $\nu = 1886 \text{ см}^{-1}$ (коливання карбонільних $C=O$ груп); $\nu = 2067 \text{ см}^{-1}$ (коливання ізоціанатних $N=C=O$ груп); $\nu = 2966 \text{ см}^{-1}$ ($-C-H$ - зв'язки в метиленових групах); $\nu = 3456 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання $-OH$ - груп). Надалі проводили нагрівання

полімеру до початкової температури екзоэффекту (T_n) і відповідно реєстрацію ІЧ-спектру (рис. 3.18, спектр 2). Порівнявши ІЧ-спектри 1 (без впливу температури) і 2 (при температурі 488 К) виявили відсутність структурних змін полімеру. Спостерігали лише незначну зміну інтенсивності пропускання, що вказує про рухливість макроланцюгів і сегментів полімеру. Відповідно нагрівали полімер до максимального значення температури екзоэффекту (T_{max}) – 550 К і виконували реєстрацію ІЧ-спектру (рис. 3.18, спектр 3). У цьому випадку спостерігали суттєві структурні зміни, а саме спостерігали відсутність майже всіх піків (окрім $\nu = 1049 \text{ см}^{-1}$, що відповідає за епоксидні групи С-О-С, С-О), що вказує на руйнування значної кількості вище перерахованих зв'язків у структурній сітці полімеру.

Структурні процеси при кінцевій температурі екзоэффекту (T_k) не наводили в роботі, позаяк спостерігали руйнування значної кількості хімічних зв'язків.

Отже, ІЧ-спектральний аналіз епоксикомпозитного покриття з вмістом 15,0 мас.ч. триметоприму показав, що при нагріванні до 488 К суттєвих структурних змін у полімерній матриці не відбувається, фіксуються лише незначні коливання інтенсивності піків, пов'язані з підвищенням рухливості макроланцюгів. Подальше підвищення температури до 550 К призводить до інтенсивної термічної деструкції та руйнування більшості хімічних зв'язків.

3.6 Висновки

3.6.1. Встановлено динаміку характеру руйнування адгезивів від адгезійного до когезійного при введенні НФСС у межах 0,025...0,075 мас.ч., що зумовлено підвищеною реакційною здатністю системи «наночастка-полімер-основа», завдяки їхній питомій площі поверхні ($150\text{-}200 \text{ м}^2/\text{г}$) і поверхневої енергії відповідно. Встановлено, що одержання полімерних матеріалів із підвищеною адгезійною міцністю забезпечується введенням до складу епоксидного зв'язувача нанодисперсної фулерено-сажової суміші в

кількості $q = 0,050$ мас.ч. За такого вмісту адгезіна міцність при відриві підвищується з $\sigma_a = 24,0$ МПа до $\sigma_a = 36,54$ МПа, а залишкові напруження при цьому зменшуються у 1,5 рази порівняно з не наповненим полімером.

3.6.2. Для формування матеріалів із поліпшеними фізико-механічними властивостями ($W = 15,2$ кДж/м²), необхідно у епоксидний зв'язувач вводити нанодисперсну фулерено-сажову суміш за вмісту $q = 0,050 \dots 0,075$ мас.ч. Методом електронної мікроскопії встановлено формування гомогенної поверхні руйнування композитів, що свідчить про рівномірний розподіл наночасток у об'ємі полімеру, а, отже, високі міцнісні характеристики розробленого нанокompозиту.

3.6.3. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у різних температурних діапазонах, що пов'язано із швидкістю перебігу релаксаційних процесів. Розрахункові значення термічного коефіцієнту лінійного розширення змінюються від $\alpha = 5,61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ до $\alpha = 1,08 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K}$. Отримані результати дослідження дозволяють підібрати нанокompозити чи полімерні покриття на їх основі з необхідним значенням ТКЛР для ремонту деталей транспортної техніки.

3.6.4. Методом термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу визначено раціональний вміст нанодисперсної фулерено-сажової суміші ($q = 0,025-0,050$ мас.ч.), що забезпечує термостабільність епоксикompозитних матеріалів. Такі матеріали характеризуються наступними параметрами термостабільності: початкова температура втрати маси (початок деструкції) – $T_0 = 603-605 \text{ K}$; початкова температура екзоефекту – $T_n = 473-484 \text{ K}$; максимальне значення піку екзоефекту – $T_{max} = 546-555 \text{ K}$. На основі комплексу експериментальних досліджень можна констатувати, що температура експлуатації розроблених нанокompозитів, захисних покриттів чи адгезивів на їх основі, не повинна перевищувати $T = 555 \text{ K}$.

3.6.5. За результатами комплексних досліджень фізико-механічних властивостей і структури епоксидних покриттів встановлено, що оптимальний

вміст наповнювача (триметоприму) $C_{14}H_{18}N_4O_3$ у полімерній матриці становить $q = 10,0 \dots 15,0$ мас.ч. Раціональний вміст антибіотика у епоксидному зв'язувачі забезпечує зміну структури матеріалів. При введенні наповнювача до складу епоксидної матриці відбувається зміна середньої Бреґгівської відстані між макромолекулярними ланцюгами епоксидного полімеру, а це у свою чергу забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей, зокрема: модуля пружності при згинанні з $E = 2,9$ ГПа (не наповнений полімер) до $E = 3,67$ ГПа, ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² до $W = 12,8$ кДж/м², межі міцності при згинанні з $\sigma_b = 48,0$ МПа до $\sigma_b = 87,7$ МПа.

3.6.6. Методом ширококутової рентгенографії встановлено, що дисперсний наповнювач триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ характеризується кристалічною структурою. На основі аналізу отриманих дифрактограм досліджуваних зразків виявлено, що при введенні наповнювача до складу полімерної матриці у широкому діапазоні вмісту ($q = 5,0 \dots 30,0$ мас.ч.) він не проявляє своєї кристалічної структури. Отриманий результат може вказувати на розчинення наповнювача у об'ємі епоксидного полімеру і хімічну взаємодію триметоприму з полімерною матрицею. Тобто, може відбуватися конкуруюча реакція взаємодії антибіотика та твердника з епоксидним зв'язувачем, що підвищує ступінь зшивання полімерного покриття.

3.6.7. Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено процес хімічної взаємодії часток триметоприму $C_{14}H_{18}N_4O_3$ із макромолекулярними ланцюгами епоксидного зв'язувача ЕД-20. Встановлено зменшення інтенсивності піку при хвильовому числі $\nu = 916$ см⁻¹ при збільшенні вмісту антибіотика в епоксидній матриці. Отримані результати дослідження дозволяють стверджувати, що наповнювач з активними первинними аміногрупами (NH_2) здатний забезпечувати доотвердження полімерної матриці.

3.6.8. Методом ТГА-аналізу доведено, що найбільшою початковою температурою втрати маси $T_0 = 609$ К характеризуються епоксикомпозитні покриття, наповнені триметопримом ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) за вмісту $q = 15,0$ мас.ч.

Зміщення початкової температури втрати маси в область високих температур з $T_0 = 587$ К (для епоксидної матриці) до $T_0 = 609$ К (наповнений полімер), свідчить про сприймання дисперсною добавкою теплової енергії і перерозподілу її в об'ємі епоксикомпозитного покриття за рахунок обмеження рухливості і деформування кінетичних елементів (сегментів і макроланцюгів) полімеру. Це у свою чергу вказує про термічну стійкість епоксикомпозитного покриття.

3.6.9. З використанням ТГА-кривих і виконаного математичного розрахунку енергії активації доведено, що максимальним значенням надлишку теплової енергії, необхідної для руйнування хімічних зв'язків в умовах впливу змінної температури характеризуються епоксикомпозитні покриття, наповнені триметопримом ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) за вмісту $q = 15,0$ мас.ч. Енергія активації є найбільшою серед досліджуваних епоксикомпозитних покриттів і становить – $E_a = 167$ кДж/моль, що у 1,7 рази є більшим за ненаповнений полімер.

РОЗДІЛ 4

ОПТИМІЗАЦІЯ ІНГРЕДІЄНТІВ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ НАВІГАЦІЙНОГО КОМПЛЕКСУ СУДНА, ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Для надійної експлуатації поверхонь транспортних засобів, зокрема навігаційного комплексу суден застосовують полімерні захисні покриття. При цьому на термін експлуатації захисних покриттів впливають як їх адгезійна міцність, так і механічні характеристики. Високі показники адгезійної міцності і фізико-механічних характеристик покриттів безпосередньо впливають на стійкість до впливу агресивних середовищ і впливу змінних кліматичних факторів. Тому, у цьому розділі досліджено механізми взаємодії компонентів полімерної системи, що мають різну фізико-хімічну природу, для створення функціональних покриттів та їх впровадження для промислового використання.

4.1 Математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні полімерних покриттів з підвищеними показниками адгезійної і когезійної міцності для поверхонь навігаційного комплексу суден

Для захисту поверхонь засобів навігації (антени, ехолоти, радары, компаси) водного транспорту використовують полімерні покриття, зокрема на епоксидній основі, позаяк вони містять гідроксильні, ефірні та епоксидні групи. Вказані групи є полярними структурами, які не тільки мають сильну поверхневу енергію до металевого субстрату, але також сприяють процесу дифузії завдяки сумісності з оксидами металів. Незважаючи на захисні функції полімерних адгезивів, стан покриттів навігаційного обладнання суден перевіряють щорічно, відповідно до вимог Міжнародної морської організації

(IMO), Міжнародної конвенції про охорону людського життя на морі (SOLAS, розділи IV, V), правил класифікаційних товариств (DNV, Lloyd's Register) [88-92]. Тому, виникає необхідність пошуку нових інгредієнтів для створення захисних покриттів навігаційного комплексу, які будуть враховувати вимоги міжнародних організацій, класифікаційних товариств, асоціацій і конвенцій. При цьому одним із ефективних методів створення покриттів з необхідним комплексом властивостей є модифікація матеріалів шляхом введення у матрицю різнодисперсних наповнювачів [68-70, 93, 94]. Отже, для армування епоксидних композитів і покриттів на їх основі у матрицю вводять вуглецеві наповнювачі [95-98], що забезпечує широкий спектр їх застосування. Однак, при створенні захисних покриттів існує ймовірність того, що один наповнювач не зможе забезпечити одночасне поліпшення декількох властивостей. Подібний недолік вирішують шляхом введення у епоксидну матрицю декількох наповнювачів у комплексі [62-66, 99]. Поєднання наповнювачів мікро- і наномасштабного рівня дозволяє забезпечити рівномірний розподіл механічних напружень у об'ємі полімеру, запобігаючи утворенню і поширенню мікро- і макро- тріщин, сприяє підвищенню жорсткості та опору деформаціям, завдяки формуванню багаторівневої структури покриття. При цьому для забезпечення максимального ефекту у вигляді співвідношення структури і властивостей полімерних покриттів актуальним є розроблення математичних моделей, які дозволять оптимізувати склад інгредієнтів у матриці для забезпечення функціональних властивостей покриттів.

Додатково слід зазначити, що адгезійна міцність характеризує здатність покриття утримуватися на поверхні основи в умовах механічних, хімічних і температурних впливів. Тому, адгезійна міцність захисних покриттів має особливо важливе значення для тривалої експлуатації поверхонь суднових конструкцій, які експлуатуються у складних умовах. Підвищені показники адгезійної міцності запобігають відшаруванню покриття від основи навіть під впливом агресивних середовищ, таких як волога, корозійно активні середовища. Надійне зчеплення між покриттям і субстратом, дозволяє

зменшити концентрацію залишкових напружень, що мінімізує ризик виникнення тріщин або деформацій, що призводять до їх відшаровування [56].

Отже, підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів призначених для захисту поверхонь водного транспорту вирішували шляхом оптимізації складу різнодисперсних наповнювачів у епоксидному зв'язувачі при постановці активного експерименту, тобто з використанням ортогонального плану 2-го ступеня 3^2 . Вміст інгредієнтів вибирали на основі попередніх комплексних досліджень адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних матеріалів. Основні рівні зміни вмісту компонентів ТМП і НФСС наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Назва інгредієнтів	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення вмісту змінних параметрів/інгредієнтів, мас.ч.		
				-1	0	+1
Триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ (ТМП)	x_1	10,0	5,0	5,0	10,0	15,0
Нанодисперсна фулерено-сажова суміш (НФСС)	x_2	0,050	0,025	0,025	0,050	0,075

Згідно плану повного факторного експерименту (ПФЕ) проведено серію з 9-ти дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали п'ять рази ($p = 5$). З метою

виключення системних помилок (табл. 4.2) експеримент проводили в випадковому порядку.

Таблиця 4.2

Схема планування експерименту

№ Дослід (<i>u</i>)	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

В наведеній схемі x_i' – є скоригованими значеннями рівнів факторів відповідно до вимог ортогональності плану [42, 66], які визначали за формулою:

$$x_i' = (x_i)^2 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}{N}; \quad (4.1)$$

Матриця планування повного факторного експерименту (ПФЕ) та його результати наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Результати дослідження адгезійної міцності

№ досліду	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Адгезійна міцність при відриві, σ_a МПа	Ударна в'язкість, W кДж/м ²
	x_1	x_2	y_1	y_2
1	5,0	0,025	39,8	15,1
2	15,0	0,025	36,1	15,2
3	5,0	0,075	37,2	15,4
4	15,0	0,075	35,0	15,0
5	10,0	0,050	41,3	17,2
6	15,0	0,050	38,0	17,0
7	5,0	0,050	42,0	17,1
8	10,0	0,075	36,3	15,8
9	10,0	0,025	37,5	16,3

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

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (4.2)$$

Коефіцієнти регресії для адгезіонних і фізико-механічних властивостей визначали за формули (4.3), значення яких наведено у таблиці 4.4.

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_i y_i}{\sum_{u=1}^N x_i^2}; \quad (4.3)$$

Таблиця 4.4

Коефіцієнти рівняння регресії

Позначення	Коефіцієнт рівняння регресії для адгезійної міцності при відриві	Коефіцієнт рівняння регресії для ударної в'язкості
b_0	40,67	17,52
b_1	-1,65	-0,07
b_2	-0,82	-0,07
b_{11}	-0,35	-0,63
b_{22}	-3,45	-1,63
b_{12}	0,37	-0,13

На основі проведених розрахунків отримали наступні рівняння регресії для двох досліджуваних властивостей: адгезійна міцність при відриві (y_1) і ударна в'язкість (y_2):

$$y_1 = 40,67 - 1,65 x_1 - 0,82 x_2 - 0,35x_1^2 - 3,45x_2^2 + 0,37x_1 x_2$$

$$y_2 = 17,52 - 0,07 x_1 - 0,07 x_2 - 0,63x_1^2 - 1,63x_2^2 - 0,13x_1 x_2$$

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

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)} \quad (4.4)$$

де S_{ui}^2 – дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів для $m = 5$;

m – кількість паралельних дослідів;

$S_{ui\ max}^2$ – дисперсія адекватності.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad (4.5)$$

де y_{im} – значення, отримане з кожного паралельного дослідів;

\bar{y}_i – середнє значення величини y , отримане при паралельних дослідів.

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}; \quad (4.6)$$

де $\sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=5} (y_i - \bar{y}_i)^2;$

$$\sigma^2\{y_{cep}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}, \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N} \quad (4.7)$$

Значення отриманих розрахунків дисперсій адекватності і відтворення наведено у табл. 4.5.

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,257 (y_1); \quad \sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,250 (y_2);$$

$$\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,029 (y_1); \quad \sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,028 (y_2);$$

Таблиця 4.5

Результати розрахунків

№ п/п	Дисперсії адекватності			Дисперсії відтворення		
	Умовне позначення	Значення для y_1	Значення для y_2	Умовне позначення	Значення для y_1	Значення для y_2
1	S_{u1}^2	0,043	0,030	$\sigma^2\{y\}_1$	0,087	0,060
2	S_{u2}^2	0,053	0,063	$\sigma^2\{y\}_2$	0,107	0,127
3	S_{u3}^2	0,003	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,007	0,020
4	S_{u4}^2	0,043	0,013	$\sigma^2\{y\}_4$	0,087	0,027
5	S_{u5}^2	0,010	0,003	$\sigma^2\{y\}_5$	0,020	0,007
6	S_{u6}^2	0,013	0,010	$\sigma^2\{y\}_6$	0,027	0,020
7	S_{u7}^2	0,023	0,070	$\sigma^2\{y\}_7$	0,047	0,140
8	S_{u8}^2	0,043	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,087	0,020
9	S_{u9}^2	0,023	0,040	$\sigma^2\{y\}_9$	0,047	0,080

Тоді розрахункове значення критерію Кохрена при довірчому рівні $P_0 = 0,95$ визначали за формулою:

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (4.8)$$

$$G_{розр} = \frac{0,053}{0,257} = 0,208 \text{ (} y_1 \text{)}; \quad G_{розр} = \frac{0,070}{0,250} = 0,28 \text{ (} y_2 \text{)}$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [42, 66] для довірчого рівня $P_0 = 0,95$ підтвердила відтворюваність експериментів для досліджуваних вихідних параметрів (y_1) і (y_2). При цьому дисперсії, що

характеризують розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів становлять: $S_{u\max}^2 = 0,053 (y_1); 0,070 (y_2)$. Розрахункові значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,208 (y_1)$, $G_{розр} = 0,28 (y_2)$. Тоді, як табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$.

Тобто, виконується умова (4.4):

$$G_{розр} = 0,208 \leq G_{табл} = 0,478$$

$$G_{розр} = 0,28 \leq G_{табл} = 0,478$$

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.6, табл. 4.7.).

Таблиця 4.6

Результати дослідження адгезійної міцності

№ дослідів	Адгезійна міцність при відриві, σ_a МПа					Середнє значення властивості
	1	2	3	4	5	6
1	39,7	39,7	39,8	39,7	40,1	39,8
2	36,5	36,1	35,7	36,1	36,1	36,1
3	37,0	37,5	37,1	37,2	37,2	37,2
4	34,9	35,3	35,0	35,1	34,7	35,0
5	41,2	41,4	41,2	41,3	41,4	41,3
6	38,0	37,9	38,1	38,1	37,9	38,0
7	42,0	42,1	42,1	42,0	41,8	42,0
8	36,1	36,3	36,3	36,2	36,6	36,3
9	37,5	37,6	37,3	37,5	37,6	37,5

Таблиця 4.7

Результати дослідження ударної в'язкості

№ дослідів	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²					Середнє значення властивості
	1	2	3	4	5	6
1	15,1	15,1	15,2	15,2	14,9	15,1
2	15,2	15,1	15	15,2	15,5	15,2
3	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,4
4	14,9	14,9	15,0	15,0	15,2	15,0
5	17,2	17,1	17,2	17,3	17,2	17,2
6	17,0	17,0	17,1	17,0	16,9	17,0
7	17,1	17,1	17	16,9	17,4	17,1
8	15,8	15,8	15,8	15,9	15,7	15,8
9	16,3	16,3	16,3	16,5	16,1	16,3

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 4.8) за формулою:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (4.9)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента [42, 66]. При цьому визначали табличний (t_m) і розрахунковий (t_p) критерії Стюдента (табл. 4.8). Для довірчого рівня $P_0 = 0,95$ табличне значення критерію Стюдента становить $t_T = 2,028$.

Визначали розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) і значущість коефіцієнтів: $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$ за формулою:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad (4.10)$$

Таблиця 4.8

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

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії			Розрахункові значення критерію Стюдента		
	Умовне позначення	Значення для y_1	Значення для y_2	Умовне позначення	Значення для y_1	Значення для y_2
1	$S_{b_0}^2$	0,003	0,003	t_{0p}	701,22	302,58
2	$S_{b_1}^2$	0,005	0,005	t_{1p}	23,93	0,98
3	$S_{b_2}^2$	0,005	0,005	t_{2p}	11,85	0,98
4	$S_{b_{11}}^2$	0,014	0,014	t_{11p}	2,93	5,37
5	$S_{b_{22}}^2$	0,014	0,014	t_{22p}	28,89	13,86
6	$S_{b_{12}}^2$	0,007	0,007	t_{12p}	4,40	1,50

При побудові математичної моделі для прогнозування адгезійних характеристик розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} , t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими, а отже рівняння залишається не змінним:

$$y_1 = 40,67 - 1,65 x_1 - 0,82 x_2 - 0,35 x_1^2 - 3,45 x_2^2 + 0,37 x_1 x_2$$

Тоді, як при побудові математичної моделі для прогнозування ударної в'язкості розрахункові значення критерію Стюдента t_{1p} , t_{2p} , t_{12p} є меншими від t_T , тому рівняння набуває вигляду:

$$y_2 = 17,52 - 0,63x_1^2 - 1,63x_2^2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [42, 66]:

$$F_p = \frac{S_{u\max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,95; f_{ao}; f_y)} \quad (4.11)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}; \quad (4.12)$$

де $S_y^2 = 0,029$ (y_1), $0,028$ (y_2) – дисперсії відтворення;

$F_{(0,95; f_{ao}; f_u)}$ – табличне значення критерію Фішера.

Табличне значення критерію Фішера (для довірчого рівня $P_0 = 0,95$) становить – $F_m = 2,93$;

Отже, отримано наступні значення розрахункового критерію Фішера:

$$F_p = 1,827 \text{ } (y_1), F_p = 2,5 \text{ } (y_2).$$

На основі проведених розрахунків встановлено, що розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (4.11). Це дає можливість стверджувати, що отримані математичні моделі для прогнозування адгезійних і фізико-механічних властивостей адекватно описують склад композиції.

Для перетворення умовних значень змінних параметрів у натуральні використовували наступне рівняння:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (4.13)$$

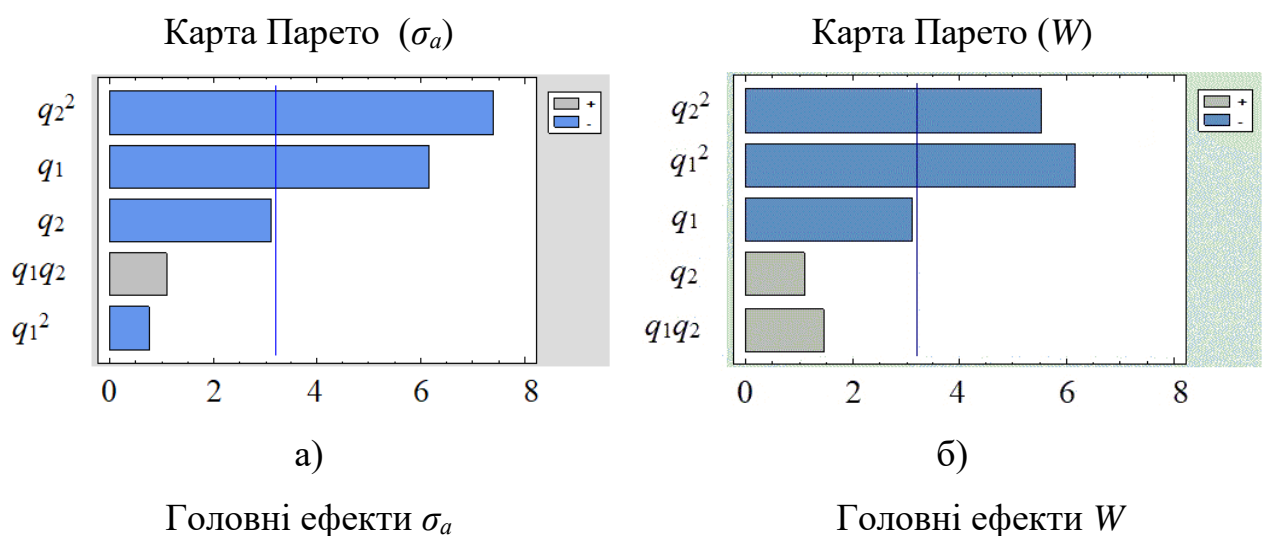
де q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня, Δq_i – інтервал варіювання [42, 66].

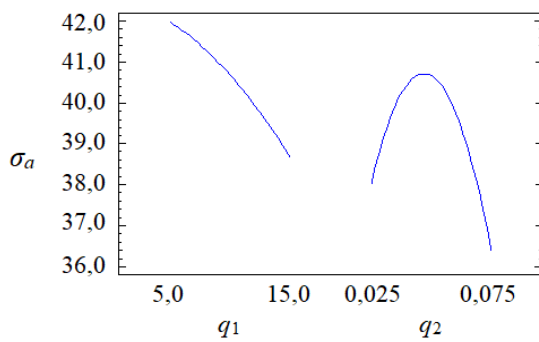
Підставивши дані значення згідно формули (13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступні математичні моделі з натуральним значенням змінних параметрів:

$$\sigma_a = 31,9 - 0,2q_1 + 489,333q_2 - 0,014q_1^2 + 3,0q_1q_2 - 5520,0q_2^2$$

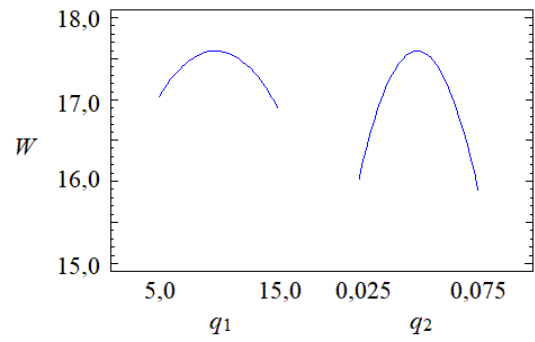
$$W = 8,22222 + 0,543333q_1 + 268,667q_2 - 0,0253333q_1^2 - 1,0q_1q_2 - 2613,33q_2^2$$

Отримані математичні моделі дозволяють прогнозувати значення вихідних величин (y_1 , y_2) для представлених точок в середині області варіювання факторів. Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.1, 4.2.

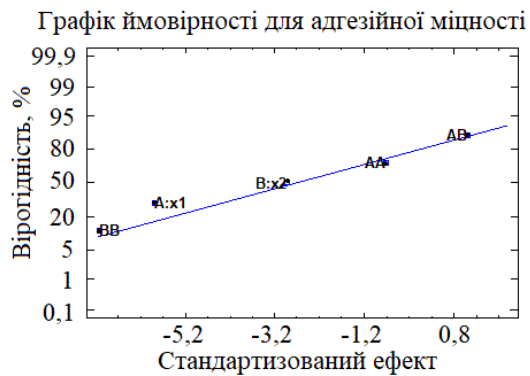




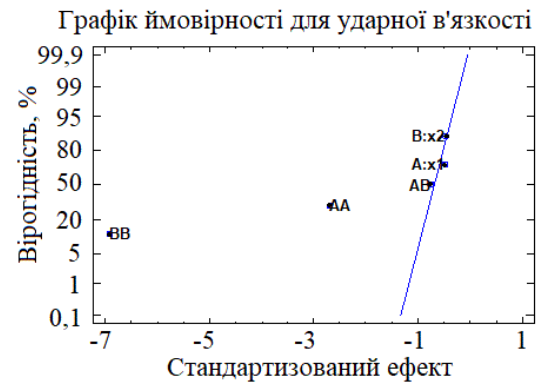
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.1. Карта Парето (а, б) і головні ефекти (в-е)

На основі представлених карт Парето (рис. 4.1, а, б), які отримано при аналізі бази експериментальних даних з використанням програмного забезпечення Statgraphics Centurion 19 можна констатувати, що найбільш статично значущі ефекти, які впливають на вихідні досліджувані параметри (y_1 і y_2) є ті, що перетинають вертикальну лінію (відповідає довірчому рівню 0,95). Тому, можна стверджувати, що для поліпшення адгезійних характеристик найбільш значущим є фактори q_2^2 , q_1 , q_2 , тобто квадратичне значення вмісту фулерено-сажової суміші, значення вмісту триметоприму і нанодисперсної фулерено-сажової суміші. Тоді, як для підвищення ударної в'язкості найбільш значущим є фактори q_2^2 , q_1^2 , тобто квадратичні значення вмісту двох добавок. На основі карт Парето також можна стверджувати, що вплив вмісту основного наповнювача є вищим порівняно з додатковим.

Додатковий аналіз отриманих графіків з діагностики похибок отриманих значень дозволяє констатувати, що максимальне відхилення факторів від

прямої розподілу вказує про їх значущість при формуванні математичної моделі. Таким чином можна констатувати, що всі фактори у математичній моделі (y_1) є значущими (що узгоджується з попередніми розрахунками), так як максимально наближені до прямої розподілу. Тоді, як при аналізі графіку ймовірності для математичній моделі (y_2), спостерігали деяке відхилення факторів від прямої розподілу, що дозволяє констатувати про їх опосередкований вплив при прогнозуванні ударної в'язкості. У цьому випадку найбільш значущими є їх квадратичні значення вмісту інгредієнтів.

На основі математичного моделювання із застосуванням програмного забезпечення Statgraphics Centurion 19 отримали поверхні відгуків і їх контури для досліджуваних вихідних параметрів y_1 і y_2 (рис. 4.2).

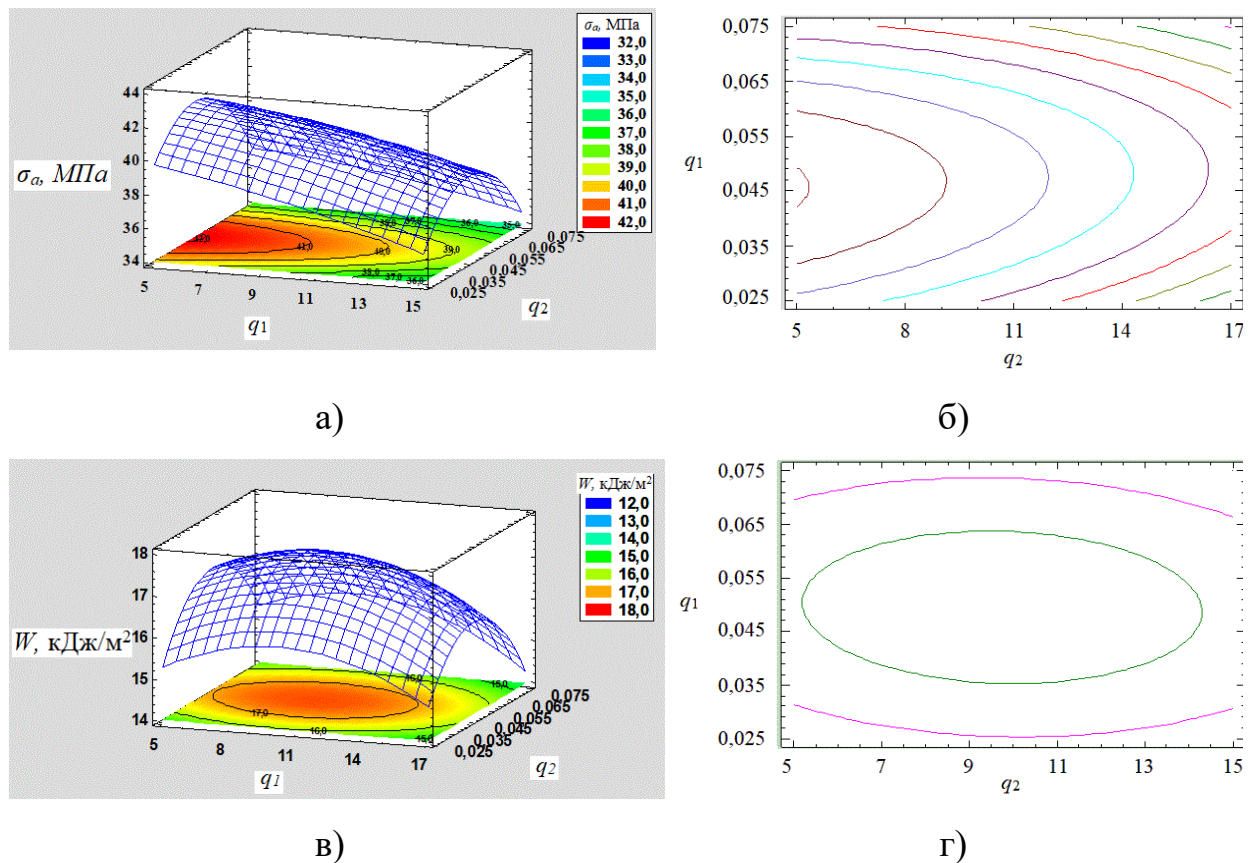


Рис. 4.2. Розрахункова поверхня відгуку і контури поверхні відгуку $\sigma_a / W = f(q_1, q_2)$.

Таким чином, в результаті аналізу математичних моделей і поверхонь відгуків встановлено, що максимальне значення адгезійної міцності буде забезпечувати склад композиції, що містить триметоприм – 5,0 мас.ч. і фулерено-сажову суміш – 0,050 мас.ч. ($\sigma_a = 42,0$ МПа). Тоді, як максимальним значенням ударної в'язкості характеризуються полімерні матеріали, що містять у своєму складі триметоприм – 8...10,0 мас.ч. і фулерено-сажову суміш – 0,025...0,050 мас.ч. ($W = 17,2$ кДж/м²).

Після оптимізації вмісту різних за фізико-хімічною природою і дисперсністю наповнювачів спостерігали підвищення адгезійної і механічної міцності захисних покриттів у 1,1...1,3 рази (порівняно з композитами, які мали лише один наповнювач). Додатковий аналіз структури полімерного матеріалу, що містить у своєму складі триметоприм – 10,0 мас.ч. і фулерено-сажову суміш – 0,050 мас.ч. (рис. 4.5), дозволяє констатувати, що підвищення ударної в'язкості пов'язано з максимальним ущільнення структури полімеру.

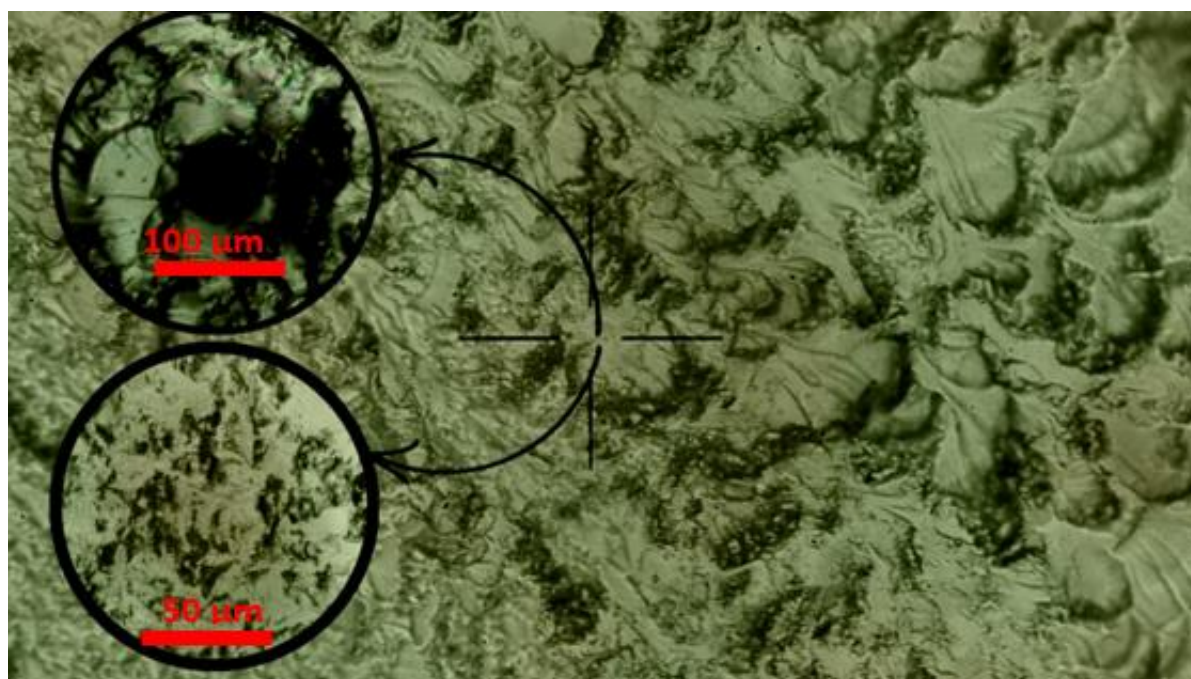


Рис. 4.5. Структура зламу полімерних матеріалів з оптимальним вмістом триметоприму (10,0 мас.ч.) і нанодисперсної фулерено-сажової суміші (0,050 мас.ч.).

При цьому синергія між частками різної дисперсності і фізико-хімічної природи, забезпечує заповнення пустот нанонаповнювачем, підвищення щільності матеріалу, зменшення його пористості, і як наслідок створює умови для рівномірного розподілу механічних навантажень у матеріалі. Це у свою чергу дозволяє зменшити ймовірність поширення мікротріщин, які створюють передумови утворення великих магістральних тріщин, що призводять до руйнування полімеру.

4.2. Дослідження робочого температурного діапазону експлуатації захисних покриттів, призначених для поверхонь навігаційного комплексу суден

Органічні захисні покриття широко застосовуються для запобігання корозійного руйнування функціонально важливих елементів суднового обладнання, зокрема поверхонь навігаційного комплексу. Серед них особливе місце займають епоксидні покриття, які характеризуються зручністю нанесення безпосередньо на місці експлуатації, достатньо високими захисними характеристиками, що забезпечує їх довговічність. Водночас слід враховувати специфіку умов експлуатації морських суден. Судна можуть експлуатуватись у тропічних кліматичних зонах, де інтенсивне сонячне випромінювання спричиняє значне нагрівання зовнішніх поверхонь. Це, у свою чергу, може призводити до термічної деградації полімерної матриці захисного покриття та зниження його експлуатаційних характеристик. Тому, з метою оцінки термостійкості та визначення робочого температурного діапазону експлуатації захисних покриттів використовували метод термогравіметричного аналізу (ТГА), диференційно-термічного аналізу (ДТА), що дозволяє оцінити характер теплових перетворень у розроблених матеріалах, а також встановити температурні межі їх експлуатації. Отримані дані є ключовими для прогнозування ресурсу роботи покриттів в умовах змінних температур, характерних для тропічного клімату.

Попередньо (розділ 3, п. 3.3, 3.5.) досліджено робочий температурний діапазон експлуатації епоксидних захисних покриттів, наповнених одним наповнювачем, окремо НФСС і окремо ТМП. При цьому, на основі комплексних результатів дослідження встановлено, що робочий температурний діапазон захисного покриття, наповненого нанодисперсною фулерено сажовою сумішшю не повинен перевищувати – 555 К. Тоді, як робочий температурний діапазон захисного покриття, наповненого біоцидним наповнювачем триметопримом не повинен перевищувати – 550 К.

При цьому передбачали, що введення в об'єм епоксидного олігомеру ЕД-20 одночасно двох функціональних наповнювачів – нанодисперсної фулерено-сажової суміші (НФСС) та триметоприму (ТМП) дозволить забезпечити синергічний ефект у вигляді підвищення термостійкості та стабільної роботи захисних покриттів, призначених для суднового навігаційного обладнання, зокрема для експлуатації в умовах тропічного клімату. Тому, на основі аналізу отриманих математичних моделей (п. 4.1), що дозволяють прогнозувати властивості захисних полімерних покриттів, залежно від вмісту інгредієнтів, обрано три покриття для подальших досліджень, зокрема:

ЕКП 1 – епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч.; твердник поліетиленполіамін ПЕПА – 10 мас.ч.; дисперсний наповнювач (5...10 мкм) триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ – 5,0 мас.ч.; нанодисперсна фулерено-сажова суміш (30...40 нм) – 0,050 мас.ч.;

ЕКП 2 – епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч.; твердник поліетиленполіамін ПЕПА – 10 мас.ч.; дисперсний наповнювач (5...10 мкм) триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ – 10,0 мас.ч.; нанодисперсна фулерено-сажова суміш (30...40 нм) – 0,050 мас.ч.;

ЕКП 3 – епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч.; твердник поліетиленполіамін ПЕПА – 10 мас.ч.; дисперсний наповнювач (5...10 мкм) триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ – 15,0 мас.ч.; нанодисперсна фулерено-сажова суміш (30...40 нм) – 0,050 мас.ч.

Згідно термогравіметричного аналізу (рис. 4.6, табл. 4.9), при комплексному введенні різнодисперсних наповнювачів (ЕКП 1-3) спостерігали підвищення початкової температури втрати маси (T_0) з 587 К (епоксидна матриця) до 634...642 К (розроблені епоксикомпозитні покриття). Тобто, спостерігали підвищення початкової температури втрати маси на ~47...55 К вище відносно ненаповненої матриці.

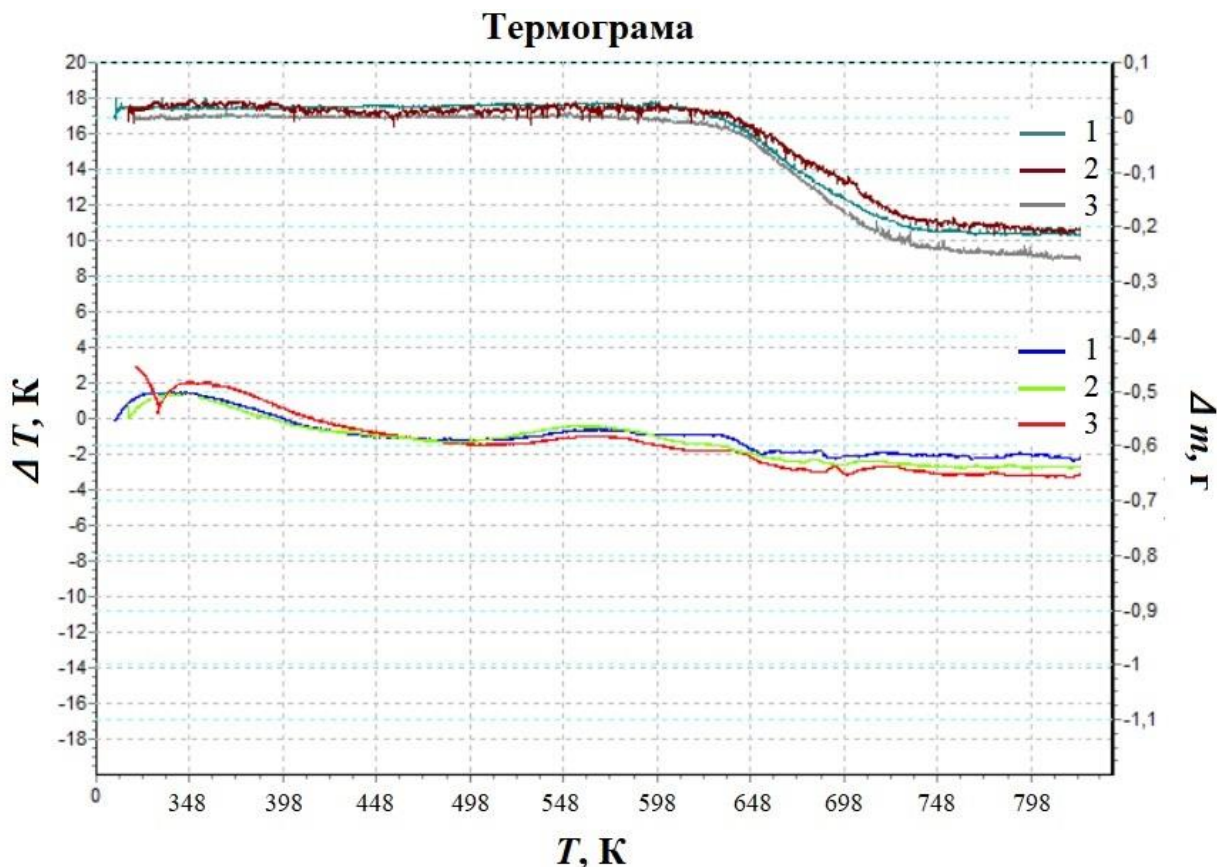


Рис. 4.6. Результати термогравіметричного і диференційно-термічного аналізу композитів, наповнених двокомпонентним наповнювачем: 1 – ЕКП 1 (5,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС); 2 – ЕКП 2 (10,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС); 3 – ЕКП 3 (15,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС).

Це свідчить про структурну стабільність полімерної сітки, що на нашу думку зумовлено двома факторами, зокрема:

- Фізичною взаємодією. Триметоприм має два бензольні кільця з наявними π -електронами. При цьому НФСС являє собою аморфно-графітову

сажу, що містить систему π -електронів, подібну до фрагментів графену чи фулеренів. Якщо припустити, що ТМП адсорбується на поверхні НФСС через π - π -взаємодії між його бензольними кільцями і графітоподібною поверхнею часток то, тоді створюється ефективна мережа фізичних зчеплень у вигляді мостоподібних зв'язків між полімером і наповнювачем. Подібні взаємодії підвищують когезійну міцність епоксикомпозитних покриттів за рахунок зменшення рухливості епоксидного ланцюга і його сегментів;

- Хімічною взаємодією часток триметоприму з активними групами епоксидного зв'язувача (доведено методом ширококутової рентгенографії) та вторинними гідроксильними фрагментами, які формуються в процесі полімеризації. Здійснення таких взаємодій, ймовірно, відбувається за механізмом конкурентного нуклеофільного приєднання. Подібний механізм передбачає участь електронодонорних атомів азоту триметоприму у реакціях доотвердження полімерної матриці. Перебіг таких реакцій забезпечує додаткову міжмолекулярну взаємодію та часткове блокування рухомих сегментів $-\text{CH}_2-$ полімерного ланцюга. Внаслідок просторового обмеження сегментної рухливості відбувається зниження внутрішньої мобільності основного ланцюга полімеру. Такий ефект відіграє ключову роль у пригніченні процесів термоокислювальної деградації, оскільки зменшує кількість доступних реакційно активних ділянок та стабілізує молекулярну архітектуру композиту. У контексті ентропійного чинника, формування додаткових міжмолекулярних зв'язків між триметопримом і епоксидними фрагментами призводить до зменшення ступеня свободи сегментів полімерного ланцюга, тобто до зниження ентропії системи. Така структурна впорядкованість створює кінетичний бар'єр для ініціації і перебігу процесів термічної деструкції, що, у свою чергу, підвищує параметри термодеструктивних реакцій, зокрема енергії активації.

Додатково встановлено, що для розроблених епоксикомпозитних покриттів при T_k (714...753 K), значення відносної втрати маси ε_m складає 54–67 %, що на 13–36 % нижче у порівнянні з базовою епоксидною матрицею. Це

свідчить про ефективне гальмування процесу деструкції, що є критичним для збереження цілісності покриття в умовах теплового впливу.

Таблиця 4.9

Термогравіметричний аналіз ЕКП

Вміст інгредієнтів q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Епоксидна матриця	587	616	625	641	714	80
ЕКП з вмістом ТМП 1,50 мас.ч.	609	624	640	652	740	69
ЕКП з вмістом НФСС 0,050 мас.ч.	605	620	642	653	733	58
ЕКП 1 з вмістом 5,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	634	642	658	671	745	67
ЕКП 2 з вмістом 10,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	642	648	659	672	753	54
ЕКП 3 з вмістом 15,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	603	616	629	641	737	84

Диференційно-термічний аналіз (ДТА). На ДТА-кривих (рис. 4.6, табл. 4.10) спостерігали зміщення температури початку екзоефекту з $T_n = 460$ К до $T_n = 503...518$ К. Підвищення початкової температури екзоефекту на 43...58 К порівняно з ненаповненою матрицею і на 30...45 К порівняно з полімерними покриттями, що містять один наповнювач вказує на уповільнення процесів термічної деструкції за рахунок комплексного зміцнення структури.

Таблиця 4.10

Диференційно-термічний аналіз ЕКП

Вміст інгредієнтів q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоефектів				Максимальне значення піка екзоефекту, T_{max} , К
	T_n , К	T_k' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Епоксидна матриця	460	659	199	3,05	518
ЕКП з вмістом ТМП 15,0 мас.ч.	488	663	175	1,54	550
ЕКП з вмістом НФСС 0,050 мас.ч.	473	670	160	1,59	555
ЕКП 1 з вмістом 5,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	503	692	189	1,35	565
ЕКП 2 з вмістом 10,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	518	694	176	1,59	568
ЕКП 3 з вмістом 15,0 мас.ч. ТМП+ 0,050 мас.ч. НФСС	488	662	174	1,54	562

З термодинамічної точки зору, взаємодія триметоприму і фулерено-сажової суміші з полімером може бути інтерпретована як реакція з утворенням координаційно стабілізованих або водневозв'язаних комплексів. Зокрема, аміногрупи триметоприму можуть вступати у взаємодію з атомами карбону, які присутні в структурі епоксидного олігомеру або утворювати водневі зв'язки з –ОН групами, які формуються під час гідратації епоксидних кілець. Однак, збільшення вмісту триметоприму (зокрема в композиції ЕКП 3) забезпечує зменшення теплофізичних характеристик, порівняно з ЕКП 1-2. Такий ефект обумовлений просторово-структурними (топологічними) обмеженнями, що виникають унаслідок агрегації частинок триметоприму при

підвищеному вмісті. Це, в свою чергу, спричиняє зниження початкової температури екзотермічного ефекту ($T_n = 488$ K) до значень, характерних для композитів, модифікованих лише одним функціональним наповнювачем.

Як і на попередніх етапах дослідження, для визначення робочого температурного діапазону експлуатації епоксикомпозитних захисних покриттів застосовували метод Бройдо. Метод базується на термогравіметричному аналізі з використанням графоаналітичного підходу до визначення енергії активації (E_a) процесів термічної деструкції. Суть методу полягає у побудові залежності логарифма зміни маси зразка від зворотної температури, що дозволяє за кутом нахилу апроксимуючої прямої (тангенсом φ) визначити енергію активації термічного процесу за рівнянням Бройдо. Попередньо визначено зміну маси (табл. 4.11) досліджуваних матеріалів (ЕКП 1-3). Перерахунок зміни маси досліджуваних епоксикомпозитних покриттів перераховували у відсотки за формулою 3.4, яка враховує початкову та залишкову масу зразка в кожній температурній точці.

Таблиця 4.11

Значення зміни маси досліджуваних епоксикомпозитних матеріалів,
згідно кривої ТГА

T, K	ЕКП 1		ЕКП 2		ЕКП 3	
	Г	(100-Δm), мг %	Г	(100-Δm), мг %	Г	(100-Δm), мг %
1	2	3	4	5	6	7
573	0,025	-7,10	0,019	-5,40	-0,006	1,70
583	0,020	-5,68	0,017	-4,83	-0,010	2,84
593	0,015	-4,26	0,013	-3,69	-0,013	3,69
603	0,010	-2,84	0,010	-2,84	-0,017	4,83
613	0,005	-1,42	0,005	-1,42	-0,025	7,10
623	-0,005	1,42	-0,001	0,28	-0,042	11,93

Продовження таблиці 4.11

1	2	3	4	5	6	7
633	-0,025	7,10	-0,015	4,26	-0,069	19,60
643	-0,045	12,78	-0,025	7,10	-0,095	26,99
653	-0,085	24,15	-0,045	12,78	-0,123	34,94
663	-0,105	29,83	-0,065	18,47	-0,149	42,33
673	-0,119	33,81	-0,085	24,15	-0,175	49,72
683	-0,138	39,20	-0,101	28,69	-0,199	56,53
693	-0,161	45,74	-0,125	35,51	-0,216	61,36
703	-0,199	56,53	-0,134	38,07	-0,225	63,92
713	-0,200	56,82	-0,159	45,17	-0,238	67,61

Для розрахунку енергії активації термічної деструкції епоксикомпозитних покриттів, отримані дані інтерпретували у вигляді логарифмічної зміни маси досліджуваних матеріалів (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Розрахункові значення логарифму зміни маси епоксикомпозитних покриттів

T, K	$10^3/T, K^{-1}$	$\ln[100/(100-\Delta m)]$		
		ЕКП 1	ЕКП 2	ЕКП 3
1	2	3	4	5
573	1,745	-	-	-4,063
583	1,715	-	-	-3,547
593	1,686	-	-	-3,280
603	1,658	-	-	-3,006
613	1,631	-	-	-2,608
623	1,605	-4,247	-5,862	-2,063
633	1,580	-2,608	-3,134	-1,522
643	1,555	-1,989	-2,608	-1,157
653	1,531	-1,286	-1,989	-0,844
663	1,508	-1,038	-1,589	-0,597
673	1,486	-0,885	-1,286	-0,375
683	1,464	-0,698	-1,084	-0,182
693	1,443	-0,492	-0,824	-0,050
703	1,422	-0,182	-0,736	0,019
713	1,403	-0,175	-0,509	0,120

Енергію активації термічної деструкції визначали за формуло 3.5, яка передбачає визначення тангенсу кута нахилу φ (рис. 4.7, формула 3.6) при його графічному відображенні.

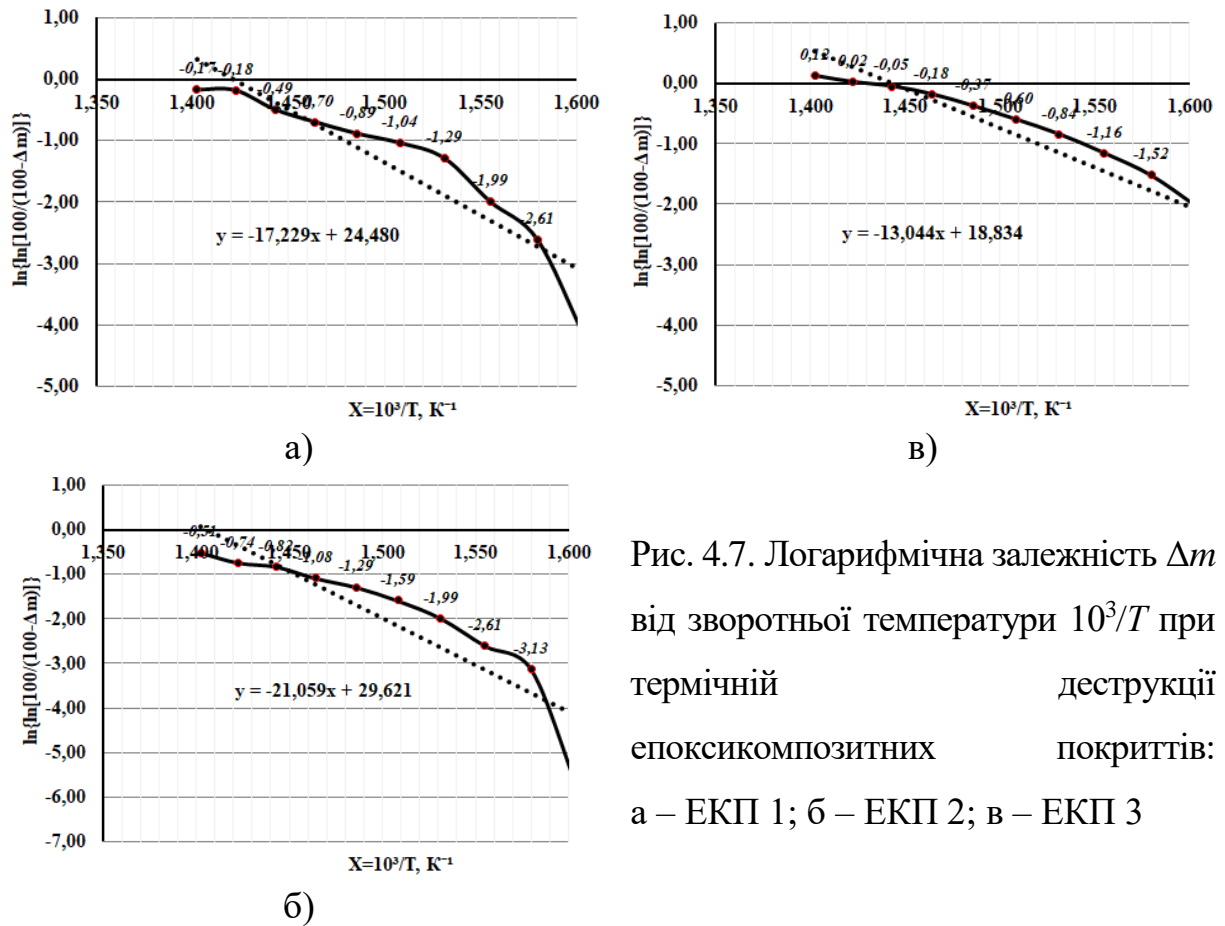


Рис. 4.7. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $10^3/T$ при термічній деструкції епоксикомпозитних покриттів: а – ЕКП 1; б – ЕКП 2; в – ЕКП 3

На основі результатів математичної обробки експериментальних даних (табл. 4.13) встановлено, що ЕКП 2 характеризується максимальним (серед досліджуваних матеріалів) значенням енергії активації – $E_a = 175$ кДж/моль. Такий результат свідчить про сповільнення процесу термічної деструкції епоксикомпозиту за рахунок модифікації відповідним співвідношенням функціональних наповнювачів. Підвищення значення енергії активації свідчить про необхідність прикладання більшої кількості теплової енергії для ініціації розриву хімічних зв'язків у полімерній сітці, що, у свою чергу, вказує на підвищену термодинамічну стабільність розробленого матеріалу.

Таблиця 4.13

Енергія активації термічної деструкції розроблених епоксикомпозитних покриттів

Вміст наповнювачів q , мас.ч.	$X_{поч}$	$X_{кін}$	$Y_{поч}$	$Y_{кін}$	$tq(\varphi)$	Енергія активації E_a , кДж/моль
ЕКП 1 (5,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС)	1,605	1,403	-17,229	24,480	17,229	145
ЕКП 2 (10,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС)	1,605	1,403	-21,059	29,621	21,059	175
ЕКП 3 (15,0 мас.ч. ТМП + 0,050 мас.ч. НФСС)	1,745	1,403	-13,044	18,834	13,044	108

На основі комплексних результатів дослідження запропоновано модель, яка розкриває уявлення про вплив інгредієнтів на перебіг процесу термічної деструкції розробленого полімеру (рис. 4.8).

На рис. 4.8. епоксидна матриця умовно представлена як розгалуджена структура (сині лінії) з фрагментами $-CH_2-$, що характеризує полімерні сегменти і ланцюги. Нанодисперсна фулерено-сажова суміш представлена у вигляді чорних часток, рівномірно диспергованих у полімерній матриці, які створюють екрануючі бар'єри для молекул кисню (O_2), що перешкоджає дифузії окисника до полімерного ланцюга. Це гальмує термоокислювальну деградацію. Триметоприм, показаний у вигляді хімічної структури з двома ароматичними кільцями та функціональними групами, що забезпечує:

- адсорбцію на поверхні часток нанодисперсної фулерено-сажової суміші за рахунок π - π -взаємодій;
- хімічну взаємодію (на основі ІЧ-аналізу, рис.3.14) з епоксидними групами, зменшуючи рухливість полімерного ланцюга.

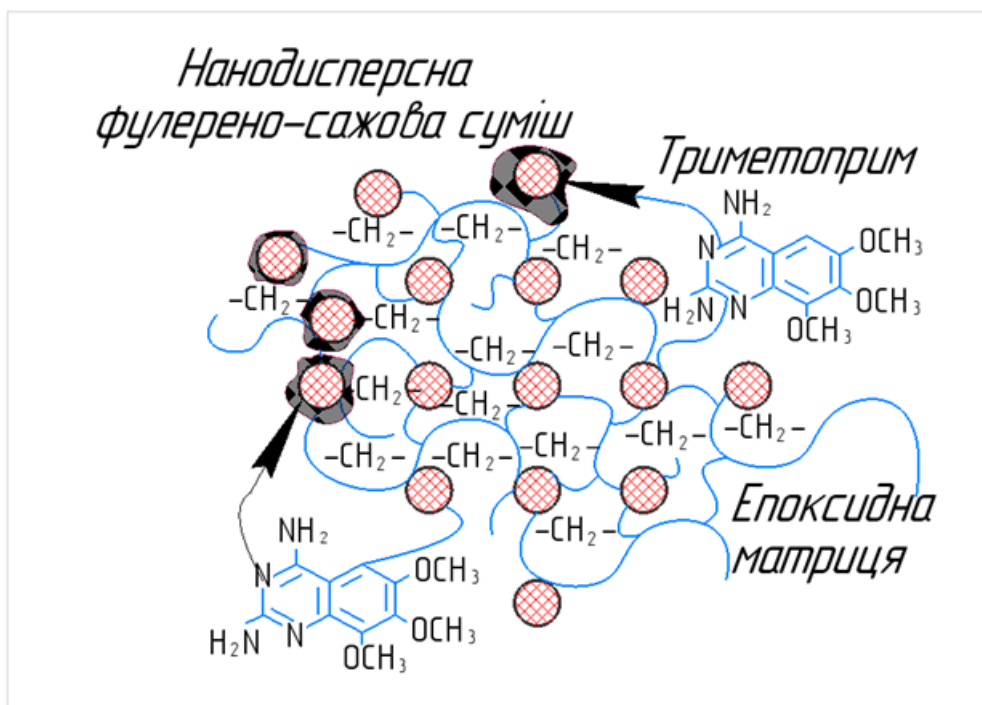


Рис. 4.8. Модель взаємодії інгредієнтів, яка впливає на перебіг процесу термічної деструкції розробленого полімеру

Стрілки на схемі вказують на фізико-хімічну взаємодію, зокрема:

- π - π -взаємодія ТМП із поверхнею наночасток (п.4.2.). Тобто, існує ймовірність адсорбції ТМП на поверхні НФСС через π - π -взаємодії між його бензольними кільцями і графітоподібною поверхнею часток, в результаті чого створюється мережа фізичних зчеплень у вигляді мостоподібних зв'язків між наповнювачем і полімером;
- взаємодія функціональних груп ТМП з полімером (п. 3.4., доведено методом ширококутової рентгенографії).

Отже, комплексна дія НФСС і ТМП забезпечує теплову стабільність полімеру. Введення нанорозмірного наповнювача сприяє утворенню

багатоточкових фізичних контактів, тоді як біоцидна добавка забезпечує хімічне зв'язування, що разом обумовлює зменшення внутрішньої рухливості полімерних ланцюгів. Це робить розроблені матеріали придатними для застосування на поверхнях навігаційного комплексу суден, особливо в умовах підвищених температур (тропіки, зони з інтенсивним сонячним випромінюванням) [55-58, 66].

4.3 Дослідження корозійної стійкості захисних покриттів, призначених для поверхонь навігаційного комплексу суден

З урахуванням експлуатації навігаційного комплексу суден у агресивних середовищах, особливої уваги набуває корозійна стійкість розроблених полімерних захисних покриттів. Одним із ключових критеріїв функціональної надійності таких матеріалів є їхня здатність ефективно перешкоджати проникненню корозійно активних агентів до металевої основи, зберігаючи при цьому високу адгезійну та когезійну міцність впродовж тривалого часу впливу вологи, температури та хімічно активних речовин [100-105].

У межах дослідження було використано базову епоксидну матрицю, розроблену серію захисних покриттів на основі епоксидної смоли ЕД-20 з використанням бідисперсного наповнювача: дисперсного триметоприму (5...10 мкм) та нанодисперсної фулерено-сажової суміші (30...40 нм), за наступного вмісту модифікуючих інгредієнтів:

- ЕКП 1 – контрольна матриця (епоксидна смола ЕД-20 + твердник ПЕПА);
- ЕКП 2 – епоксидна смола ЕД-20 (100 мас.ч.) + твердник ПЕПА (10 мас.ч.) + триметоприм (5,0 мас.ч.) + нанодисперсна фулерено-сажова суміш (0,050 мас.ч.);
- ЕКП 3 – епоксидна смола ЕД-20 (100 мас.ч.) + твердник ПЕПА (10 мас.ч.) + триметоприм (10,0 мас.ч.) + нанодисперсна фулерено-сажова суміш (0,050 мас.ч.);

- ЕКП 4 – епоксидна смола ЕД-20 (100 мас.ч.) + твердник ПЕПА (10 мас.ч.) триметоприм (15,0 мас.ч.) + нанодисперсна фулерено-сажова суміш (0,050 мас.ч.).

Значення питомого опору і питомої ємності розроблених захисних епоксикомпозитних покриттів порівнювали із значенням 2-х відомих покриттів HEMPEL (колір білий) і HEMPALIN ENAMEL (колір жовтий). При цьому покриття HEMPEL (колір білий) – призначене для антикорозійного захисту металевих конструкцій, зокрема палуб, надбудов та елементів навігаційного обладнання суден, а HEMPALIN ENAMEL (колір жовтий) - призначене для візуальної ідентифікації небезпечних об'єктів, зокрема елементів навігаційного обладнання.

Визначення корозійної стійкості здійснювали за допомогою імпедансної спектроскопії при частоті 1 кГц протягом 30 діб занурення зразків у модельні агресивні середовища: 10 %-й розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4), ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) і морська вода (35‰, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-}). У динаміці відстежували зміну питомого опору покриттів (ρ , Ом·м²) і питомої ємності (ϵ , пФ/м²), які є інтегральними характеристиками антикорозійного бар'єру.

Перед нанесенням розроблених захисних покриттів і відомих покриттів фірми Hempel, здійснювали попередню підготовку металевої основи. Операції з підготовки металевої основи включали механічну обробку поверхні для усунення оксидних шарів, продуктів корозії та адгезійно нестійких забруднень (рис. 4.9). Додатково, механічна обробка забезпечила зростання питомої поверхні контакту за рахунок створення мікрошорсткості, що позитивно впливає на якість зчеплення захисних покриттів з основою. Також виконували знежирення поверхні органічним розчинником – ацетоном ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), який ефективно усуває полярні та неполярні органічні залишки, покращуючи змочування металу полімерною композицією. Покриття наносили на зразки (з двох сторін) з суднобудівної конструкційної сталі Q235 (Ст3кп), розміром – 80 × 40 × 2,0 мм, що забезпечувало однакові умови (для розроблених і відомих покриттів) у процесі експериментальних випробувань.



Рис. 4.9. Загальний вигляд зразків у вигляді пластин виконаних із суднобудівної конструкційної сталі Q235

Відповідно, після попередньої підготовки металевої основи виконували пневматичне (рис. 4.10) нанесення захисних покриттів різного складу. Застосування пневматичного способу нанесення дає змогу оцінити технологічні характеристики композицій у контексті їхньої придатності до реального практичного використання на морському транспорті, зокрема при технічному обслуговуванні обладнання навігаційного комплексу суден. Метод пневматичного розпилення забезпечує формування тонкого, рівномірного та однорідного захисного шару за рахунок дрібнодисперсного нанесення, що наближене до умов автоматизованого нанесення в докових чи польових умовах (на судні). Це дозволяє визначити здатність епоксидних композиції до самовирівнювання та формування бездефектної плівки, що є значущим для навігаційного обладнання з високими вимогами до корозійної стійкості. Такий підхід забезпечує достовірне уявлення про поведінку покриттів в умовах, наближених до реальної експлуатації морських суден та під час виконання операцій з технічного обслуговування.

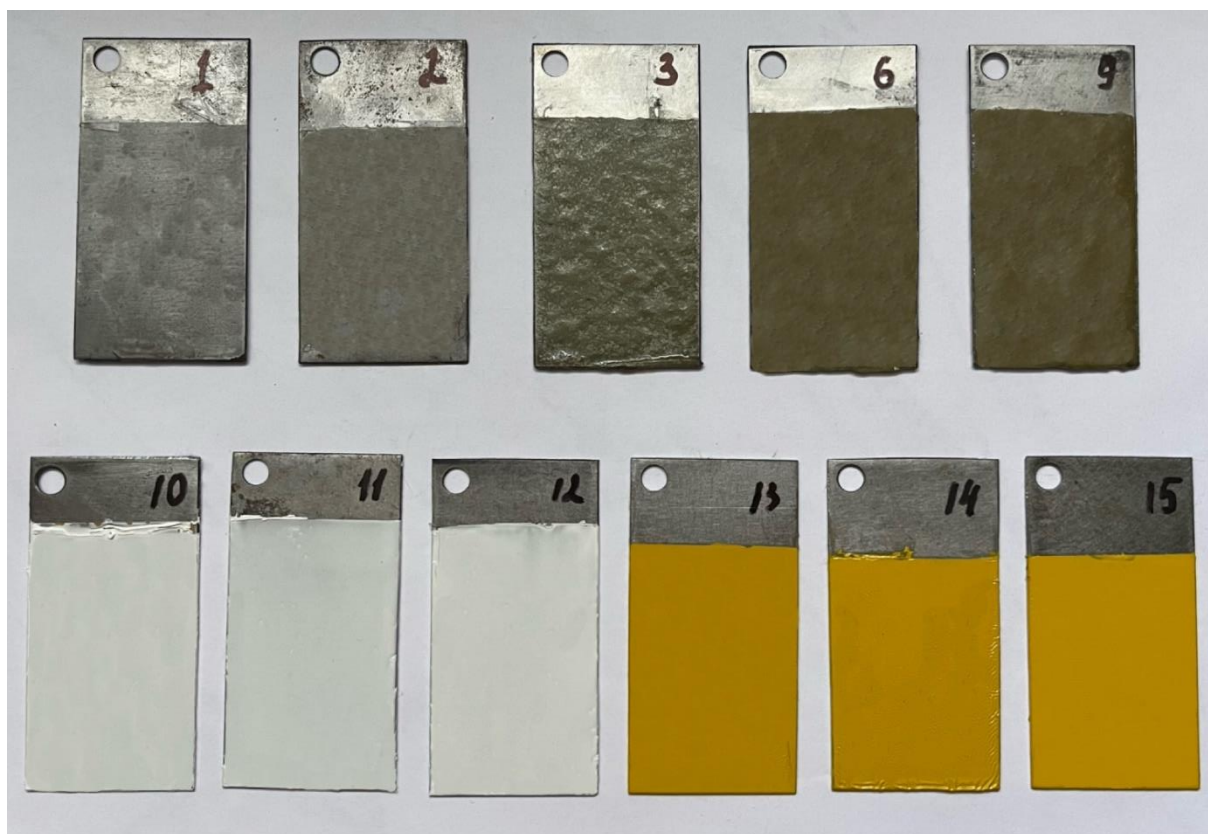


Рис. 4.10. Загальний вигляд покриттів нанесених пневматичним методом:
1, 2 – ЕКП-1; 3 – ЕКП-2; 6 – ЕКП-3; 9 – ЕКП-4; 10, 11, 12 – НЕМРЕЛ;
13, 14, 15 – НЕМПАЛІН ЕНАМЕЛ

Зміна досліджуваних значень питомого опору і питомої ємності у середовищі сірчаної кислоти (табл. 4.14, 4.15). На основі аналізу отриманих даних впродовж 30 діб експозиції встановлено, що контрольний зразок ЕКП-1, характеризується найнижчими значеннями питомого опору, який стабільно знижувався від $\rho = 0,19 \dots 0,21 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ (0-10 діб експозиції) до $\rho = 0,16 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ після 20 діб експозиції. Таке зниження зумовлене високою проникністю крізь епоксидну матрицю до металевої основи іонів гідрогену (H^+) та сульфат іонів (SO_4^{2-}), які каталізують деградацію полімерної сітки. Водночас ємність зразка підвищується з 21 пФ/м^2 до 35 пФ/м^2 , що вказує на поступове насичення об'єму полімеру іонізованими компонентами через наявні дефекти. Отримані результати свідчать про низький бар'єр проникнення агресивного середовища

до металевої основи через мікродфекти та дифузійно відкриту структуру полімерної матриці.

Таблиця 4.14

Значення питомого опору у захисних покриттях

Назва покриттів	ρ (кислота), Ом·м²				ρ (ацетон), Ом·м²				ρ (морська вода), Ом·м²			
	Період випробовування, доба											
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
ЕКП-1	0,21	0,19	0,16	0,16	0,23	0,21	0,18	0,18	0,24	0,22	0,22	0,22
ЕКП-2	0,28	0,27	0,23	0,23	0,30	0,29	0,25	0,25	0,30	0,29	0,28	0,28
ЕКП-3	0,28	0,27	0,27	0,25	0,30	0,29	0,26	0,26	0,30	0,29	0,29	0,29
ЕКП-4	0,27	0,24	0,22	0,22	0,29	0,26	0,25	0,25	0,30	0,28	0,28	0,28
HEMPEL	0,27	0,23	0,19	0,19	0,29	0,25	0,21	0,21	0,29	0,28	0,23	0,23
HEMPALIN ENAMEL	0,27	0,23	0,19	0,18	0,29	0,21	0,17	0,17	0,29	0,28	0,24	0,24

Таблиця 4.15

Значення питомієїмності у захисних покриттях

Назва покриттів	ρ (кислота), пФ/м ²				ρ (ацетон), пФ/м ²				ρ (морська вода), пФ/м ²			
	Період випробовування, доба											
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
ЕКП-1	24	30	35	35	24	35	39	40	24	27	28	28
ЕКП-2	16	20	21	21	16	25	30	28	16	17	19	19
ЕКП-3	15	20	22	22	15	29	29	27	15	16	16	16
ЕКП-4	17	23	24	24	17	29	30	29	17	17	18	18
HEMPEL	22	29	33	33	20	27	31	31	23	27	27	27
HEMPALIN ENAMEL	24	29	36	36	25	35	42	42	24	27	30	30

При цьому слід зазначити, що розроблені епоксикомпозитні покриття (ЕКП-2, ЕКП-3, ЕКП-4) забезпечують суттєве зниження проникності

іонізованих компонентів до металевої основи. Питомий опір ЕКП-2 і ЕКП-4 є більшим на 37...43% порівняно з контрольним зразком (табл. 4.14). Тоді як максимальний серед досліджуваних зразків опір, який становить – $\rho = 0,27 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ спостерігали для ЕКП-3. Вважали, що збільшення на 56% значення питомого опору (порівняно з контрольним зразком) свідчить про формування щільнішої структури, що ускладнює міграцію агресивних іонів у об'ємі полімеру.

Вважали, що триметоприм, як речовина з вираженою амінною функціональністю, додатково вступає у реакцію з епоксидною матрицею, формуючи більш щільну полімерну сітку. Тоді, як нанодисперсна фулерено-сажова суміш, завдяки нанорозмірам, виконує функцію заповнення нанопор та сприяє зменшенню капілярної проникності. Аналіз отриманих значень питомого опору і питомої ємності відомих покриттів фірми NEMPEL і NEMPALIN, дозволяє констатувати, що у середовищі сірчаної кислоти питомий опір (30-та доба випробовувань) є більшим на 12...18 % від значення питомого опору не модифікованого покриття (епоксидна матриця), однак є меншим на 24...28 % від значення питомого опору покриття ЕКП-3.

Зміна досліджуваних значень питомого опору і питомої ємності у середовищі ацетону (табл. 4.14, 4.15). На основі комплексних досліджень та аналізу отриманих результатів, можна констатувати, що ацетон як органічний розчинник чинить інший тип впливу на структуру епоксикомпозитних покриттів – через набухання та розчинення слабо-зшитих фрагментів. Аналіз досліджуваних параметрів дозволив встановити зниження питомого опору з $\rho = 0,23 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ до $\rho = 0,18 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ (0...30 діб експозиції) та підвищення питомої ємності з $c = 24 \text{ пФ/м}$ до $c = 40 \text{ пФ/м}^2$, що свідчить про проникнення розчинника та руйнування аморфної фази полімеру (контрольний зразок ЕКП-1). При цьому розроблені матеріали ЕКП-2, ЕКП-3, ЕКП-4, забезпечують більш стабільні значення питомого опору. Зокрема, питомий опір залишався на рівні $\rho = 0,25...0,26 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, а питома ємність не перевищувала $c = 27...29 \text{ пФ/м}^2$ після 30 діб експозиції. Це свідчить про утворення

тривимірної гідрофобної мережі з низькою схильністю до сорбції полярних розчинників.

Відповідно, аналіз отриманих значень питомого опору і питомої ємності відомих покриттів фірми NEMPEL, дозволяє констатувати, що у середовищі ацетону питомий опір (30-та доба випробовувань) є більшим на 16 % від значення питомого опору не модифікованого покриття (епоксидна матриця), однак є меншим на 19 % від значення питомого опору покриття ЕКП-3. Водночас слід зазначити, що значення питомого опору захисного покриття NEMPALIN ENAMEL, яке є алкідним покриттям, на 5,5% є меншим від значення питомого опору епоксидної матриці. Поясненням цього є різниця хімічної природи полімерних покриттів, ступеня їхньої хімічної стійкості та взаємодії з агресивним середовищем. Тобто, алкідні покриття характеризуються більш складною структурою – це є поліестери, модифіковані жирними кислотами або оліями. Вони мають меншу густину зшивання, тобто утворюють менш щільну і більш полярну полімерну сітку. Окрім того вони містять у своїй структурі гідрофільні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), які схильні до взаємодії з полярними розчинниками, такими як ацетон.

Зміна досліджуваних значень питомого опору і питомої ємності у середовищі морської води (табл. 4.14, 4.15). У середовищі морської води епоксидна матриця ЕКП-1 характеризувалося питомим опором $\rho = 0,22 \dots 0,24 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, зниження якого спостерігали після десятої доби експозиції. Подібний ефект свідчить про часткову гідратацію та дифузію хлорид-іонів до металевого субстрату. При цьому значення питомої ємності становила – $24 \dots 28 \text{ пФ/м}^2$, що свідчить про часткову присутність молекул води у порах полімеру. Стосовно досліджуваних епоксикомпозитних покриттів – можна констатувати про їх високі бар'єрні характеристики, позаяк значення досліджуваних значень питомого опору і питомої ємності характеристик змінювалось не суттєво впродовж всього періоду експозиції (30 діб). Отримані значення питомого опору і питомої ємності свідчать про формування щільної структурно-

гідрофобної сітки, яка ефективно перешкоджає проникненню вологи та агресивних хлорид-іонів до металевої основи.

Як у попередніх модельних агресивних середовищах отримані значення питомого опору і питомої ємності відомих покриттів фірми HEMPEL і HEMPALIN, є більшими від значення питомого опору не модифікованого покриття (епоксидна матриця), однак є меншим від значення питомого опору покриття ЕКП-3.

Отримані результати дослідження дають можливість пояснити механізм підвищення корозійної стійкості, на основі представленої моделі (рис. 4.11), яка включає: хімічне зшивання, наномодифікацію і гідрофобізацію структури.

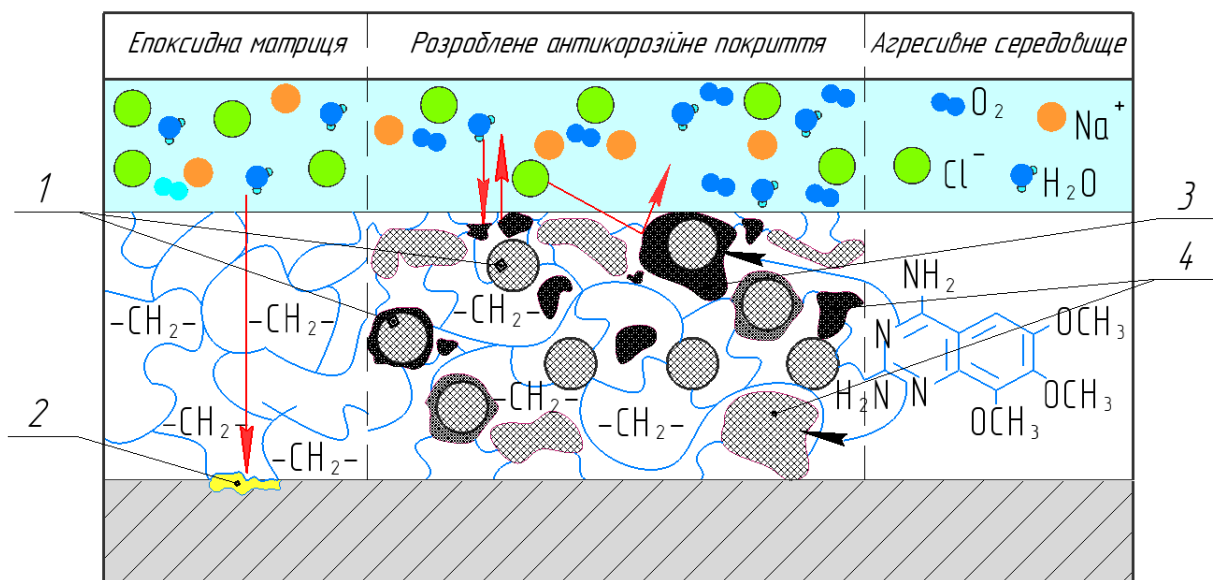


Рис. 4.11. Модель механізму підвищення корозійної стійкості розроблених епоксикомпозитних захисних покриттів в середовищі морської води: 1 – схематичне зображення наночастинок; 2 – зародження підплівкової корозії; 3 – адсорбція $C_{14}H_{18}N_4O_3$ на поверхні часток нанодисперсної фулерено-сажової суміші; 4 – утворення нових структур в об'ємі полімеру

Якщо розглядати механізм хімічного зшивання, то триметоприм виконує функцію додаткового отвердження завдяки наявності двох первинних

аміногруп, що взаємодіють з епоксидними кільцями епоксидного олігомеру ЕД-20 (доведено методом ширококутової рентгенографії та ІЧ-спектрального аналізу). Це формує додаткові ковалентні зв'язки, які підвищують щільність сітки та зменшують дифузійну проникність епоксикомпозитного покриття до основи. Тоді, як епоксидна матриця не містить у структурі характерних бар'єрів для зменшення дифузійної проникності до металевої основи, що відповідно впливає на значення питомого опору і питомої ємності.

Якщо розглядати механізм наномодифікації, то введення нанодисперсної фулерено-сажової суміші 1, сприяє утворенню дифузійного бар'єру завдяки ефекту «лабіринтової структури», що збільшує час і ускладнює шлях проходження молекул води і розчинених іонів через полімерну матрицю до основи.

Гідрофобізація структури. Перш за все необхідно враховувати, що в об'ємі модифікованого полімеру утворюються нові структури 4, які за міцнісними показниками переважають базові (див. розділ 3, рис. 3.11). Також слід розглядати адсорбцію $C_{14}H_{18}N_4O_3$ на поверхні часток нанодисперсної фулерено-сажової суміші за рахунок π - π -взаємодії 3. Однак, слід розглядати комплексну дію триметоприму і нанодисперсної фулерено-сажової суміші, що забезпечує зменшення полярності покриття за рахунок зниження кількості вільних гідрофільних груп ($-OH$ -, $-COOH$), що підтверджується нижчими значеннями ємності (відносно контрольного зразка) для розроблених епоксикомпозитних покриттів у всіх середовищах впродовж 30 діб експозиції.

Також можна розглядати стабілізацію перебігу дифузійних процесів в часі, що обумовлено стабілізацією значення питомого опору і питомої ємності впродовж 30 діб, яка свідчить про відсутність структурних руйнувань, а також деградації на межі поділу фаз «полімер–наповнювач–субстрат».

На основі проведених експериментальних досліджень і представленого механізму підвищення корозійної стійкості розроблених покриттів встановлено, що найбільш ефективним антикорозійним покриттям є ЕКП 3, що містить епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.), триметоприм (10 мас.ч.),

нанофулерено-сажову суміш (0,050 мас.ч.) і твердник ПЕПА (10 мас.ч.). Комплексне використання бідисперсного наповнювача забезпечує не лише високий рівень захисту в умовах дії агресивних середовищ, але й стабільність впродовж тривалого періоду експлуатації.

4.4 Метод одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації

Корисна модель відноситься до області суднобудування, може використовуватися для підвищення експлуатаційних характеристик поверхонь обладнання засобів навігації (антени, ехолоти, радары, компаси), що працюють в умовах впливу морського середовища та змінних температур.

Навігаційне обладнання повинне мати здатність безперервно і надійно працювати за різних кліматичних умов, режимів роботи судна, вібрації, вологості, які можуть виникати в реальних умовах експлуатації. У цьому випадку одним із дієвих способів захисту обладнання засобів навігації є застосування захисних покриттів. У якості основи при формуванні суднових захисних покриттів використовують епоксидні та поліуретанові зв'язувачі. При цьому інгредієнти, які використовують при формуванні суднових захисних покриттів, повинні відповідати вимогам міжнародних організацій (IMO), класифікаційних товариств (DNV, Lloyd's Register), асоціацій (IALA) і конвенцій (SOLAS), та не містити свинець, трибутилолово, трибутилтін та інші шкідливі добавки. Здебільшого, використання інертних добавок може забезпечити вимогу стосовно відповідності міжнародних організацій, класифікаційних товариств, асоціацій і конвенцій. Однак, їх використання не забезпечує стабільність властивостей під дією змінних температур, агресивної атмосфери та морського середовища. Тому, існує нагальна потреба розроблення нових способів одержання захисних покриттів, призначених для поверхонь засобів навігації, з комплексом поліпшених властивостей, що забезпечить їх довготривалу експлуатацію у агресивних умовах.

Відоме полімеркомпозитне покриття (патент України, UA №37656, 10.12.2008 «Епоксидне композитне покриття з модифікованим наповнювачем»), що містить епоксидний олігомер ЕД-20, пластифікатор, отверджувач поліетиленполіамін, дисперсний наповнювач карбід титану і коричневий шлам [106]. Недоліком відомого покриття є низькі показники теплофізичних характеристик. Вказані недоліки зумовлюють відшарування покриття при експлуатації в умовах впливу змінних температур.

Відома полімерна композиція (патент України, UA №64391, 16.02.2004 «Полімерна композиція для захисних покриттів»), що містить епоксидний олігомер ЕД-20, пластифікатор низькомолекулярний карбоксилатний каучук, отверджувач поліетиленполіамін, полівінілпіролідон, розчинник [107]. Недоліком цього покриття є низькі значення адгезійних і механічних характеристик, що призводять до появи мікротріщин у захисних покриттях і ускладнена технологія формування. При впливі змінних температур, ці недоліки зумовлюють розтріскування відомої композиції.

Найбільш близьким за технічною суттю до покриття, яке заявляється, є епоксидне покриття (патент України, UA №132646, 11.03.2019 «Протикорозійне епоксидне покриття»), що містить епоксидний олігомер ЕД-20, реакційноздатний наповнювач, отверджувач поліетиленполіамін [108]. Відома композиція характеризується недостатньо високою адгезійною міцністю і теплофізичними характеристиками.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації з високими показниками адгезійної міцності і теплофізичних характеристик, що працюють в умовах впливу морського середовища та змінних температур. Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації виконують термічну обробку незалежно біоцидного наповнювача і епоксидного олігомера ЕД-20; ваговим методом дозують інгредієнти; механічно суміщають епоксидний олігомер ЕД-20 і біоцидний наповнювач; вводять отверджувач ПЕПА, при цьому як

біоцидний наповнювач додають триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ у наступному співвідношенні компонентів, мас.ч.:

епоксидний олігомер ЕД-20	100
отверджувач поліетиленполіамін	10-12
біоцидний наповнювач	
триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$	10,0-20,0

Основою при створенні покриття для поверхонь засобів навігації обрано епоксидний олігомер ЕД-20 (ISO 18280:2010), який характеризується підвищеною адгезійною міцністю до металів і сплавів, зокрема до вуглецевої сталі Q235 (Ст3кп). Для полімеризації епоксидного зв'язувача використано отверджувач поліетиленполіамін (ТУ 6-02-594-73).

Біоцидний наповнювач триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ вводили для підвищення міжфазової взаємодії, що дозволяє підвищити адгезійну міцність і теплофізичні характеристики за рахунок високої поверхневої енергії, обумовленою присутністю на поверхні часток значної кількості функціональних груп -С-С-, -С-Н, -О-Н. Окрім того, передбачали поліпшення корозійної тривкості і стійкості до біообростання металевих поверхонь засобів навігації за рахунок здатності біоцидного наповнювача пригнічувати розвиток популяції мікроорганізмів та бактерій.

Таким чином, у порівнянні з відомими технічними рішеннями [106-110] заявлений спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації має суттєві відмінності, а отримання позитивного ефекту зумовлено усією сукупністю властивостей компонентів.

У таблиці 4.16 наведено приклади конкретного використання композиції: технічні рішення згідно з заявкою, контрольні приклади прототипу, а також їхні порівняльні властивості.

Заявлений склад захисного епоксидного покриття і спосіб формування має техніко-економічні переваги порівняно з прототипом: спрощена технологія формування, низька вартість інгредієнтів, високі показники

адгезійної міцності і теплофізичних характеристик за рахунок введення активного біоцидного наповнювача.

Таблиця 4.16

Спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації

№	Компоненти	Композиція згідно з корисною моделлю			Контрольні приклади					Прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	...X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	...15	16	17	18
2	Епоксидний олігомер ЕД-20	100	100	100	100	100	100	100	100	73,53	73,39	73,26
3	Реакційноздатний наповнювач, мас.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	5,15	5,14	5,13
4	Отверджувач диціанетилдіетилен триамін, мас.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	20,59	20,55	20,51
5	Отверджувач поліетиленполіамін, мас.ч.	8	10	12	6	7	10	10	14	-	-	-
Характеристики епоксикомпозитного покриття												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	...15	16	17	18
6	Біоцидний наповнювач триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$, мас.ч.	1,00	1,50	2,00	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	-	-	-
1	Адгезійна міцність, σ_a , МПа	41,0	44,2	39,5	38,3	39,4	41,8	40,0	35,5	16,9	17,1	16,6
2	Теплостійкість, К	362	369	360	357	357	364	363	350	346	347	344
3	Початкова температура втрати маси, T_0 , К	609	609	600	600	600	602	602	591	591	592	590

Патент на корисну модель України №и 2024 05766 «Спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації» подано до Українського національного офісу інтелектуальної власності та інновацій

(УКРНОІВІ) 05.12.2024. При цьому слід зазначити, що дана завка перебуває на реєстрації первинних документів, попередній експертизі та введення відомостей до бази даних (05.06.2025)
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1831959/>.

4.5 Склад, технологія формування та впровадження епоксикомпозитних покриттів

На основі комплексного аналізу результатів експериментальних досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної стійкості, створено нове наномодифіковане антикорозійне епоксикомпозитне покриття (ЕКП-3) із поліпшеними характеристиками.

Призначення – підвищення експлуатаційної надійності та ремонтної придатності поверхонь обладнання засобів навігації (антени, ехолоти, радары, компаси), що працюють в умовах впливу морського середовища та змінних температур (рис. 4.13).

На світлині 4.13 наведено широко розповсюджені традиційні елементи фундаментної тумби (біле покриття), де розташовані елементи навігаційного обладнання судна (радар, GPS-антени та ін.).

Нанесене жовто-чорне покриття призначене для візуальної ідентифікації небезпечного об'єкта. Так як елементи навігаційного обладнання є джерелом електромагнітного випромінювання (радар, супутникова антена, VHF/UHF-передавач), жовто-чорне маркування виконує сигнальну роль, попереджаючи про небезпеку перебування поблизу працюючого пристрою.

Позаяк розроблені нові епоксикомпозитні покриття забезпечують поліпшені показники корозійної стійкості і термостійкості, вони можуть бути використані не лише у якості антикорозійного захисту поверхонь фундаментних тумб, а й у якості покриттів призначених для візуальної ідентифікації небезпечних об'єктів за умови використання пігментів відповідного забарвлення.

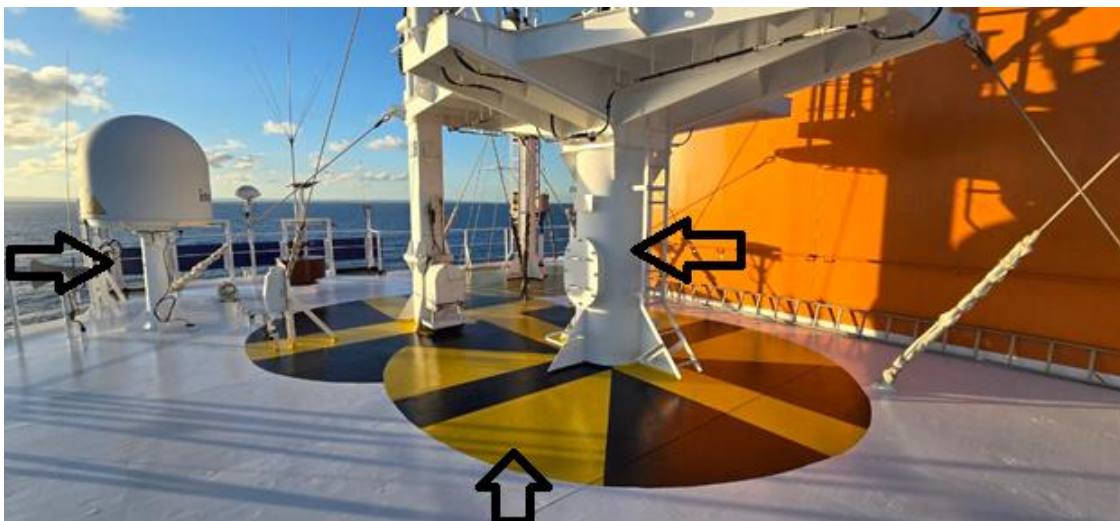


Рис. 4.13. Загальновідоме навігаційне обладнання суден з нанесеними покриттями (стрілками показано: елементи фундаментних тумб для кріплення елементів навігаційного обладнання; поверхня для візуальної ідентифікації небезпечних об'єктів, що є джерелом електромагнітного випромінювання)

Склад захисного покриття:

Епоксидний олігомер ЕД-20	100
Отверджувач поліетиленполіамін	10-12
Біоцидний наповнювач	
триметоприм	10,0
Нанодисперсна фулерено-сажова суміш	0,050

Запропонований матеріал може ефективно застосовуватись:

- у вигляді одношарового захисного покриття, наповненого триметопримом (відповідно до патенту України на корисну модель № 160686 від 01.10.2025). Доцільно використовувати при виконанні ремонтних операцій пов'язаних із видаленням часткових дефектів у вигляді слідів корозії, тріщин важкодоступних зон суднових конструкцій з використанням ручного інструменту (пензлик);

- у вигляді одношарового захисного покриття, наповненого триметопримом і нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю (відповідно

до акту впровадження, додаток А). Доцільно використовувати при нанесенні захисного покриття пульверизаційним методом ділянок значної площі;

- у вигляді конструкційного клею з підвищеною адгезійною і механічною міцністю (полімерний матеріал, що містить 0,025...0,050 мас.ч. нанодисперсної фулерено-сажової суміші).

Епоксидне покриття формують і наносять на поверхню засобів навігації за технологією представленою на рис. 4.14.

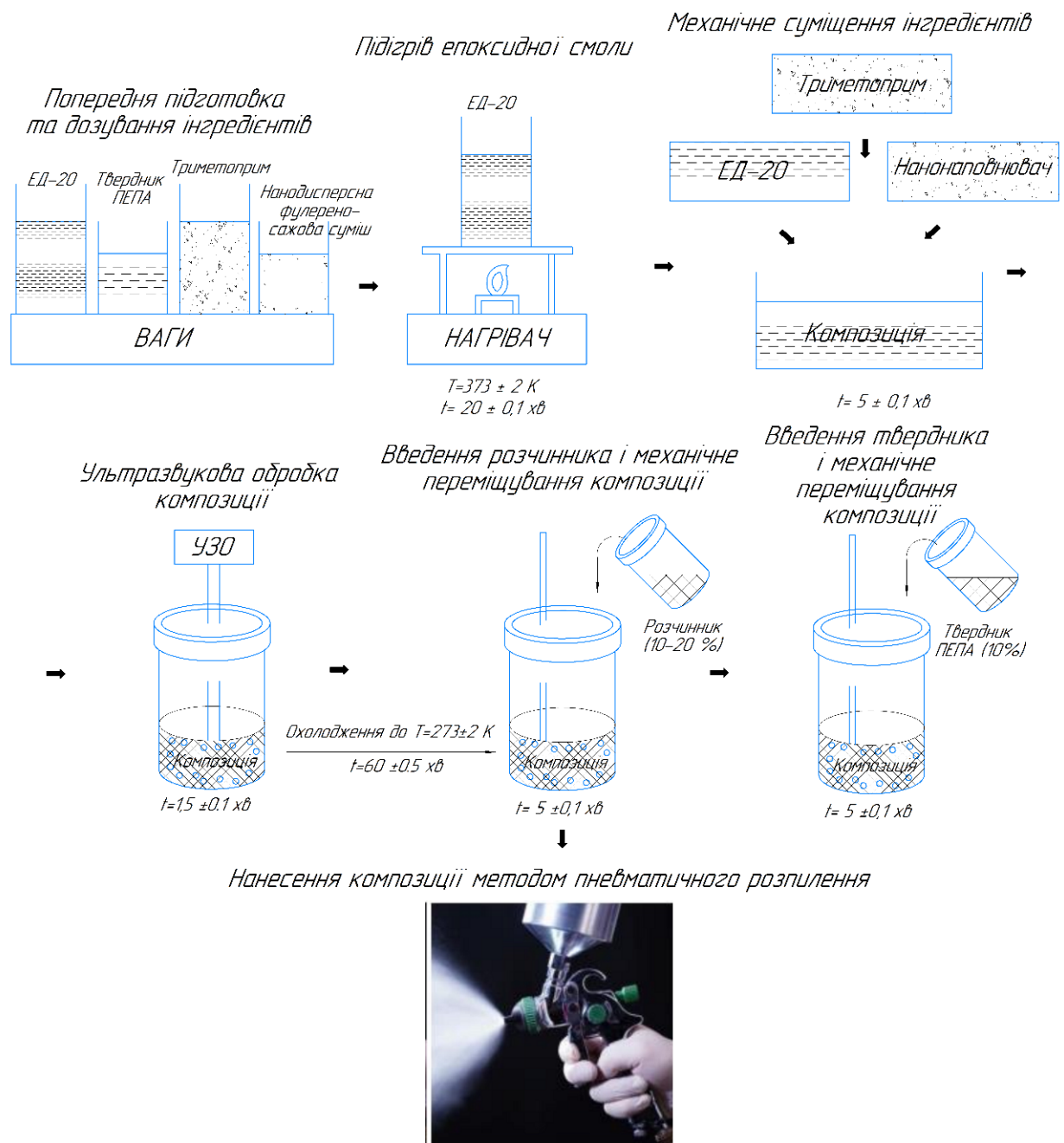


Рис. 4.14. Технологія формування розроблених епоксидних покриттів

Технологія формування розроблених епоксидних покриттів:

- підготовка поверхні, що полягає у видаленні різних забруднень, окалини, іржі механічними методами;
- знежирення поверхні засобів навігації для підвищення адгезійної міцності;
- формування покриття (термічна обробка незалежно наповнювача і епоксидного олігомера ЕД-20; зважування інгредієнтів; механічне суміщення інгредієнтів; ультразвукова обробка композиції (зв'язувач + біоцидний наповнювач+нанонаповнювач) впродовж 1,5 хв; охолодження композиції до кімнатної температури $T = 297$ К; введення розчинника; введення амінного отверджувача ПЕПА та подальше механічне або гідродинамічне суміщення композиції впродовж $t = 1-5$ хв);
- нанесення епоксидного покриття на обладнання засобів навігації, методом пневматичного розпилення.

Товщина шару покриття 200...250 мкм (наносять методом пульверизаційного розпилення впродовж 3-4 повторних операцій). Час полімеризації – 70...80 год, використання – після процесу повної полімеризації, тобто після 80 год. За можливості – використання термооброблення (температура – 393 К, впродовж 2 год, і нормалізація впродовж 15-20 год), використання можливе після 30 год.

Техніко-економічна характеристика розроблених і відомих епоксикомпозитних покриттів свідчить про високі експлуатаційні характеристики і доцільність їх використання (табл. 4.17).

Дослідно-промислову перевірку полімерних покриттів, технологію формування та нанесення проведено на балкерному судні m/v “Berge Boroad Peak” (Додаток А). Впровадження розробленого захисного покриття дозволяє: підвищити адгезійні властивості захисних покриттів у 1,5...2,0 рази, антикорозійні властивості устаткування у 1,5...1,8 рази.

Матеріали впроваджено в навчальному процесі Херсонської державної морської академії (Додаток Б) для аспірантів спеціальності 275 Транспортні

технології II року денної форми навчання, при викладанні дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів». Технологію формування дисперсно-наповнених полімерних покриттів, призначених для відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням поверхонь навігаційного комплексу використано при підготовці лекційного і практичного курсів.

Таблиця 4.17

Техніко-економічна характеристика розроблених і відомих
епоксикомпозитних покриттів

Показник	ЕКП-1	ЕКП-2	ЕКП-3
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	41,0...42,0	25,5...30,0	24,0...27,0
Залишкові напруження, σ_z , МПа	1,0...1,4	2,0...2,5	2,5...3,0
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	3,5...3,7	2,2...2,4	2,2...2,4
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	17,2...17,5	10,5...12,5	10,5...12,5
Термостійкість (початкова температура екзоефекту / максимальне значення температури піку екзоефекту становить), К	518/568	473/533	493/553
Корозійна тривкість, у середовищі морської води (35‰, Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻) ρ , Ом/м ²	0,29...0,30	0,23...0,29	0,24...0,29
Час повної полімеризації, τ , год	70...80	100...120	24...48
Вартість, у.о./кг	12,0...15,0	20,0...25,0	22,0...26,0

Примітка. ЕКП-1 – розроблене епоксикомпозитне покриття (Епоксидна смола ЕД-20 (100 мас.ч.) + твердник ПЕПА (10 мас.ч.) + триметоприм (10,0 мас.ч.) + нанодисперсна фулерено-сажова суміш (0,050 мас.ч.));

- ЕКП-2 – НЕМРЕЛ (Данія), однокомпонентне епоксидне покриття, стійке до атмосферного впливу, корозійних хімікатів. Призначене для

антикорозійного захисту металевих конструкцій, зокрема палуб, надбудов та елементів навігаційного обладнання суден.

- ЕКП-3 – HEMPALIN ENAMEL (Данія), алкідна емаль, що утворює атмосферостійке покриття з хорошим глянцем, еластичністю та стійкістю до морської води, мінеральних олій та інших аліфатичних вуглеводнів.

Таким чином можна констатувати, що використання розроблених епоксикомпозитних покриттів дозволяють зменшити ризик функціонального виходу з ладу електронних систем навігації внаслідок корозійного пошкодження корпусів антен, кріплень та інших елементів, подовжуючи міжремонтні інтервали та знижуючи експлуатаційні витрати судновласників.

4.6 Висновки.

4.6.1. Постановка активного експерименту з використанням ортогонального плану 2-го ступеня 3^2 дозволила одержати результати, за допомогою яких були створені математичні моделі, що описують залежність адгезійної міцності і ударної в'язкості полімерних матеріалів від вмісту наповнювачів різної дисперсності і фізико-хімічної природи. Доведено, використання розробленого епоксикомпозитного покриття, що містить у своєму складі епоксидну смолу ЕД-20 (100 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), триметоприм (10,0 мас.ч.), нанодисперсну фулерено-сажову суміш (0,050 мас.ч.) забезпечує підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей (порівняно з ненаповненою матрицею) в 1,7...2,4 рази. Це пов'язано з зміною структури полімеру, що обумовлено фізико-хімічною взаємодією інгредієнтів та механічного ущільнення. Таким чином, можна констатувати про доцільність використання розроблених матеріалів при формуванні функціональних покриттів для захисту від зовнішніх факторів судових засобів навігації.

4.6.2. На основі проведених термічних досліджень (ДТА- і ТГА-аналіз) розроблених епоксикомпозитних покриттів призначених для захисту навігаційного обладнання суден встановлено, що введення в епоксидний

олігомер ЕД- 20 триметоприму за вмісту 10 мас.ч. і нанодисперсної фулерено-сажової суміші – 0,050 мас.ч., приводить до зростання термостійкості покриттів, зокрема підвищення початкової температури термодеструкції на 47...55 К порівняно з ненаповненим епоксидним зв'язувачем. Механізм підвищення теплофізичних характеристик пояснюється сукупністю хімічної взаємодії (доотвердження аміногрупами триметоприму), фізичної адсорбції (π - π -взаємодії між ароматичними фрагментами ТМП і поверхнею НФСС), а також бар'єрного ефекту наночастинок, які перешкоджають проникненню кисню та рівномірно розсіюють теплову енергію.

4.6.3. На основі математичного розрахунку енергії активації доведено, що максимальним значенням надлишку теплової енергії, необхідної для руйнування хімічних зв'язків в умовах впливу змінної температури характеризуються епоксикомпозитні покриття, наповнені триметопримом (10 мас.ч.) і нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю (0,050 мас.ч.). Розраховане значення енергії активації, що становить $E_a = 175$ кДж/моль є уточнюючим критерієм оцінки довговічності захисного епоксикомпозитного покриття за умов тривалої експлуатації у середовищах з підвищеним тепловим навантаженням.

4.6.4. Запропоновано модель, яка розкриває уявлення про вплив інгредієнтів (триметоприму і нанодисперсної фулерено-сажової суміші) на перебіг процесу термічної деструкції розробленого полімеру. Вона базується на отриманих комплексних результатах дослідження та узагальнює процеси, що відбуваються при нагріванні розробеного матеріалу, зокрема: нанодисперсна фулерено-сажова суміш утворює бар'єрну мережу, що ефективно гальмує дифузію кисню до полімерної матриці, уповільнюючи термоокислювальні процеси. Тоді, як триметоприм бере участь як у фізичній (π - π -взаємодії з нанофазою), так і в хімічній (реакції з епоксидними групами) модифікації полімеру, що забезпечує додаткове зшивання та зменшення рухливості сегментів та макроланцюгів полімеру. Синергічна дія функціональних наповнювачів сприяє формуванню стабільної полімерної

сітки з покращеними характеристиками термостійкості, що підтверджує доцільність застосування розроблених покриттів для захисту навігаційного обладнання суден, особливо в умовах тропічного клімату та підвищеного теплового навантаження.

4.6.5. На основі комплексних досліджень доведено ефективність модифікації епоксидної матриці ЕД-20 двокомпонентною системою наповнювачів: триметопримом та нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю – для суттєвого підвищення корозійної стійкості захисних епоксикомпозитних покриттів. Встановлено, що введення активного триметоприму (10 мас.ч.) в епоксидний олігомер ЕД- 20 забезпечує додаткове зшивання полімерної сітки за рахунок утворення ковалентних зв'язків з епоксидними групами, в результаті чого зменшується пористість, дифузійна проникність розроблених епоксикомпозитних покриттів. У свою чергу, наночастинки фулерено-сажової суміші (0,050 мас.ч.) реалізують ефект «лабіринтового бар'єру» та ущільнюють структуру, знижуючи міграцію агресивних іонів до металевої основи. Запропонований підхід до модифікації епоксидного зв'язувача дозволяє створити ефективні антикорозійні покриття для тривалої експлуатації у агресивних середовищах та можливість їх впровадження у суднобудуванні та інших галузях промисловості (енергетика, хімічна та ін.), де критичним є захист металоконструкцій від дії агресивних середовищ.

4.6.6. Ефективність використання антикорозійного епоксикомпозитного покриття підтверджено актами впровадження (на балкерному судні m/v “Berge Boroad Peak” і у навчальному процесі Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності 275 Транспортні технології). Це засвідчує апробацію результатів дисертаційного дослідження, на основі яких встановлено підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик поверхонь навігаційного комплексу суден, що дає можливість відмовитись від дороговартісних відомих фірм виробників.

4.6.7. Запропоновано модель, яка розкриває уявлення про механізм підвищення корозійної стійкості епоксикомпозитного покриття, модифікованого триметопримом і нанодисперсною фулерено-сажовою сумішшю. Модель базується на комплексному аналізі експериментальних результатів і узагальнює основні структурно-хімічні процеси, що відбуваються під час дії агресивних середовищ, зокрема:

- хімічне зшивання полімерної матриці внаслідок взаємодії первинних аміногруп триметоприму з епоксидним олігомером ЕД-20, що забезпечує формування додаткових ковалентних зв'язків і зменшення дифузійної проникності покриття;
- наномодифікація, пов'язана з утворенням лабіринтової структури в об'ємі епоксидної сітки за рахунок введення нанодисперсної фулерено-сажової суміші, що гальмує перенесення іонів і молекул агресивного середовища;
- гідрофобізація структури полімеру через зниження вмісту гідрофільних груп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), зумовлена синергічною дією наповнювачів, включно з π - π -взаємодією між триметопримом і графітоподібною поверхнею частинок НФСС.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну задачу у галузі транспортних технологій і механічної інженерії, що полягає у підвищенні надійності поверхонь навігаційного обладнання суден шляхом застосування модифікованих антикорозійних епоксикомпозитних покриттів. Науково-технічна задача реалізована в результаті науково обґрунтованого вибору та дослідження впливу функціонально активних інгредієнтів на процеси формування структури епоксидних покриттів, а також у встановленні механізмів підвищення їх характеристик, що дозволяє збільшити міжремонтний період їх експлуатації. Результати дослідження мають практичне значення для підвищення надійності навігаційного обладнання в умовах впливу агресивного морського середовища, і можуть бути використані в системах технічного обслуговування та ремонту суден.

Окрім того отримано наукові результати:

1. Доведено, що введення нанодисперсної фулерено-сажової суміші у епоксидну матрицю за вмісту 0,025...0,050 мас.ч. дозволяє спрямовано регулювати фізико-механічні та теплофізичні властивості захисних покриттів. Встановлено підвищення властивостей розробленого нанокompозиту, порівняно з епоксидною матрицею, зокрема: збільшення адгезійної міцності при відриві у 1,3...1,5 рази, ударної в'язкості у 2,0...2,1 рази, зменшення залишкових напружень у 1,4...1,5 рази, зростання температури склування 1,1 рази та зміщення початку термічної деструкції на 20...25 K в область підвищених температур. Такі матеріали здатні ефективно працювати при температурах до 555 K, зберігаючи структурну стабільність і довговічність в умовах агресивного морського середовища, що обґрунтовує їх застосування для захисту та ремонту деталей транспортної техніки та навігаційного обладнання суден.

2. Вперше встановлено, що введення у епоксидний олігомер ЕД-20 нанодисперсної фулерено-сажової суміші за вмісту 0,025...0,050 мас.ч.

забезпечує зменшення термічного коефіцієнта лінійного розширення (відносно епоксидної матриці) у 1,2...1,8 рази, підвищення температури склування та термостабільності матеріалу у 1,0...1,2 рази, за рахунок міжфазової взаємодії та зменшення гнучкості макромолекулярних ланцюгів. Такий підхід забезпечує зниження внутрішніх напружень, гальмування процесів термічної деструкції і зменшення усадки до $\delta \leq 1\%$, що є важливим критерієм для створення температуростійких епоксидних покриттів, призначених для захисту поверхонь водного транспорту. Результати дослідження структури наномодифікованих композитів, отримані методом електронної мікроскопії, відповідають моделі в'язкого руйнування, для якого характерним є збільшення часу релаксації та витрати додаткової енергії на деформацію і перегрупування макромолекул полімеру. Це сприяє зменшенню крихкості, підвищенню пластичності та покращенню здатності матеріалу протидіяти поширенню тріщин у покриттях, призначених для навігаційного обладнання суден.

3. Експериментально доведено, що триметоприм $C_{14}H_{18}N_4O_3$ бере участь у хімічній взаємодії з епоксидною матрицею, зокрема через аміногрупи ($-NH_2$), що ініціюють доотвердження просторової сітки полімеру. Підтвердження висунутої гіпотези доведено зменшенням інтенсивності піку при хвильовому числі $\nu = 916\text{ cm}^{-1}$, що відповідає епоксидним групам C-O-C у ІЧ-спектрах та зсувом аморфного гало у рентгенограмі, що свідчить про зміни міжмолекулярних відстаней у полімерній структурі, тим самим забезпечуючи поліпшення механічної міцності полімерних покриттів призначених для захисту поверхонь засобів навігації. Зокрема, при введенні оптимального вмісту триметоприму (10 мас.ч.), спостерігали підвищення комплексу властивостей: модуль пружності при згинанні зростає з $E = 2,90\text{ ГПа}$ до $E = 3,67\text{ ГПа}$; ударна в'язкість зростає з $W = 7,0\text{ кДж/м}^2$ до $W = 12,8\text{ кДж/м}^2$; межа міцності при згинанні зростає з $\sigma_b = 48,0\text{ МПа}$ до $\sigma_b = 87,7\text{ МПа}$.

4. Для визначення робочого температурного діапазону експлуатації захисних покриттів призначених для поверхонь навігаційного комплексу

суден було поєднано ДТА-аналіз і ІЧ-спектроскопію. На основі комплексних досліджень структурних процесів, які відбуваються при зростанні температури, встановлено, що температура експлуатації розроблених епоксикомпозитних покриттів не повинна перевищувати 555 К – для захисних покриттів наповнених нанодисперсною фулерено сажовою сумішшю і 550 К – для захисних покриттів наповнених біоцидним триметопримом. При перевищенні температури 488 К відбувається руйнування значної кількості зв'язків і груп полімеру, зокрема: CH_2 -, $-\text{NH}$ -, $-\text{CH}$ -, $\text{C}-\text{C}$ -, CH_2-NH_2 , $\text{CH}-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $-\text{C}-\text{H}$ -, $-\text{OH}$ - та ін. Тому, експлуатація розроблених матеріалів за вказаних умов є обмеженою.

5. На основі розробленої математичної моделі і її графічного відображення у вигляді контурів поверхні відгуку, спроектованих на площину у вигляді сукупності ліній (які відповідають параметрам оптимізації), встановлено, що адгезійна міцність збільшуються з підвищенням вмісту триметоприму до 7,0 мас.ч. Стосовно нанодисперсної фулерено-сажової суміші, то тут концентраційні криві проходять через максимум при вмісті добавки 0,040...0,050 мас.ч. Тоді, як ударна міцність підвищується з підвищенням вмісту триметоприму у діапазоні від 8,0 мас.ч. до 15,0 мас.ч., і 0,035...0,065 мас.ч. фулерено-сажової суміші відповідно. Однак, максимальні значення вихідних параметрів ($\sigma_a = 42,0$ МПа, $W = 17,2$ кДж/м²) спостерігали при введенні інгредієнтів за наступного вмісту: триметоприм ($d = 5...10$ мкм) – 5...10 мас.ч., нанодисперсна фулерено-сажова суміш ($d = 20...30$ нм) – 0,050 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ED- 20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА.

6. Обґрунтовано метод підвищення надійності навігаційного комплексу судна шляхом застосування захисних епоксидних покриттів, модифікованих бідисперсною добавкою у вигляді триметоприму та нанодисперсної фулерено-сажової суміші. У результаті комплексних досліджень доведено, що оптимізація складу епоксидного покриття забезпечує суттєве покращення корозійної тривкості за рахунок синергії хімічного зшивання, наномодифікації

та структурної гідрофобізації. Експериментально доведено, що у трьох агресивних середовищах – кислотному (10% H_2SO_4), ацетоні ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), сольовому розчині (35%, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) – розроблені покриття забезпечують суттєво вищі значення питомого електричного опору (в межах $\rho = 0,25 \dots 0,29 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$) та нижчі значення питомої ємності (в межах $\epsilon = 16 \dots 27 \text{ пФ/м}^2$), порівняно з епоксидною матрицею і відомими покриттями фірм NEMPEL і NEMPALIN. Це що свідчить про ефективне формування стабільної, нанозміцненої та гідрофобізованої полімерної структури. Суттєвий бар'єрний захист створює зразок ЕКП-3 (100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 + 10 мас.ч. триметоприму + 0,050 мас.ч. фулерено-сажової суміші ЕД-20 + 10 мас.ч. твердника ПЕПА), який забезпечив максимальні захисні характеристики в усіх досліджених середовищах, демонструючи мінімальні зміни значень питомого опору і питомої ємності впродовж 30 діб експозиції. Розроблені епоксикомпозитні покриття використано для захисту металоконструкцій засобів навігації суден, що працюють в умовах тривалої дії агресивних середовищ.

7. Розроблені модифіковані епоксидні покриття, технологія їх формування і нанесення впроваджено на балкерному судні m/v «Berge Boroad Peak» (антикорозійний захист поверхонь обладнання навігаційного комплексу), що дозволило підвищити адгезійні властивості захисних покриттів у 1,5...2,0 рази; антикорозійні властивості устаткування у 1,5...1,8 рази. Також результати дисертаційного дослідження впроваджено в навчальному процесі Херсонської державної морської академії для аспірантів спеціальності 275 Транспортні технології, при викладанні дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів», що дозволило отримати необхідні знання, вміння і навички з технології формування полімерних матеріалів, призначених для відновлення поверхонь засобів навігації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Prabowo A.R., Tuswan T., Ridwan R.: Advanced Development of Sensors' Roles in Maritime-Based Industry and Research: From Field Monitoring to High-Risk Phenomenon Measurement. *Appl. Sci.* 11 (9), 3954 (2021).
2. Fukuda G., Hatta D., Guo X., Kubo N.: Performance evaluation of IMU and DVL integration in marine navigation. *Sensors* 2021. 21, 1056 (2021).
2. Wang L., Li Y., Wan Z., Yang Z., Wang T., Guan K., Fu L.: Use of AIS data for performance evaluation of ship traffic with speed control. *Ocean Eng.* 204, 107259 (2020).
3. Zhang Y., Li Q.Z., Zang F.N.: Ship detection for visual maritime surveillance from non-stationary platforms. *Ocean Eng.* 141, 53–63 (2017).
4. Liao M.S., Tang J., Wang T., Balz T., Zhang L.: Landslide monitoring with high-resolution SAR data in the Three Gorges region. *Sci. China Earth Sci.* 55, 590–601 (2012).
5. Liu L., Gao Y., Wang F., Liu X.: Real-Time Optronic Beamformer on Receive in Phased Array Radar. *IEEE. Geosci. Remote Sens. Lett.* 16, 387–391 (2018).
6. Zou L., Zhang H., Wang C., Wu F., Gu F.: Mw-acgan: Generating multiscale high-resolution SAR images for ship detection. *Sensors.* 20, 6673 (2020).
7. Feng M., Shaw S.-L., Peng G., Fang Z.: Time efficiency assessment of ship movements in maritime ports: A case study of two ports based on AIS data. *J. Transp. Geogr.* 86 (2020).
8. Mei B., Sun L., Shi G.: Full-Scale Maneuvering Trials Correction and Motion Modelling Based on Actual Sea and Weather Conditions. *Sensors* 2020. 20, 3963 (2020).
9. Khan L., Pan K., Yu S.: Application of organic coatings in marine anti-corrosion protection. *The main points in science, technology and technology.* 58, 131-141 (2023).

10. Tan L.: Electrochemical corrosion and protection of metals. China Strategic Emerging Industry. 10 (24), 0149–0149 (2019).
11. Zhang J., Jia S., Wang X., et al.: Corrosion and protection in the marine environment. New Technology and New Products in China. (15), 80–82. (2022).
12. Zhao H., Zhao W., Zhang X.: An analysis of electrochemical corrosion and corrosion protection of metals. Fujian Chemical Industry. 10, 135–136 (2013).
13. Акимов Г.В.: Основы учения о коррозии и защите металлов. (1946).
14. Liu P., Zhang Q.H., Watanabe Y. et al.: A critical review of the recent advances in inclusion-triggered localized corrosion in steel. npj Mater Degrad 6, 81 (2022).
15. Xia D., Deng C., Chen Z., Li T., Hu W.: Modeling Localized Corrosion Propagation of Metallic Materials by Peridynamics: Progresses and Challenges. Acta Metall Sin. 58(9), 1093–1107 (2022).
16. Сахненко М.Д., Ведей М.В., Ярошок Т.П.: Основы теорії корозії та захисту металів. (2005).
17. Авдєєнко А.П., Поляков О.С., Холмова Ю.П.: Корозія та захист металів. (2008).
18. Guedes S.C., Garbatov Y., Zayed A.: Influence of environmental factors on the corrosion of steel plates in the conditions of marine immersion. Corrosion Engineering, Science and Technology. 46(4), 524–541 (2011).
19. Melchers R.E.: Modeling of Marine Immersion Corrosion for Mild and Low-Alloy Steels-Part 1: Phenomenological Model. CORROSION. 59(4), 319–334 (2003).
20. Wang Y., Zhang Y., Huang C., et al.: Research progress and application status of waterborne anticorrosive coatings. Development and Application of Materials. 36 (06), 91 – 96 (2021).
21. Pytskii I.S., Buryak A.K.: Comparison of thermodynamic characteristics of desorption and ionization of silver halides from stainless steel and aluminum-based surfaces according to mass-spectrometry data. Prot Met Phys Chem Surf. 50, 121–125 (2014).

22. Feliu S., Morcillo A., Feliu S. Jr.: The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters - 1. *Corros. Sci.* 34, 403–422 (1993).
23. Пыцкий И.С., Миненкова И.В., Кузнецова Е.С., Залавутдинов Р.Х., Улеанов А.В., Буряк А.К.: Поверхностная химия конструкционных материалов, подверженных коррозии. *Теоретическая и прикладная химия.* 92 (8), 1227–1237 (2020).
24. Xing P., Lu L., Li X.: Study on the corrosion behavior of high-strength steel E690 for marine use with oxygen concentration difference. *Chinese Journal of Materials Research.* 30 (4), 241–247 (2016).
25. Wang J., Su M.: Research progress of high-performance anti-corrosion coatings for ships. *Coatings Technology & Abstracts.* 38 (07), 37–48 (2017).
26. Morcillo M., Chico B., Mariaca L., Otero E.: Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science.* 42 (1), 91–104 (2000).
27. ISO 9223. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification. ISO.Geneva. (1992).
28. Wiener M.S., Salas B.V., Quintero-Núñez M., Zlatev R.: Influence of H₂S on corrosion in polluted waters: a review. *Corrosion Engineering, Science and Technology.* 41(3), 221–227 (2006).
29. Alcántara J.: Marine atmospheric corrosion of carbon steel: a review. *Materials.* 10, 406 (2017).
30. Cao Y.: Marine water pipe system corrosion and protection. *Marine Equipment/Materials & Marketing.* 1, 48–49 (2020).
31. Selim M.S., El-Safty S., Shenashen M., Higazy S., Elmarakbi A.: Progress in biomimetic leverages for marine antifouling by nanocomposite coatings. *Journal of Materials Chemistry B.* (2020).
32. Yang W.J., Neoh K-G., Kang E-T. et al.: Rittschof, *Prog. Polym. Sci.* 39, 1017–1042 (2014).
33. Krishnan S., Weinman C. J., Ober C. K., Mater J.: *Chem.* 18, 3405–3413. (2008).

34. Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Elenien O.M. A., EL-Saeed A.M., Fatthallah N.A.: Smart photo-induced silicone/TiO₂ nanocomposites with dominant exposed surfaces for self-cleaning foul-release coatings of ship hulls. *Materials & Design*. 101, 218–225 (2016).
35. Marlène L., André M., Christine B.: Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings *Chemical Reviews*. 112 (8), 4347–4390 (2012).
36. Vystavna Y., Frkova Z., Celle-Jeanton H., Diadin D., Huneau F., Steinmann M., Crini N., Loup C.: Priority substances and emerging pollutants in urban rivers in Ukraine: Occurrence, fluxes and loading to transboundary European Union watersheds. *Sci. Total Environ*. 637–638, 1358–1362 (2018).
37. Selim M.S., El-Safty S.A., Shenashen M.A.: Superhydrophobic foul resistant and self-cleaning polymer coating. *Superhydrophobic Polymer Coatings*. 181–203 (2019).
38. Diego Meseguer Yebra, Søren Kiil, Kim Dam-Johansen: Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*. 50 (2), 75–104 (2004).
39. Mohamed S.S., Ahmed M.A., Shima A.H., Mohamed A.S., Ahmed E., Mitsuhiro E., Sherif A. El-Safty.: Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls. *Chemical Engineering Science*. 291 (5) (2024).
40. Gittens J.E., Smith T.J., Suleiman R., Akid R.: Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment, *Biotechnol. Adv.* 31, 1738–1753 (2013).
41. Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabbry J.M., Mazzella S.A., Rutledge G.C., Mckinley G.H., Cohen R.E.: Designing superoleophobic surfaces. *Science*. 318, 1618–1622 (2007).
42. 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).

43. Соценко В.В., Шаранов В.Д., Сапронова А.В., Браїло М.В.: Підвищення надійності роботи засобів навігації водного транспорту. «Проблеми сталого розвитку морської галузі»: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції (2023).

44. Dagdag O., Hsissou R., Harfi A.El, Berisha A., Safi Z., Verma C., Ebenso E.E., Touhami M.Ebn, Gouri M. El.: Fabrication of polymer based epoxy resin as effective anti-corrosive coating for steel: Computational modeling reinforced experimental studies. *Surfaces and Interfaces*. 100454 (2020).

45. Li Jiafeng, Zhang Weiqiang, Fang Jianjun: Development of high solid content epoxy coating for maintenance in splash zone. *Paint & Coatings Industry*. 50 (04), 58–64 (2020).

46. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., Воробйов П.О., Яцюк В.М.: Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. 1(24), 118–128 (2021).

47. Qin Z., Su Y., Bai Y., Lu H., Peng T., Zhong H., Chen T., Du X.: Improving the Corrosion Resistance of Zn-Rich Epoxy Coating with Three-Dimensional Porous Graphene. *Polymers*. 15(21):4302 (2023).

48. Fu A. Q., Cheng Y.F.: Characterization of the permeability of a high performance composite coating to cathodic protection and its implications on pipeline integrity. *Progress in Organic Coatings*. 72(3), 423–428 (2011).

49. Xavier J.R.: Investigation on the effect of nano-ceria on the epoxy coatings for corrosion protection of mild steel in natural seawater. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 65(1), 38–45 (2018).

50. Fan W., Wang H., Wang C., Liu Z., Zhu Y., Li K.: Epoxy coating capable of providing multi-component passive film for long-term anti-corrosion of steel. *Applied Surface Science*. 521, 146417 (2020).

51. Taheri N., Ramezanzadeh B., Mahdavian M.: Application of layer-by-layer assembled graphene oxide nanosheets/polyaniline/zinc cations for construction of an effective epoxy coating anti-corrosion system, *J. Alloy. Compd.* (2019).

52. Sathiyarayanan S., Azim S., Venkatachari G.: A new corrosion protection coating with polyaniline–TiO₂ composite for steel, *Electrochim. Acta*, 52, 2068–2074 (2007).

53. Samui A., Patankar A., Rangarajan J.: Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention. *Prog. Org. Coat.* 47, 1–7 (2003).

54. Wang J., Torardi C., Duch M.: Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings: I. Ionic permeability of polyaniline, cationic, and bipolar films, *Synth. Met.* 157, 846–850 (2007).

55. Сапронов О.О., Шаранов В.Д.: Підвищення надійності роботи засобів навігації для ефективної експлуатації рухом водного транспорту, *Науковомні технології*. 4 (64), 509–520 (2024).

56. Sapronov O., Demchenko V., Sharanov V., Sapronova A.: Improvement of the characteristics of protective coatings intended for the protection of surfaces of aids navigation water transport, *Transport Development*. 1(24), 100–113 (2025).

57. Сапронов О.О., Букетов А.В., Лещенко О.В., Сапронова А.В.: Нановуглецевовмісні епоксикомпозити для збільшення ресурсу роботи деталей водного транспорту: монографія. Херсон : ХДМА. 132 (2022).

58. Сапронов О.О., Букетов А.В., Клевцов К.М., Сапронова А.В., Соценко В.В., Редько О.І.: Антикоровійний захист засобів річкового і морського транспорту полімеркомпозитними покриттями: монографія. Херсон : ХДМА. 130 (2024).

59. Sapronov O., Buketov A., Sapronova L., Vorobiov P.: Development of epoxy composites resistant to impact loads. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph / edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko*. Lviv: Lviv Polytechnic National University. 41–47 (2022).

60. Broido A.: A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data, *J. Polym. Sci.- Part A*. 7, 1761–1773 (1969).
61. Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Arlamova N.T.: Investigation of the thermal destruction process of aromatic polyamides and organic plastics based on them, *J. Charact. Dev. Nov. Mater.* 7, 171 (2015).
62. Yakushchenko S.V., Brailo M.V., Buketov A.V., Sapronov O.O., Popovych V., Dulebova L.: Investigation of the properties and structure of epoxy–polyester composites with two-component bidispersed filler, *Compos. Mech. Comput. Appl. Int. J.* 13, 81–95 (2022).
63. Букетов А.В., Сапронов О.О., Алексенко В.Л.: Епоксидні наноккомпозити: монографія. Херсон: ХДМА. 184 (2015).
64. Sapronov O., Buketov A., Kim B., Vorobiov P., Sapronova L.: Increasing the Service Life of Marine Transport Using Heat-Resistant Polymer Nanocomposites, *Materials*. 17, 1503 (2024).
65. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V.: X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*. 12: 235–240 (2017).
66. Buketov A., Sapronov O., Klevtsov K., Kim B. Functional Polymer Nanocomposites with Increased Anticorrosion Properties and Wear Resistance for Water Transport, *Polymers*. 15, 3449 (2023).
67. Li Y., Huang X., Zeng L., Li R., et al.: A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites, *Journal of Materials Science*. 54 (12), 1–41 (2019).
68. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., deDeus A.B.D.G., Sapronova A., Prentkovskis O.: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units, *J. Mar. Sci. Eng.* 8(7), 527 (2020).
69. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., et al.: Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings, *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 12 (87), 16–22 (2017).

70. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H., Mytnyk M.M.: Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment, *Mater. Sci.* 51 (2), 208–212 (2015).
71. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V., et al.: 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).
72. Yasniy O., Mytnyk M., Maruschak P., Mykityshyn A., Didych I.: Machine learning methods as applied to modelling thermal conductivity of epoxy-based composites with different fillers for aircraft, *Aviation*. 28(2), 64–71 (2024).
73. Dai Y.-H.: Convergence Properties of the BFGS Algorithm. *SIAM, Journal on Optimization*, 13(3), 693–701 (2002).
74. Krutikov V., Tovbis E., Stanimirović P., Kazakovtsev L., Karabašević D. Machine Learning in Quasi-Newton Methods, *Axioms*. 13(4), 240 (2024).
75. Vinoth A.S., Datta Shubhabrata : Fundamentals of Machine Learning, Management and Industrial Engineering (2021).
76. Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M. et al.: Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts, *Sensors*. 10, 684–696 (2010).
77. Chen C.S., Bulkin B. J., Pearce E. M.: New epoxy resins. III. Application of fourier transform IR to degradation and interaction studies of epoxy resins and their copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 28, 1077 (1983).
78. Mijovic J., Andjelic S.: A Study of Reaction Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy. 1. Comprehensive Analysis of a Model Epoxy/Amine System, *Macromolecules*. 28, 2787 (1995).
79. Hardis R., Jessop J.L.P., Peters F.E., Kessler M.R.: Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA, *Composites Part A*. 49, 100–108 (2013).

80. 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).
81. Arshad M.A., Maaroufi A., Benavente R., Pereña J.M., Pinto G.: Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions, *Polymer Composites*. 34(12), 2049–2060 (2013).
82. Azeem Arshad M., Maaroufi A., Benavente R., Pinto G.: Kinetics of the Thermal Decomposition Mechanisms of Conducting and Non-conducting epoxy, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (5), 1342–1354 (2014).
83. Friedman H.L.: Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic, *Journal of Polymer Science*. 6 (1), 183–185 (1964).
84. Sun X., Li Z., Das O., Hedenqvist M.S.: Superior flame retardancy and smoke suppression of epoxy resins with zinc ferrite@polyphosphazene nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 167, 107417 (2023).
85. Yu B., Shi Y., Yuan B., Qiu S., Xing W., Hu W., Song L., Lo S., Hu Y.: Enhanced thermal and flame retardant properties of flame-retardant-wrapped graphene/epoxy resin nanocomposites, *J. Mater. Chem. A*. 5, 8034–8044 (2015).
86. Brnardic I., Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M.: Thermal degradation kinetics of epoxy/organically modified montmorillonite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 107, 1932–1938 (2008).
87. Sapronov O.O., Buketov A.V., Zinchenko D.O., Yatsyuk V.M.: Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature, *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal*. 8(1), 47–65 (2017).
88. Ozaki, M., ISO 9223. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification. ISO. Geneva. (1992).
89. International maritime organization IMO. RESOLUTION A.744(18).
90. SOLAS (Safety of Life at Sea) Consolidated Edition, (2020).
91. RESOLUTION MSC.215(82).

92. Rules and Regulations for the Classification of Ships.
93. Masiuchok O., Iurzhenko M., Kolisnyk R., Mamunya Ye., Godzierz M., Demchenko V., Yermolenko D., Shadrin A.: Polylactide/Carbon Black Segregated Composites for 3D Printing of Conductive Products, *Polymers*. 14, 4022 (2022).
94. Demchenko V.L., Kobylinskyi S.M., Riabov S.V., Shtompel V.I., Iurzhenko M.V., Rybalchenko N.P.: Novel approach to formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag^+ ions in interpolyelectrolyte-metal complexes, *Applied Nanoscience*. 10(12), 5409–5419 (2020).
95. Tomina A.-M., Yeromenko O.: The dependence of the abrasive wear resistance of ultra-high-molecular-weight polyethylene on the content of mineral fillers with needle-like structure, *Functional Materials*. 30 (3): 403–406 (2023).
96. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V.: X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*. 12, 235–240 (2017).
97. Stukhlyak P.D., Moroz K.M.: Influence of porosity in the epoxy matrix-polyvinyl alcohol-disperse filler system on the impact toughness, *Mater. Sci.*, 46(4), 455–463 (2011).
98. Dobrotvor I.G., Stukhlyak P.D., Mykytyshyn A.G., et al. Influence of Thickness and Dispersed Impurities on Residual Stresses in Epoxy Composite Coatings, *Strength Mater.* 53: 283–290 (2021).
99. Grashchenkova M.A., Tomina A.-M.V., Burya O.I., Krasnovyd S.V. Konchits A.A., Shanina B.D.: Influence of Carbon Fibres on Properties of Composites Based on Sulfaryl-BSP-7 Copolymer, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 21 (1): 139–151 (2023).
100. Сапронов О.О., Шаранов В.Д., Воробйов П.О., Сапронова А.В., Настасенко В.О., Палагній В.І.: Новітні полімерні матеріали для антикорозійного захисту поверхонь суднових вантажних та палубних механізмів. *Науковий вісник ХДМА*. 2 (25), 48-58 (2021).
101. Tian Y., Huang H., Wang W., et al.: Chapter 24. Corrosion resistant nanoscale polymerbased coatings. In *Polymer-Based Nanoscale Materials for*

Surface Coatings. Thomas S., George J.S., Eds. Elsevier: Amsterdam. The Netherlands. 547–584 (2023).

102. Aviles M.D., Saurin N., Carrion F.J., et al.: Epoxy resin coatings modified by ionic liquid. Study of abrasion resistance, *Express Polym. Lett.* 13, 303–310 (2019).

103. Barhoumi N., Ghanem A., Koudhai M., et al.: Improving the mechanical, wear and anti-corrosion performance of polyester coating on structural steel by graphite addition, *Express Polym. Lett.* 16, 476–487 (2022).

104. Li H., Zhang Q.-H., Meng X.-Z., et al.: A novel cerium organic network modified graphene oxide prepared multifunctional waterborne epoxy-based coating with excellent mechanical and passive/active anti-corrosion properties, *Chem. Eng. J.* 465, 142997 (2023).

105. Chen J., Zhao W.: Silk fibroin-Ti3C2TX hybrid nanofiller enhance corrosion protection for waterborne epoxy coatings under deep sea environment, *Chem. Eng. J.* 423, 130195 (2021).

106. Епоксидне композитне покриття з модифікованим наповнювачем: пат. 37656 Україна: МПК (2006) C09D163/00, № u200806184; заявл. 12.05.08; опубл. 10.12.08. Бюл. № 23.

107. Полімерна композиція для захисних покриттів: пат. 64319 Україна: МПК (2003) C08L63/00, C08L63/10, № u2003054724; заявл. 26.05.2003; опубл. 16.02.2004. Бюл. № 2/2004.

108. Протикорозійне епоксидне покриття: пат. 132646 Україна: МПК (2019.01) C08G59/00, C08G59/50 № u201807641; заявл. 11.03.2019; опубл. 11.03.2019. Бюл. № 5/2019.

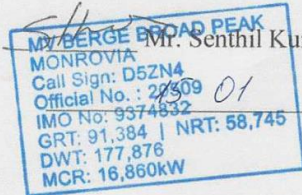
109. Корозійнотривке епоксидне покриття: пат. 127445 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00, C09D 163/00. № u201803745; заявл. 06.04.18; опубл. 25.07.18, Бюл. № 14.

110. Епоксидне зв'язуюче з поліпшеними адгезійними властивостями: пат. 128447 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № a201700480; заявл. 18.01.17; опубл. 25.09.18, Бюл. № 18.

ДОДАТКИ

Додаток А

APPROVED
Fleet Group
Senior Technical Superintendent
m/v "Berge Broad Peak"



Mr. Senthil Kumar

2025 p.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

[Signature]
А.П. Бень



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2024-2025 рр. за спільної участі з дослідниками лабораторії «Полімерні композитні матеріали у суднобудуванні» Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку складу, структури і властивостей захисних покриттів призначених для поверхонь обладнання засобів навігації водного транспорту, що працюють в умовах впливу морського середовища та змінних температур.

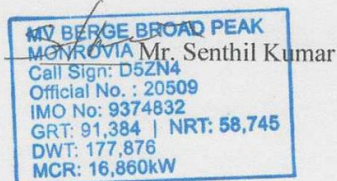
Склад захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- нанодисперсна фулерено-сажова суміш;
- біоцидний наповнювач триметоприм;

Впровадження розроблених захисних покриттів і технологічного процесу їх формування, нанесення на поверхні обладнання засобів навігації водного транспорту, які експлуатуються в умовах впливу морського середовища та змінних температур дозволяє підвищити:

- адгезійні властивості захисних покриттів у 1,5...2,0 рази;
- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5...1,8 рази.

Від m/v "Berge Broad Peak"



Mr. Senthil Kumar

Від Херсонської державної морської академії

[Signature] О.О. Сапронов
[Signature] В.Д. Шаранов
[Signature] П.О. Воробйов
[Signature] В.В. Соценко

APPROVED
Fleet Group
Senior Technical Superintendent
m/v "Berge Broad Peak"



2025

APPROVED
Prorector
for scientific-pedagogical work
Kherson State Maritime Academy



THE ACT OF IMPLEMENTATION

This act is drawn up in the fact that during 2024-2025, with the joint participation of researchers from the Laboratory "Polymer Composite Materials in Shipbuilding" of the Kherson State Maritime Academy (Kherson, Ukraine), an experimental check of the composition, structure, and properties of protective coatings intended for the surfaces of the equipment of navigation means of water transport operating under the influence of the marine environment and variable temperatures.

The composition of the protective coating:

- epoxy dian oligomer ED-20;
- hardener polyethylene polyamine (PEPA);
- nanodispersed fullerene-carbon black mixture;
- biocidal filler trimethoprim;

The introduction of the developed protective coatings and the technological process of their formation, application on the surface of the equipment of the means of navigation of water transport, which are operated under the influence of the marine environment and variable temperatures, allows to increase:

- adhesive properties of protective coatings in 1.5...2.0 times;
- increase the anti-corrosion properties of the equipment by 1.5...1.8 times.

From m/v "Berge Broad Peak"



From Kherson State Maritime Academy

O.O. Sapronov
V.D. Sharanov
P.O. Vorobiov
V.V. Sotsenko

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії



Андрій БЕНЬ

«10» грудня 2024 р.

**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ**

результатів дисертаційної роботи «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик навігаційного комплексу судна, шляхом застосування модифікованих епоксидних покриттів» у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Шаранова В.Д., отримані у дисертаційній роботі «Підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик навігаційного комплексу судна, шляхом застосування модифікованих епоксидних покриттів» впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Відновлення технічного стану транспортних засобів». Дисципліна викладається для аспірантів спеціальності 275 «Транспортні технології» на II-му році, денної форми навчання на кафедрі транспортних технологій і судноремонту Херсонської державної морської академії. Технологію формування дисперсно-наповнених полімерних матеріалів, призначених для відновлення пошкоджених корозійним руйнуванням поверхонь навігаційного комплексу використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам II-го року навчання отримати необхідні знання, вміння і навички з технології формування полімерних матеріалів, призначених для відновлення поверхонь засобів навігації суден.

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



Олександр АКИМОВ

Додаток В

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:

1. Сапронов О.О., Шаранов В.Д., Воробйов П.О., Сапронова А.В., Настасенко В.О., Палагній В. І.: Новітні полімерні матеріали для антикорозійного захисту поверхонь суднових вантажних та палубних механізмів. Науковий вісник ХДМА. 2 (25), 48-58 (2021). База даних – Google Scholar. (<https://doi.org/10.33815/2313-4763.2021.2.25.048-058>) (Внесок автора: дослідження корозійної стійкості композитних матеріалів у лабораторних умовах).

2. Сапронов О.О., Шаранов В.Д.: Підвищення надійності роботи засобів навігації для ефективної експлуатації рухом водного транспорту. Наукоємні технології. 4 (64), 509-520 (2024). База даних – Google Scholar. (DOI: <https://doi.org/10.18372/2310-5461.63.19761>) (Внесок автора: розрахунок енергії активації термічної деструкції).

3. Sapronov O., Demchenko V., Sharanov V., Sapronova A.: Improvement of the characteristics of protective coatings intended for the protection of surfaces of aids navigation water transport. Transport Development, (1(24), 100-113 (2025). База даних – Google Scholar. (DOI: <https://doi.org/10.33082/td.2025.1-24.08>) (Внесок автора: оптимізація вмісту інгредієнтів захисного покриття з використанням програмного забезпечення Statgraphics Centurion 19).

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

1. Sapronov O.O., Dyadyura K., Vorobiov P.O., Sharanov V.D., Karpash M.O, Bishchak R.T., Hrebenyk L.: Corrosion-Resistant Epoxy Coatings Filled with Nanoparticles of Vegetable Origin to Protect Water Vehicles. Journal of Nano- and Electronic Physics. 15(5), 1-7 (2023). База даних – Scopus та Web of Science. ([https://doi.org/10.21272/jnep.15\(5\).05025](https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05025)). (Внесок автора: візуальний аналіз поверхонь після витримки полімерних покриттів у середовищі річкової води).

2. 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. *Functional Materials*. 31 (1), 26-33 (2024). База даних – Scopus та Web of Science. (<https://doi.org/10.15407/fm31.01.26>). (Внесок автора: формування полімерних композитів і дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення).

3. Sapronov O.O., Maruschak P.O., Demchenko V.L., Bishchak R.T., Sharanov V.D., Danylenko D.O., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Vorobiov P.O., Yurenin K.Yu., Aleksenko V.L.: Study of thermal effects in polymer coatings with increasing temperature. *Functional Materials*. 32 (3), 405-410 (2025). База даних – Scopus та Web of Science. (doi:<http://dx.doi.org/10.15407/fm32.03.1>). (Внесок автора: дослідження термостійкості епоксидних композитів та обговорення їх результатів).

4. Sapronov O.O., Demchenko V.L., Sharanov V.D., Danylenko D.O., Sapronova A.V., Sotsenko V.V., Vorobiov P.O., Yurenin K.Yu., Fostyk P.P., Banha M.M., Sytnyk I.O.: Investigation of properties and structure of polymer coatings based on epoxy polymer and trimethoprim. *Functional Materials*. 2025. 32 (4), 578-585. База даних – Scopus та Web of Science. (<https://doi.org/10.15407/fm32.04.578>). (Внесок автора: дослідження термостійкості епоксидних композитів та обговорення їх результатів).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., Шаранов В.Д., Сметанкін С.О.: Модифікування реактопластичного зв'язувача для забезпечення термостабільності композицій призначених для ремонту деталей транспорту. XIV Міжн. наук.-практ. Конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування». pp. 273-275, Херсон, 16-18 березня (2023). (Внесок автора: підготовка модифікованих полімерів до дослідження термічної стійкості).

2. Сапронов О.О., Вороненко С.В., Шаранов В.Д., Сапронова А.В., Сметанкін С.В.: Дослідження термостійкості епоксидних композитів,

наповнених вуглецевими нанотрубками за методом Бройдо. XV Міжн. наук.-практ. Конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2023)». pp. 321-322, Херсон, 24-25 травня (2023). (Внесок автора: статистична обробка результатів дослідження термічної стійкості).

3. Сапронов О.О., Шаранов В.Д., Сапронова А.В., Сметанкін С.О.: Адгезійна міцність полімерних матеріалів, наповнених нанодисперсним конденсованим вуглецем. IX Міжн. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». р. 157-158, Луцьк, 30 травня – 1 червня (2023). (Внесок автора: формування полімерних композитів і дослідження адгезійної міцності).

4. Соценко В.В., Шаранов В.Д., Сапронова А.В., Браїло М.В.: Підвищення надійності роботи засобів навігації водного транспорту. III Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», pp.115-116, Херсон, 22 листопада (2023). (Внесок автора: вимірювання питомого опору розроблених покриттів у агресивних середовищах та їх систематизація).

5. Сапронов О.О., Даниленко Д.О., Шаранов В.Д., Сапронова Л.О., Банга М.М., Сметанкін С.О., Акбутаєв Т.О., Романенко Р.М.: Полімерне покриття для захисту поверхонь водного транспорту. VIII Міжн. наук.-практ. конф. [Сучасні технології промислового комплексу – 2024]. (Херсон-Хмельницький, 17-19 вересня 2024). Херсон-Хмельницький: ХНТУ. 2024. С. 118-120. (Внесок автора: підготовка полімерних матеріалів до дослідження залишкових напружень та проведення експерименту).

6. Шаранов В.Д.: Розроблення антикорозійних покриттів для суднового радіонавігаційного комплексу. XVI Міжн. наук.-практ. конф. [Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2024)]. (Херсон, 29-31 травня 2024). Херсон: ХДМА. 2024. С. 406.

7. Сапронов О.О., Демченко В.Л., Шаранов В.Д., Даниленко Д.О., Соценко В.В., Банга М.М.: Підвищення теплофізичних характеристик полімерних покриттів призначених для захисту засобів навігації. VI Міжн. морська наук.-практ. конф. кафедри СЕУ і ТЕ [Marine Power Plants & Operation MPP&O-2025]. (Одеса, 4 березня 2025). Одеса: ОНМУ. 2025. С.255-258.

(Внесок автора: формування матеріалів для проведення термогравіметричного аналізу та обґрунтування отриманих результатів).

8. Соценко В.В., Сапронова А.В., Браїло М.В., Воробйов П.О., Шаранов В.Д., Торопенко В.В.: Підвищення ударної в'язкості захисних покриттів шляхом оптимізації вмісту інгредієнтів. Міжн. наук.-техн. конф. [Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», присвячена 180-річчю з дня народження Івана Пулюя та 65-річчю з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя]. (Тернопіль, 28-29 травня 2025). Тернопіль: ТНТУ. 2025. С.106-107. (Внесок автора: обґрунтування результатів дослідження ударної в'язкості).

Патенти України на корисну модель:

1. Патент 160686 Україна, МПК (2025.01) C09D 4/00. Спосіб одержання епоксидного покриття для поверхонь засобів навігації. Сапронов О.О., Шаранов В.Д., Сапронова Л.О., Даниленко Д.О., Сапронова А.В., Алексенко В.Л., Даниленко О.Б., Воробйов П.О., Фостик П.П., Шаранов О. В., Банга М.М.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u202405766; заявл. 05.12.2024; опубл. 01.10.2025, бюл. № 40. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1879007/> (Внесок автора: обґрунтування результатів дослідження теплостійкості епоксикомпозитного покриття).