

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В.М. БАКУЛЯ

САПРОНОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 667.64:678.026

**НАУКОВІ ЗАСАДИ СПРЯМОВАНОГО КЕРУВАННЯ  
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯМ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ І  
ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОКРИТТІВ З  
ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО  
УСТАТКУВАННЯ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ**

05.02.01 – матеріалознавство

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у Херсонській державній морській академії Міністерства освіти і науки України, м. Херсон

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України, Заслужений діяч науки і техніки України

**Букетов Андрій Вікторович,**

Херсонська державна морська академія МОН України, завідувач кафедри транспортних технологій

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор, заслужений винахідник України, Лауреат Державної премії України.

**Стухляк Петро Данилович,**

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя МОН України, професор кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій

доктор технічних наук, професор

**Пашенко Євген Олександрович,**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України, завідувач відділу технології формування структурованих інструментальних композитів

доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України

**Сизоненко Ольга Миколаївна,**

Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв), головний науковий співробітник, в.о. відділу імпульсної обробки дисперсних систем

Захист відбудеться «02» липня 2020 р. о 13<sup>30</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України за адресою: 04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України і на сайті Інституту у розділі «Захист дисертацій».

Автореферат розісланий «27» травня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор технічних наук, професор



В.І. Лавріненко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На сьогодні ваговою проблемою багатьох галузей промисловості, у тому числі і водного транспорту, є захист від корозії та зносу технологічного устаткування, металоконструкцій, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ, змінних температур, статичних і динамічних навантажень. Використання покриттів на акриловій чи масляній основі не є актуальним, позаяк поверхні устаткування, у тому числі і корпусів суден, за рахунок незначної адгезійної і когезійної міцності зазнають корозійного руйнування вже на початкових етапах експлуатації, особливо при періодичних переходах «річка-море».

Аналіз робіт Ліпатова Ю.С., Мамуні Є.П., Пащенко Є.О., Стухляка П.Д., Букетова А.В., Гуріна В.А. (Україна); В.А. Белого (Білорусь); П. Теокаріса, П. Харріса, Дж. Любіна (США) дозволяє констатувати, що окремим напрямком при створенні композиційних матеріалів та покриттів на їх основі є застосування модифікаторів і нанонаповнювачів, які, спрямовано впливаючи на процеси формування структури, особливо на початковій стадії, змінюють реологічні та технологічні властивості полімерних систем. Це забезпечує поліпшення адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, що передбачає надалі підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Враховуючи вищенаведене, для суттєвого підвищення ресурсу роботи устаткування водного транспорту необхідно створювати нові захисні композиційні покриття, які повинні забезпечувати комплекс прогнозованих і наперед заданих властивостей. При цьому раціональне поєднання компонентів різної фізико-хімічної природи і дисперсності у епоксидному зв'язувачі забезпечить отримання багатофункціональних покриттів, що характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками порівняно з аналогами провідних країн світу (Великобританія – Kronocoat universal; Польща – Marine service jaroszewicz; Канада – Thordon bearings) при невисокій собівартості і простій технології нанесення.

Отже, дисертаційна робота спрямована на вирішення науково-технічної проблеми – збільшення ресурсу роботи технологічного устаткування водного транспорту за рахунок використання розроблених модифікованих захисних покриттів різного функціонального призначення. Вирішення науково-технічної проблеми полягає у розробці методів спрямованого впливу на активацію катіонних механізмів взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволило створити новий клас композитних матеріалів армованих нановуглецевими добавками і покриттів на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик, призначених для відновлення технологічного устаткування водного транспорту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем: «Розробка модифікованих ультразвуком епоксипластів, наповнених дисперсно-волокнистими добавками, з підвищеними експлуатаційними характеристиками», номер № д.р. 0112U001148), «Розроблення модифікованих захисних полімеркомпозитних антикорозійних і зносостійких покриттів для суднобудування» (№ д.р. 0112U008118), а також госпдоговірної теми «Розробка

модифікованих ультразвуком епоксипластів, наповнених дисперсно-волокнистими добавками, з підвищеними експлуатаційними характеристиками» (замовник – ТОВ «Суднобудівна компанія «Марина груп») (№ д.р. 6і/14), «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як керівник і виконавець.

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад спрямованого керування структуроутворенням шляхом фізико-хімічної модифікації епоксикompозитних матеріалів нано- та мікродисперсними наповнювачами для підвищення їх експлуатаційних характеристик та розробити рекомендації щодо розробки на їх основі покриттів для захисту технологічного устаткування водного транспорту.

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

- провести аналіз сучасного стану питання умов експлуатації, властивостей, вимог, які висувають до полімеркомпозитів і захисних покриттів на їх основі, що застосовують для підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування;
- встановити вплив органічних модифікаторів на властивості і структуру епоксидної матриці для формування захисних покриттів функціонального призначення;
- дослідити вплив нанонаповнювачів на властивості та структуру епоксидних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів різного функціонального призначення;
- встановити динаміку зародження і поширення тріщин розроблених захисних покриттів при високошвидкісному ударному навантаженні;
- встановити закономірності перебігу фізико-хімічних процесів, які виникають у нанокompозитах при зростанні температури для визначення допустимого діапазону температур, при яких можливо експлуатувати розроблені матеріали;
- встановити взаємозв'язок структури композитів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності мікродисперсних добавок різної фізико-хімічної природи;
- розробити рекомендації щодо створення на основі розроблених композитів захисних покриттів і здійснити їх впровадження у промисловість.

**Об'єкт дослідження** – модифіковані епоксикompозитні матеріали і захисні покриття різного функціонального призначення, що містять комплекс добавок.

**Предмет дослідження** – особливості фізико-хімічних процесів структуроутворення композитів під впливом зовнішніх факторів на основі епоксидних смол, синтетичних модифікаторів, нано-, мікро-, дисперсних добавок та їх властивості.

**Методи дослідження.** ІЧ- та ЕПР-спектроскопія; оптична та електронна мікроскопія; диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз; методи визначення адгезійної міцності і залишкових напружень; методи визначення

когезійної міцності, зокрема, модуля пружності при згинанні, руйнівних напружень при згинанні, ударної в'язкості; методи визначення корозійної тривкості і гідроабразивної зносостійкості композитів. Для оптимізації добавок у захисних покриттях застосовані методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше встановлено, що підвищення адгезійної міцності епоксидного полімеру забезпечується самочинною активацією амінних груп модифікатора і їх взаємодією з сегментами олігомеру, і показано, що для підвищення адгезійної міцності епоксидного полімеру у 1,7 рази необхідно вводити модифікатор 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропіоамід у кількості 1,00 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20.

2. Вперше встановлено, що підвищення когезійної міцності (без суттєвого зменшення адгезійної міцності) епоксидного полімеру забезпечується за рахунок катіонного механізму взаємодії третинних атомів азоту з атомами бокових груп епоксидного олігомеру, і показано, що для підвищення когезійної міцності епоксидного полімеру у 2 рази необхідно вводити модифікатор 1,4-біс(п,п-діетилдитіокарбамато)бензен у кількості 0,10 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20.

3. Вперше показано, що використання в якості наповнювача фулерену  $C_{60}$  і вуглецевих нанотрубок, дозволяє спрямовано змінювати молекулярну структуру полімеру шляхом зменшення рухливості макроланцюгів та сегментів олігомеру, забезпечуючи додаткове порівняно з зв'язуючим підвищення адгезійної міцності у 2,0...2,3 рази, когезійної міцності в 2,1...2,5 рази при додаванні наночасток у кількості 0,050 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20.

4. Вперше показано, що для збільшення пружності та ударної в'язкості епоксидних композитів необхідно збільшувати час  $\alpha$ -релаксації за рахунок збільшення рухливості сегментів полімерної сітки та основного ланцюга епоксидного полімеру, і показано, що використання ультрадисперсного алмазу в кількості 0,025 мас.ч. дозволяє збільшити час  $\alpha$ -релаксації в 2,5 рази, і відповідно значення ударної в'язкості у 2,0 рази та границі міцності під час згинання у 1,5 рази.

5. Дослідженнями ІЧ-спектрального, ДТА-, ТГА-аналізів перебігу фізико-хімічних процесів термічної деструкції епоксидного полімеру вперше доведено наявність трьох етапів процесу деструкції розроблених матеріалів під впливом теплового поля: відсутність деструкції (293...454 К)  $\rightarrow$  інтенсивна деструкція (454...530 К)  $\rightarrow$  кінцева деструкція (530...737 К), і показано, що температура експлуатації розроблених нанокомпозитів не повинна перевищувати 454 К.

6. Встановлено синергетичний ефект підвищення у 1,7 рази фізико-механічних властивостей композитних матеріалів, наповнених 40...60 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру дисперсними добавками промислових відходів з пористою поверхнею за рахунок потрапляння епоксидного олігомеру в пори добавок і додаткового утворення одинарних зв'язків -C-N-, -C-C-, -C-O-, -CH- добавки з боковими групами та сегментами макромолекул епоксидного полімеру, що забезпечило ефективне використання промислових відходів у якості захисних покриттів.

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі проведених досліджень і отриманих результатів створено нові композитні матеріали й покриття на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик для захисту технологічного устаткування морського, річкового транспорту від корозії і дії гідроабразиву. Розроблено технологічний регламент нанесення покриттів на елементи валопроводу, корпуси, нерухомі з'єднання механізмів, ділянки палуб, палубні механізми, металеві платформи, надбудови, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ, знакозмінних температур при статичних, динамічних та навантаженнях ударного характеру. Високу ефективність сформованих багатошарових покриттів підтверджено актами впровадження з метою підвищення експлуатаційних характеристик обладнання та його ремонту.

Впровадження розроблених нанокompозитних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для усунення корозійного руйнування ділянок палуби, металевих платформ, надбудов проведено на ПП «Інженерне бюро» «Корвет» (м. Херсон). Впровадження розробок забезпечує підвищення антикорозійних властивостей довговимірних поверхонь складної конфігурації у 2,0...2,5 рази, зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок палуб, металевих платформ, надбудов у 1,5...2 рази.

Впровадження розроблених нанокompозитних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для антикорозійного захисту палубних механізмів морського та річкового транспорту та відновлення елементів валопроводу проведено на підприємстві ТОВ «Херсонське суднобудівне підприємство» (м. Херсон). Впровадження розробок забезпечує підвищення антикорозійних властивостей устаткування у 2,0...2,3 рази, збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації устаткування у 3,0...3,6 рази, зменшення періодичності нанесення захисного покриття у 2 рази.

Впровадження розроблених покриттів на ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» (м. Тернопіль) дозволило підвищити показники фізико-механічних властивостей у 2,1 рази; показники антикорозійних властивостей у 1,8 разів; показники гідроабразивної зносостійкості у 2,4 рази. Це дало можливість збільшити міжремонтний ресурс експлуатації деталей у 3,4 рази.

Впровадження розроблених захисних покриттів і технологічного процесу їх формування, нанесення на поверхні кузовів вантажних автомобілів і карданних валів, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ, знакозмінних температур проведено на підприємстві LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польща). Впровадження розробок забезпечує підвищення адгезійних властивостей покриття у 1,5...2,0 рази; підвищення фізико-механічних властивостей покриття у 2 рази.

**Особистий внесок здобувача.** Автору належать постановка задачі і вибір методології дослідження. Автор приймав безпосередню участь при проведенні та обробці результатів експериментальних досліджень, аналізі та узагальненню результатів досліджень. Запропоновано поєднання сучасних методів дослідження (ІЧ-спектральний аналіз, ДТА-ТГА-аналіз), для встановлення механізму впливу нанодисперсних добавок на перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції епоксидних композитів. Проведено наукове обґрунтування режиму введення (із використанням ультразвукового диспергування композиції) і вміст синтетичних

модифікаторів у епоксидному зв'язувачі; проведення ІЧ- та ЕПР-спектрального аналізу композитів наповнених синтетичними модифікаторами, дисперсними частками для дослідження хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні композитів. Додатково проведено дослідження оптимального впливу вуглецевих нанонаповнювачів та теоретичне обґрунтування особливостей поліпшення адгезійної і когезійної міцності. У колективних публікаціях зі співробітниками внесок автора переважає.

Спільно з науковим консультантом роботи д.т.н, проф. Букетовим А.В. проведено: встановлено закономірності впливу мікро- і дисперсних наповнювачів різної фізико-хімічної природи на процеси структуроутворення та властивості епоксидних композитів; для підвищення експлуатаційних характеристик і подальшого впровадження, розроблені захисні покриття функціонального призначення на основі модифікованої неорганічними добавками матриці і частками відходів промислового виробництва. Наукові результати, висновки та рекомендації дисертаційної роботи належать особисто автору.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися на 6-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (м.Херсон, 2013 р., 2014 р., 2015 р., 2016 р., 2017 р.), Міжнародній науковій конференції «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives» (г.Варна, 2014 г.), 5-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування» (м.Херсон, 2014 р., 2015 р., 2016 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Автоматизація: проблеми, ідеї, рішення» (м.Севастополь, 2014 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м.Тернопіль, 2015 р.), International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 2015), Theses of International scientific-practical conference «Possibilities of scientific and educational cooperation between universities of ukraine and poland» (Lublin, 2015), Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (м.Львів, 2015 р.), IV-й Міжнародній науково-технічній конференції «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування» (м.Тернопіль, 2015 р.), VII-й Міжнародній науково-технічній конференції «Суднова енергетика стан та проблеми» (м.Миколаїв, 2015 р., 2017 р.), IV-й Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (м.Тернопіль, 2015 р.), IV-й Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», (м.Тернопіль, 2015 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (м.Херсон, 2016 р.), Международной научной конференции «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives» (г.Варна, 2016 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (м.Миколаїв, 2016 р.), V-й Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (м.Тернопіль, 2016 р.), V-й Міжнародній

науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (м.Тернопіль, 2016 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції присвяченій пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича (м.Тернопіль, 2017 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми промислового комплексу: базові процесні інновації» (м. Херсон, 2018 р.), 10-th International Conference: Advanced Materials and Technologies (Ninghai, China, 2018).

Роботу у повному обсязі було розглянуто та схвалено на: розширеному науково-технічному семінарі Херсонського національного технічного університету; розширеному науково-технічному семінарі «Матеріалознавство, діагностика матеріалів та конструкцій» Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя; науково-технічному семінарі Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України; розширеному науково-технічному семінарі Херсонської державної морської академії, науковому семінарі Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи представлені в 106 наукових працях, 58 статтях (17 статей входять до бази даних Scopus, 26 статей до фахових видань України, 13 статей до закордонних видань), 34 тезах доповідей на наукових конференціях різного рівня, 14 патентах на корисну модель України.

**Структура й об'єм роботи.** Дисертація складається із вступу, семи розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 332 найменувань та додатків. Робота викладена на 350 сторінках машинописного тексту, містить 80 рисунків, 30 таблиць, загальний обсяг дисертації складає 471 сторінки.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність розробки нових матеріалів і захисних покриттів з прогнозованими властивостями, сформульовано мету і завдання роботи, наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, показано зв'язок дисертації з науковими планами і темами. Висвітлено особистий внесок здобувача і наведено відомості про апробацію результатів та кількість публікацій.

**У першому** розділі представлена характеристика факторів, які впливають на адгезійну і когезійну міцність полімерів. Аналіз літературних джерел дозволив встановити, що значущим у процесі формування композитних матеріалів є тип зв'язувача (термопласти, реактопласти), вплив зовнішніх фізичних полів, за оптимальних температурних режимів (магнітного, ультрафіолетового, радіаційного, ультразвукового, інфрачервоного), вплив природи і дисперсності наповнювачів, що дозволяє впливати на процеси структуроутворення захисних покриттів. Показано, що процеси одержання наповнених полімерів необхідно вести в таких умовах, при яких швидкість релаксації напружень, що виникають під час формування полімерного адгезиву, була б співмірною із швидкістю процесу зшивання полімеру. Це дозволяє забезпечити високу адгезійну міцність з одночасним зведенням до мінімуму величини залишкових напружень. Додаткове модифікування композитних матеріалів вуглецевими наночастками, синтетичними модифікаторами дозволяє суттєво підвищити експлуатаційні характеристики композитних матеріалів і

покриттів на їх основі, а це, у свою чергу, дозволяє поступово замінювати традиційні металеві вироби на неметалеві композитні матеріали при невисокій собівартості. Додатково представлені технологічні основи використання неметалевих композитних матеріалів та адгезивів на їх основі для морського і наземного транспорту. Таким чином показано, що значного підвищення ресурсу роботи механізмів, технологічного устаткування можливо досягнути при застосуванні захисних покриттів на основі епоксидних композитів із введенням добавок різної фізико-хімічної природи. При цьому встановлення основних закономірностей впливу різнорідних вуглецевих добавок і модифікаторів у епоксидному зв'язувачі дозволить створити нові композити з наперед заданими властивостями різного функціонального призначення для їх використання залежно від умов експлуатації технологічного устаткування.

У другому розділі описано методики проведення експериментів та методи дослідження властивостей розроблених епоксикомпозитних матеріалів.

Як основу для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) із молекулярною масою 390...430. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. При формуванні матриці використано модифікатори (4,4'-метилєнбіс(4,1-фєнілєн)біс(N,N-дієтилдитіокарбамат), 3,3<sup>1</sup> – (1,4-фєнілєн)біс(2 – хлоропропіонітрил), 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофєніл)пропіоамід, 1,4-біс(N,N-дієтилдитіокарбамато)бензен), які вводили у зв'язувач за вмісту від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. Для підвищення адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей використано нанонаповнювачі: ультрадисперсний алмаз, фулерен C<sub>60</sub>, вуглецеві нанотрубки. Також для експериментальних досліджень використовували: оксид і карбонат срібла, карбонат нікелю і літію, пічну сажу ПМ-75, конвертерний шлак (КвШ), зварювальний шлак (ЗвШ), гранульований шлак (ГШ).

Тверднення композитних матеріалів проводили за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж  $12,0 \pm 0,1$  год. при  $293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв. до  $393 \pm 2$  К, витримання матеріалів впродовж  $2,0 \pm 0,05$  год., повільне охолодження до  $293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж 24 год. на повітрі при  $293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Хімічну будову композитних матеріалів досліджували методом ІЧ-спектроскопії на Фур'є спектрометрі «IRAffinity-1» в частотному діапазоні  $\nu = 4000...40$  см<sup>-1</sup> та ЕПР-спектроскопії на спектрометрі «CMS-8400». Мікроструктуру композитів визначали методом електронної мікроскопії на скануючому мікроскопі LEO EVO 50 та оптичної за допомогою металографічного мікроскопу моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG. Для підтвердження структур епоксидних композитів були проведені дослідження методами диференціально-термічного і термогравіметричного аналізу на дериватографі «Thermoscan-2» в діапазоні температур 293...800 К. Адгезійні властивості покриттів

до металевої основи, визначали вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69. Залишкові напруження визначали консольним методом. Границю міцності під час згинання і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81. Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТ 4647-80. Теплостійкість (за Мартенсом) визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Термічний коефіцієнт лінійного розширення зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією відповідно до ГОСТ 15173-70. Корозійну тривкість покриттів визначали за допомогою імпедансної спектроскопії. Відносну стійкість композитів до дії гідроабразиву визначали за методикою випробування матеріалів і покриттів на газоабразивне зношування з використанням відцентрового прискорювача ГОСТ 23201-78. Методами математичної статистики оптимізували склад наповнювачів для покриттів із підвищеними експлуатаційними характеристиками.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу модифікаторів (4,4'-метилєнбіс(4,1-фєнілєн)біс(N,N-дієтилдитіокарбамату (МФЕТК), 3,3<sup>1</sup> – (1,4-фєнілєн)біс(2 – хлоропропіонітрилу) (ФБХПН), 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофєніл)пропіоаміду (МТЦФПА), 1,4-біс(n,n-дієтилдитіокарбамато)бензену) (ДЕТКБ) на властивості матриці. Передбачали, що застосування синтезованих модифікаторів дає можливість не лише змінити надмолекулярну структуру епоксикомпозитних матеріалів, але й поліпшити їх властивості.

Згідно наведених результатів дослідження (рис. 1) встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач модифікатора 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофєніл)пропіоаміду приводить до поліпшення адгезійних властивостей матеріалів.

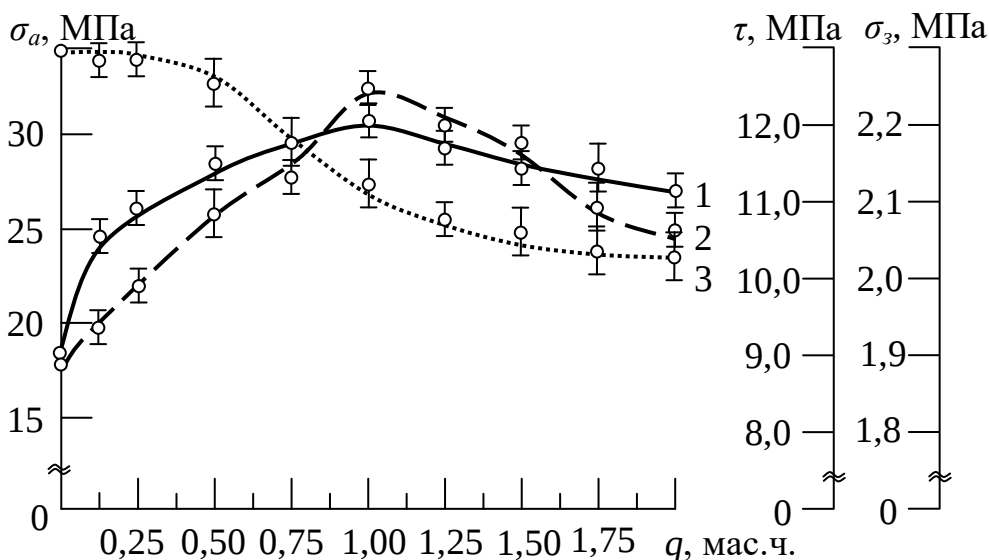


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), адгезійної міцності при зсуві ( $\tau$ ) та залишкових напружень ( $\sigma_3$ ) у епоксидній матриці від вмісту модифікатора МТЦФПА: 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ ); 3 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ )

Показано, що для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно додавати  $q = 1,00$  мас. ч. модифікатора 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофєніл)пропіоаміду на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20. При цьому спостерігали підвищення адгезійної міцності при відриві з  $\sigma_a = 18,0$  МПа до

$\sigma_a = 30,5$  МПа (що у 1,7 рази перевищує значення адгезійної міцності не модифікованої матриці), адгезійної міцності при зсуві з  $\tau = 9,0$  МПа до  $\tau = 12,6$  МПа (що у 1,4 рази перевищує значення адгезійної міцності не модифікованої матриці), та одночасне зменшення залишкових напружень з  $\sigma_3 = 2,3$  МПа до  $\sigma_3 = 2,1$  МПа. Вважали, що зростання показників адгезійної міцності пов'язані з активацією аміних груп модифікатора, що сприяє міжфазовій взаємодії під час зшивання матриці. При цьому відбувається додаткова активація епоксидних та карбоксильних груп, що приводить до покращеної взаємодії як олігомеру ЕД-20, так і модифікатора з твердником при полімеризації.

Додатково встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач модифікатора 1,4-біс(н,н-діетилдитіокарбамато)бензен за вмісту  $q = 0,10$  мас.ч. приводить до підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів (рис. 2). Встановлено підвищення границі міцності під час згинання з  $R_{bm} = 48,0$  МПа до  $R_{bm} = 93,1$  МПа (що у 2,0 рази перевищує значення когезійної міцності не модифікованої матриці), модуль пружності при згинанні з  $E = 2,7$  ГПа до  $E = 2,9$  ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) з  $T = 338$  К до  $T = 348$  К.

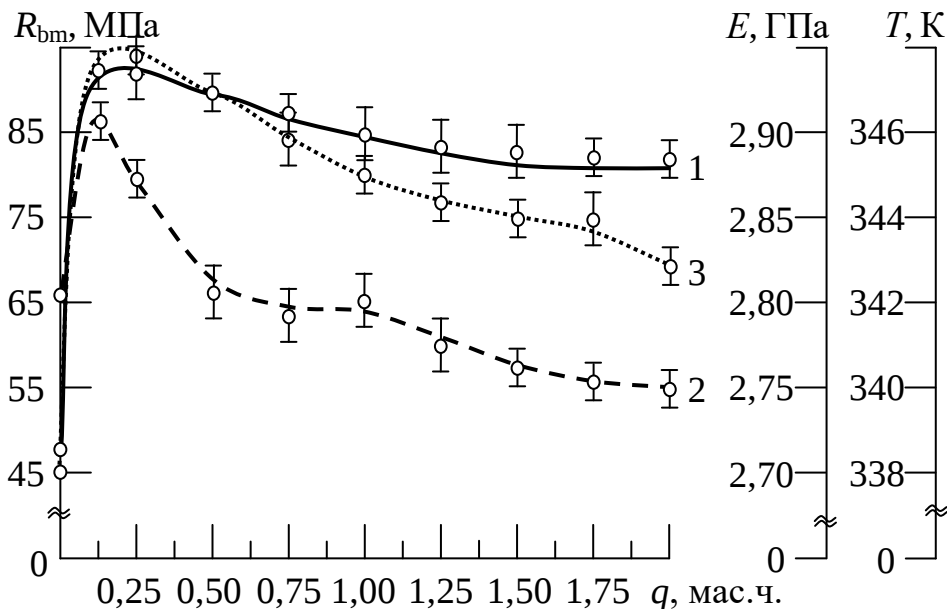


Рис. 2. Залежність фізико-механічних властивостей і теплостійкості матриці від вмісту модифікатора ДЕТКБ:

- 1 – границя міцності під час згинання ( $R_{bm}$ );
- 2 – модуль пружності при згинанні ( $E$ );
- 3 – теплостійкість ( $T$ )

Вважали, що підвищення фізико-механічних властивостей композитних матеріалів пов'язано із

активацією катіонного механізму процесу полімеризації внаслідок взаємодії молекул модифікатора, які містять активні атоми азоту, з додатковими електронами атомів бокових груп епоксидного олігомеру. Це дозволяє регулювати густину зшивання системи «епоксидний олігомер ЕД-20 – модифікатор», а, отже, суттєво поліпшувати властивості матеріалів. Підтвердженням наведених положень є результати ІЧ-спектрального аналізу, на основі якого виявлено утворення нових смуг поглинання, а, отже, і нових -ОН-, -NH- зв'язків у області  $\nu = 3560,59$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu = 3583,74$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu = 3734,19$   $\text{см}^{-1}$  та  $\nu = 3923,21$   $\text{см}^{-1}$ . Виникнення нових смуг поглинання пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, а також з додатковим утворенням S = O зв'язків. Це свідчить про інтенсивну взаємодію макромолекул зв'язувача з функціональними групами модифікатора, що поліпшує когезійні властивості модифікованих матеріалів. Отже, експериментально встановлено вміст синтетичних модифікаторів ( $q = 0,10$  мас.ч. і  $q = 1,00$  мас.ч.) у

епоксидному зв'язувачі, що дозволило підвищити показники адгезійної міцності у 1,7 рази, а когезійної міцності у 2,0 рази.

У четвертому розділі розглянуто особливості впливу нанодобавок (ультра-дисперсний алмаз (УДА), фулерен  $C_{60}$ , вуглецеві нанотрубки (ВНТ)) на властивості розроблених композитів. Відомо, що зменшення розміру добавок забезпечує збільшення питомої площі контакту частки із полімерним зв'язувачем. Це приводить до зміни кінетики процесу зшивання матриці, а, отже, і значного поліпшення механічних властивостей модифікованих КМ, що актуально при формуванні покриттів, стійких до навантажень ударного характеру.

Встановлено, що за рахунок високої поверхневої енергії, питомої площі поверхні, а також присутності на поверхні функціональних груп, композити із оптимальним вмістом наночастинок характеризуються поліпшеними властивостями. За результатами проведених адгезійних і фізико-механічних досліджень композитних матеріалів встановлено оптимальний вміст фулерену  $C_{60}$  і вуглецевих нанотрубок, який становить  $q = 0,010 \dots 0,075$  мас.ч (табл. 1).

Таблиця 1 – Властивості адгезійної і когезійної міцності нанокompозитів

| Вміст наночастинок, $q$ , мас.ч.                   | Адгезійна міцність при відриві, $\sigma_a$ , МПа | Границя міцності під час згинання, $R_{bm}$ , МПа | Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа | Ударна в'язкість, $W$ , Дж/см <sup>2</sup> |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Композитний матеріал із частками фулерену $C_{60}$ |                                                  |                                                   |                                          |                                            |
| Матриця                                            | 24,4                                             | 48,0                                              | 2,90                                     | 0,7                                        |
| 0,010                                              | 29,2                                             | 89,3                                              | 2,94                                     | 0,8                                        |
| 0,025                                              | 31,5                                             | 92,0                                              | 3,04                                     | 1,7                                        |
| 0,050                                              | 35,9                                             | 102,2                                             | 3,23                                     | 1,8                                        |
| 0,075                                              | 32,3                                             | 80,0                                              | 3,10                                     | 1,0                                        |
| 0,100                                              | 30,0                                             | 75,5                                              | 3,10                                     | 0,8                                        |
| Композитний матеріал із частками ВНТ               |                                                  |                                                   |                                          |                                            |
| 0,010                                              | 34,8                                             | 49,5                                              | 3,00                                     | 1,60                                       |
| 0,025                                              | 48,3                                             | 51,0                                              | 3,23                                     | 1,20                                       |
| 0,050                                              | 56,9                                             | 79,0                                              | 3,25                                     | 0,90                                       |
| 0,075                                              | 53,6                                             | 89,6                                              | 3,30                                     | 0,80                                       |
| 0,100                                              | 48,7                                             | 76,3                                              | 3,20                                     | 0,70                                       |

значення когезійної міцності матриці), ударної в'язкості з  $W = 0,70$  Дж/см<sup>2</sup> до  $W = 1,60$  Дж/см<sup>2</sup> (що у 2,2 рази перевищує значення когезійної міцності матриці). При цьому, для чіткого розуміння фундаментальних принципів структуроутворення, процесів і явищ, які після зшивання визначають властивості матеріалів, у тому числі й при ударному навантаженні, виникає необхідність використання у комплексі нових теоретичних і практичних методів дослідження. Це створює умови для дослідження процесів зародження дефектів і поширення тріщин у наповнених епоксидних КМ при ударному навантаженні.

Вперше досліджено динаміку руйнування епоксидних композитів, наповнених вуглецевими нанодисперсними добавками, при ударному навантаженні (рис. 3). Доведено, що руйнування КМ при ударному навантаженні відбувається у декілька

За такого вмісту нанодобавок спостерігали підвищення адгезійної міцності при відриві з  $\sigma_a = 24,4$  МПа до  $\sigma_a = 56,9$  МПа (що у 2,3 рази перевищує значення адгезійної міцності матриці), границі міцності під час згинання з  $R_{bm} = 48,0$  МПа до  $R_{bm} = 102,2$  МПа (що у 2,2 рази перевищує значення когезійної міцності матриці), модуля пружності при згинанні з  $E = 2,9$  ГПа до  $E = 3,3$  ГПа (що у 1,1 рази перевищує

етапів, серед яких чітко можна виокремити процес зародження тріщини, її поширення та безпосередньо руйнування матеріалів. Для оцінки особливостей зародження і поширення тріщин при ударному навантаженні вважали за доцільне провести аналіз зміни навантаження ( $P$ ) у часі (рис. 3) та залежності деформації КМ ( $\Delta l$ ) від навантаження ( $P$ ) (табл. 2).

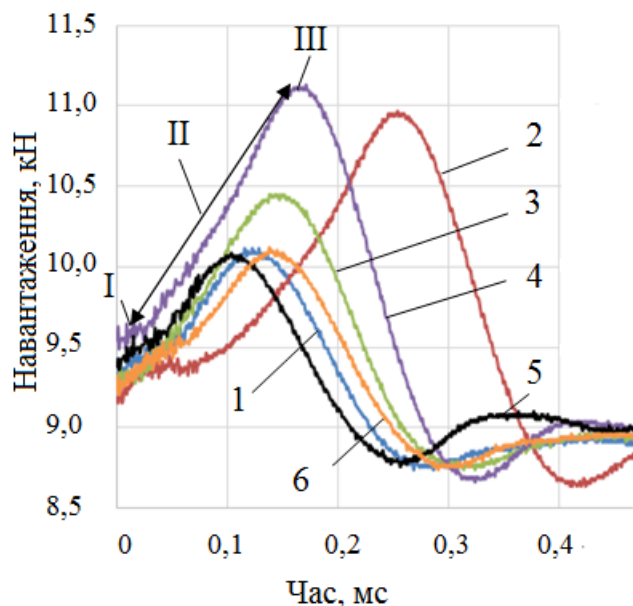


Рис. 3. Залежність швидкості поширення тріщини від навантаження під час удару КМ з різним вмістом наночастинок УДА (а),  $C_{60}$  (б), ВНТ (в): 1 — 0,010 мас.ч.; 2 — 0,025 мас.ч.; 3 — 0,050 мас.ч.; 4 — 0,075 мас.ч.; 5 — 0,100 мас.ч.; 6 — 0,500 мас.ч.; I — початок зародження тріщини; II — інтенсивне поширення сітки тріщин; III — момент руйнування.

Тобто, це основний релаксаційний процес, збудження молекулярних рухів окремих сегментів полімерної сітки та основного ланцюга. Збільшення часу  $\alpha$ -релаксації з  $\tau = 0,10$  мс до  $\tau = 0,25$  мс (що у 2,5 рази перевищує значення  $\alpha$ -релаксації матриці) забезпечує збільшення рухливості і гнучкості макромолекул епоксидної смоли, що приводить у свою чергу до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру, та забезпечують збільшення границі міцності під час згинання з  $R_{bm} = 48,0$  МПа до  $R_{bm} = 73,1$  МПа (що у 1,5 рази перевищує значення матриці), ударної в'язкості з  $W = 0,70$  Дж/см<sup>2</sup> до  $W = 1,38$  Дж/см<sup>2</sup> (що у 2,0 рази перевищує значення матриці) і зменшення крихкості полімеру.

Доведено, що нанодисперсні частки за оптимального вмісту ( $q = 0,025$  мас.ч. — для композитів із частками УДА і фулерену  $C_{60}$ ,  $q = 0,010$  мас.ч. — для композитів із частками ВНТ) при впливі навантаження ударного характеру виступають стоперами поширення тріщин, позаяк значення часу поширення тріщини розроблених нанокомпозитів ( $\tau$ , мс) зростає на 45...60% відносно епоксидної матриці. Очевидно, вуглецеві наночастки є бар'єром на шляху поширення тріщин, що особливо важливо у випадку значної міжфазової взаємодії при структуроутворенні композитів.

Встановлено механізм руйнування при ударному навантаженні епоксидних композитів із різним вмістом вуглецевих нанодобавок, що поєднує етап зародження тріщини, її зростання та безпосередньо руйнування матеріалу. Вважали, що початок зародження тріщини характеризує точка на осі ординат (I) при навантаженні (див. табл. 2). Очевидно, що при збільшенні навантаження під час удару копра відбувається інтенсивне поширення сітки тріщин, які беруть початок у точці удару (ділянка II). При цьому значну увагу при кількісному аналізі необхідно звернути на час поширення тріщини (II) до моменту руйнування (III) (див. табл. 2). Стадія зародження тріщини за часовими параметрами співпадає із так званою  $\beta$  релаксацією в полімерах, тобто це рух окремих бічних функціональних груп. А характерний час до початку руйнування співпадає за порядком величини з  $\alpha$ -релаксацією.

Таблиця 2 – Характеристика параметрів  $P'$ ,  $\tau$ ,  $\Delta l$  при руйнуванні нанокompозитів

| Вміст наночасток, $q$ , мас.ч.                     | Максимальне навантаження руйнування, $P'$ , кН | Час поширення тріщини, $\tau$ , мс | Значення критичної деформації, $\Delta l$ , мм |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| Композитний матеріал із частками УДА               |                                                |                                    |                                                |
| Матриця                                            | 10,0                                           | 0,10                               | 0,55                                           |
| 0,010                                              | 10,2                                           | 0,11                               | 0,65                                           |
| 0,025                                              | 10,9                                           | 0,25                               | 1,35                                           |
| 0,050                                              | 10,4                                           | 0,15                               | 0,75                                           |
| 0,075                                              | 11,2                                           | 0,17                               | 0,85                                           |
| 0,100                                              | 10,1                                           | 0,10                               | 0,55                                           |
| 0,500                                              | 10,1                                           | 0,14                               | 0,72                                           |
| Композитний матеріал із частками фулерену $C_{60}$ |                                                |                                    |                                                |
| 0,010                                              | 10,2                                           | 0,12                               | 0,60                                           |
| 0,025                                              | 11,2                                           | 0,18                               | 0,90                                           |
| 0,050                                              | 10,7                                           | 0,13                               | 0,65                                           |
| 0,075                                              | 10,9                                           | 0,15                               | 0,75                                           |
| 0,100                                              | 8,7                                            | 0,10                               | 0,55                                           |
| Композитний матеріал із частками ВНТ               |                                                |                                    |                                                |
| 0,010                                              | 10,8                                           | 0,18                               | 0,90                                           |
| 0,025                                              | 9,8                                            | 0,10                               | 0,50                                           |
| 0,050                                              | 10,3                                           | 0,13                               | 0,70                                           |
| 0,075                                              | 9,6                                            | -                                  | -                                              |
| 0,100                                              | 10,2                                           | 0,11                               | 0,60                                           |

дефектів структури (рис. 4, б). Однорідність фасіток із однаковим напрямком поширення магістральних тріщин, дозволяє констатувати про помірну жорсткість НКМ із максимальним ступенем зшивання. Тому спостерігали максимальне значеннями ударної в'язкості за даного вмісту УДА.

Особливої уваги заслуговує аналіз РЕМ-зображення поверхні руйнування НКМ із вмістом часток фулерену  $C_{60}$  у кількості  $q = 0,025$  мас.ч. Такі нанокompозити характеризуються більш дрібною і однорідною топологією поверхні руйнування, що дає можливість припустити про наявність стоперів поширення мікротріщин, якими можуть виступати атоми фулерену  $C_{60}$  у рівномірно структурованій системі «полімер-наночастки». Завдяки організації нанорівневої системи стоперів мікротріщин, підвищується енергія яка витрачається на руйнування матеріалів водночас зростають показники ударної в'язкості КМ. При збільшенні у  $\times 2000$  (рис. 4, в) виявлено гальмування поширення магістральних тріщин, які беруть початок у місці удару, що додатково підтверджує наведені вище положення. Аналіз РЕМ-зображення поверхні руйнування НКМ із вмістом часток ВНТ  $q = 0,010$  мас.ч. При збільшенні  $\times 1000$  спостерігали лінійні утворення сколу розгалуженої форми розміром  $\approx 100$  нм (рис. 4, г). Можна припустити, що напрямок поширення тріщин орієнтований вздовж персистентної довжини часток ВНТ. Тоді підвищення показників ударної в'язкості пов'язане із збільшенням густини фізичних вузлів сітки зачеплення, а також присутністю хімічних зв'язків, що в комплексі блокують ріст і поширення тріщин.

Для детального аналізу структури сформованих матеріалів у роботі наведено РЕМ-зображення поверхні руйнування досліджуваних НКМ. Вважали за доцільне наведення результатів дослідження поверхні руйнування НКМ із максимальним значенням ударної в'язкості і значеннями  $P$ ,  $\tau$ ,  $l$ . Аналіз РЕМ-зображення епоксидної матриці дозволив виявити неоднорідність фасіток із хаотичним напрямком поширення тріщин (рис. 4, а). Аналіз РЕМ-зображення поверхні руйнування НКМ із вмістом часток УДА  $q = 0,075$  мас.ч. дозволив виявити відсутність мікро-

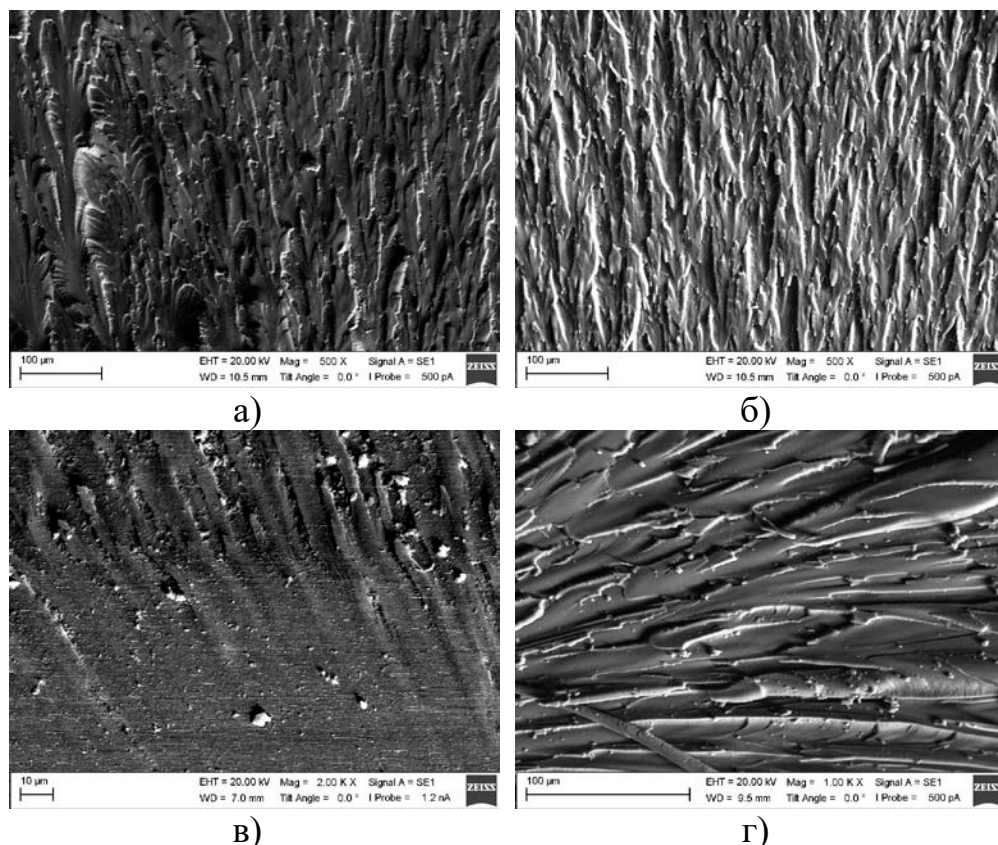


Рис. 4. Електронні мікросвітлини зламу епоксидних композитів із різним вмістом вуглецевих наночасток: а) епоксидна матриця; б) 0,075 мас.ч. УДА; в) 0,025 мас.ч. C<sub>60</sub>; г) 0,010 мас.ч. ВНТ

Таблиця 3 – Термостійкість розроблених НКМ

| Вміст наночасток, q, мас.ч.                               | $T_0$ , К | $T_5$ , К | $T_{10}$ , К | $T_{20}$ , К | $T_k$ , К |
|-----------------------------------------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| Композитний матеріал із частками фулерену C <sub>60</sub> |           |           |              |              |           |
| -                                                         | 593       | 616       | 625          | 641          | 723       |
| 0,010                                                     | 593       | 616       | 625          | 641          | 723       |
| 0,025                                                     | 603       | 612       | 636          | 648          | 727       |
| 0,050                                                     | 608       | 623       | 635          | 653          | 729       |
| 0,075                                                     | 605       | 623       | 633          | 653          | 737       |
| 0,100                                                     | 601       | 624       | 634          | 645          | 742       |
| Композитний матеріал із частками ВНТ                      |           |           |              |              |           |
| 0,010                                                     | 597       | 605       | 621          | 634          | 723       |
| 0,025                                                     | 609       | 614       | 625          | 640          | 730       |
| 0,050                                                     | 609       | 616       | 622          | 638          | 735       |
| 0,075                                                     | 600       | 613       | 622          | 636          | 734       |
| 0,100                                                     | 603       | 609       | 623          | 639          | 711       |
| 0,500                                                     | 607       | 618       | 622          | 633          | 719       |

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

Розроблення нових наноматеріалів із широким спектром теплофізичних властивостей на сьогодні досить актуально. У зв'язку з цим у роботі додатково досліджували і аналізували поведінку епоксидних нанокмполімерів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу (табл. 3). Перебіг процесів термічної деструкції складних хімічних з'єднань, у тому чис

лі і полімерів, відбувається з досить низькою швидкістю. Тому для дослідження повного процесу розкладу зв'язків обрано швидкість підняття температури 5 К/хв.

Встановлено (див. табл. 3) відсутність втрати маси матеріалів у температурній області  $\Delta T = 303 \dots 593$  К, що опосередковано свідчить про стійкість фізико-хімічних зв'язків в процесі зростання температури. За результатами ТГА визначено температуру, при якій відбувається початок деструкції наповнених наночастками КМ. Найменшим значенням температури ( $T = 593$  К), при якій відбувається початковий етап деструкції, характеризується матриця, що свідчить про нестійкі фізико-хімічні зв'язки та значний вміст золь-фракції у ній.

Доведено (див. табл. 3), що початок деструкції НКМ спостерігали

у діапазоні температур  $\Delta T = 593...609$  K, що на  $\Delta T = 4...16$  K перевищує температуру початку втрати маси відносно матриці. Тобто, наповнення КМ наночастками, як  $C_{60}$  так і ВНТ, зумовлює підвищення ступеня зшивання, а, отже, і підвищення вмісту гель-фракції у роз-роблених матеріалах. Враховуючи результати експериментальних досліджень, можна констатувати, що для досліджуваних НКМ початок деструкції спостерігали при  $T_0 = 593...609$  K та закінчення процесу – при  $T_K = 711...742$  K.

Для уточнення процесів, які відбуваються на різних етапах термічної деструкції і визначення діапазону температур при якому можливо використовувати розроблені нанокомпозити здійснено поєднання сучасних методів дослідження, а саме: ІЧ-спектальний, термогравіметричний та диференційно-термічний аналіз (рис. 5).

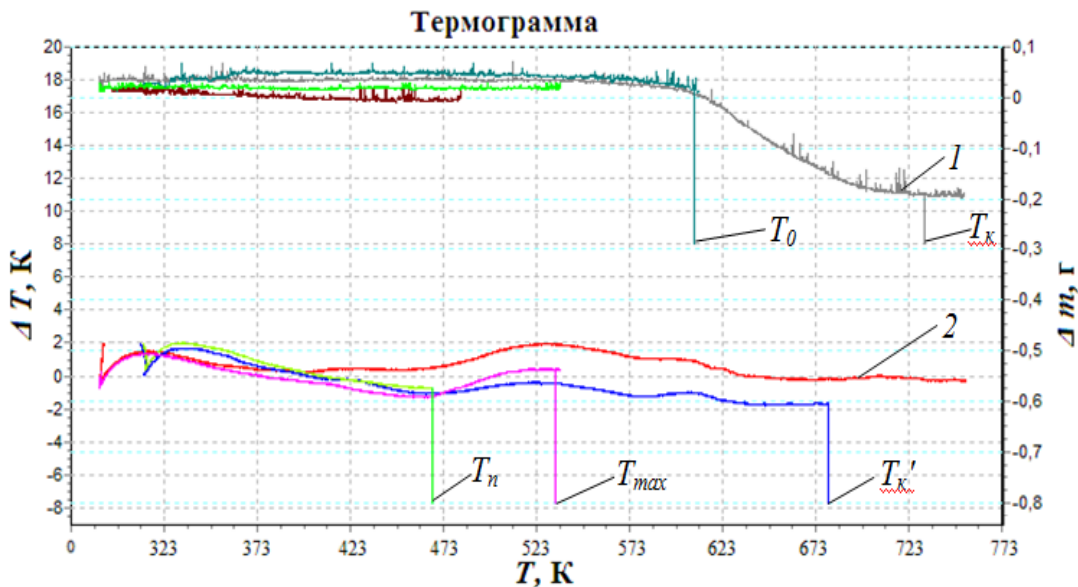


Рис. 5. Результати термогравіметричного (1) і диференційно-термічного (2) аналізу при дослідженні термічної деструкції у КМ, наповнених  $C_{60}$ , за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч.

При цьому встановлено механізм впливу нанодисперсної складової

на перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції епоксидних композитів: перший етап ( $T = 293...454$  K) – помітних структурних перетворень не виявлено, а спостерігали лише рухливість та деформацію макроланцюгів і сегментів епоксидного зв'язувача (див. рис. 5); другий етап ( $T = 454...530$  K) – початок структурних перетворень, при якому відбувається руйнування -C-C-, -C-N-, -C-O-, -CH- зв'язків, метиленової -CH<sub>2</sub>- і метильної CH<sub>3</sub>-C груп; третій етап ( $T = 530...737$  K) – деструкція, при якій руйнується значна кількість груп: -CH<sub>2</sub>-, епоксидних, алкінних, гідроксильних, пара бензолу. На основі аналізу фізико-хімічних процесів термічної деструкції встановлено температурний діапазон  $T = 293...454$  K, що дозволяє експлуатувати матеріали чи захисні покриття без зміни їх властивостей.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень впливу мікродисперсних наповнювачів на адгезійні та когезійні властивості композитних матеріалів. Припускали, що при формуванні антикорозійних епоксикомпозитних покриттів актуальним є вибір інертних до агресивного середовища та водночас активних мікродисперсних добавок, що дозволить підвищити не лише антикорозійні властивості, а й інші експлуатаційні характеристики. Показано, що суттєво впливають на адгезійні, фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ частки

карбонату срібла. Обґрунтовано механізм впливу нормальних та тангенціальних напружень на адгезійну міцність епоксидних композитів за наявності мікродисперсних наповнювачів різної фізико-хімічної природи. Доведено, що різні за абсолютною величиною значення адгезійної міцності при відриві та зсуві пов'язані із дією різних сил під час руйнування матеріалів. Показано, що для формування композитних матеріалів різного функціонального призначення, а саме з максимальними значеннями адгезійної міцності при відриві та зсуві, доцільно використовувати КМ із вмістом карбонату срібла –  $q = 0,5$  мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 (рис. 6). Такий матеріал характеризується наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 46,1$  МПа, при зсуві –  $\tau = 12,6$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 2,2$  МПа.

Встановлено, що для підвищення фізико-механічних властивостей композитних матеріалів необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 вводити частки карбонату срібла за вмісту  $q = 0,500 \dots 1,000$  мас. ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 (рис. 7). У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: границя міцності під час згинання  $R_{bm} = 68,2 \dots 120,4$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 2,5 \dots 3,4$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 15,3$  кДж/м<sup>2</sup>.

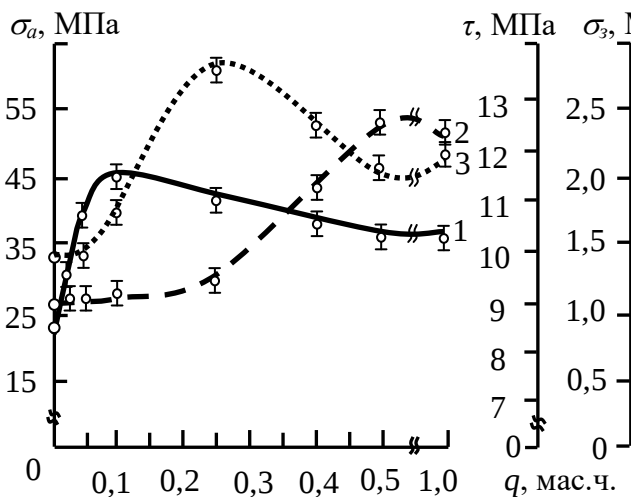


Рис. 6. Залежність адгезійної міцності та залишкових напружень епоксидної матриці від вмісту  $Ag_2CO_3$ :

- 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ );
- 2 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ );
- 3 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ ).

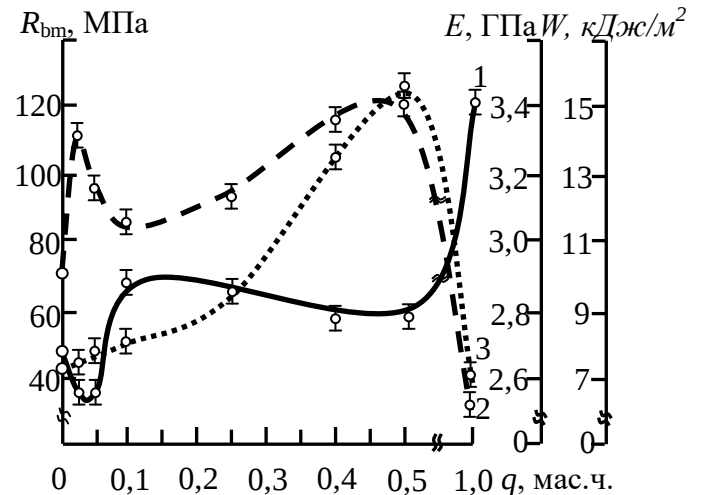


Рис. 7. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту  $Ag_2CO_3$

- 1 – границя міцності під час згинання ( $R_{bm}$ );
- 2 – модуль пружності при згинанні ( $E$ );
- 3 – ударна в'язкість ( $W$ ).

Для підтвердження наведених результатів дослідження методом оптичної мікроскопії досліджували поверхню зламу епоксидної матриці і КМ, модифікованих карбонатом срібла (рис. 8). Фрактограми зламу епоксидних композитів за вмісту часток карбонату срібла  $q = 0,100 \dots 0,500$  мас.ч. характеризуються розгалуженими лініями, але водночас спостерігали формування видовжених голчастих структур з плавними контурами. Тому, можна стверджувати про зменшення, порівняно з вихідною матрицею і іншими досліджуваними композитами ( $q = 0,025 \dots 0,050$  мас.ч. карбонату срібла), напруженого стану у такому матеріалі, зростання в'язкості системи, що приводить до підвищеної його стійкості до руйнування.

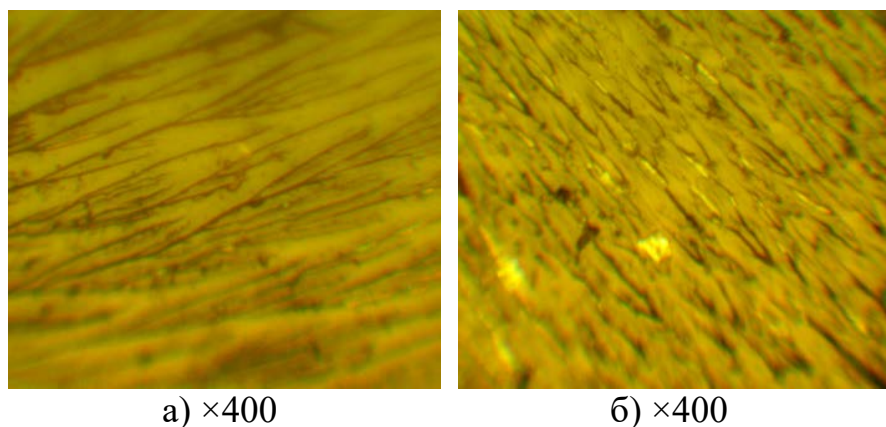


Рис. 8. Фрактограми зламу на-повнених карбонатом срібла епоксидних матриць: а)  $q = 0,025$  мас.ч.; б)  $q = 0,050$  мас.ч.

лімерів, при якій відбуваються фізико-хімічні перетворення, що безпосередньо впливає на властивості виробів чи захисних покриттів у процесі експлуатації. В даному напрямку для отримання точної інформації доцільно використовувати сучасні спектральні методи дослідження (ІЧ-спектральний, термогравіметричний, диференціально-термічний аналіз) процесу структуроутворення на межі поділу фаз «зв'язувач – нанонаповнювач». Вважали доцільним є проведення ІЧ-спектрального аналізу сформованих КМ на різних етапах термічної деструкції (рис. 9). Для експериментальних досліджень обрано КМ із поліпшеними в комплексі теплофізичними властивостями (теплостійкість за Мартенсом, ТКЛР, усадка,  $T_k$ , ДТА-, ТГА-аналіз) –  $q = 0,500$  мас.ч.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

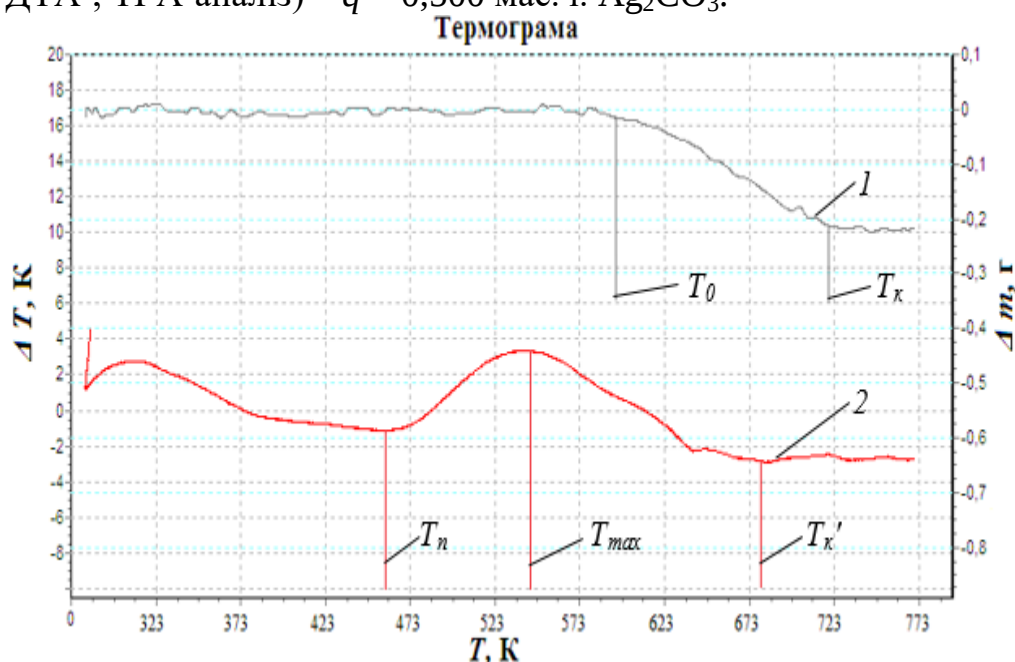


Рис. 9. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу при дослідженні термічної деструкції у КМ, наповнених  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , за вмісту  $q = 0,500$  мас.ч.

( $T_{max}$ ) (рис. 9, крива 2). На основі ІЧ-спектрального аналізу розроблених КМ доведено, що у діапазоні температур  $\Delta T = 293 \dots 454$  К відсутність смуг поглинання не виявлено, порівняно з аналогічними матеріалами, дослідженими за кімнатних температур (рис. 10, а, б). Тобто, відсутність структурних перетворень дає можливість використовувати розроблені матеріали до температури  $T = 454$  К.

Отже, характер фрактограм зламу підтверджує результати досліджень фізико-механічних властивостей матриці з вмістом часток ( $q = 0,500$  мас.ч.), де встановлено максимальні показники модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості композитного матеріалу. Особливої уваги приділяють температурі по-

Вважали за доцільне проведення ІЧ-спектрального аналізу композиту при початковій ( $T_0$ ) і кінцевій температурі втрати маси ( $T_k$ ) (рис. 9, крива 1). Паралельно проводили дослідження процесів, які спостерігали за початкової ( $T_n$ ), кінцевої температури ( $T_k'$ ) і

максимального значення екзотермічного ефекту

Водночас суттєвих структурних перетворень у температурному діапазоні  $T = 454...555$  К також не виявлено. Це свідчить про інтенсивну взаємодію макромолекул зв'язувача з функціональними групами модифікатора, що поліпшує теплофізичні властивості матеріалів. Можна стверджувати про взаємодію функціональних груп модифікатора та епоксидного олігомеру під час структуроутворення матеріалів на молекулярному рівні. Проте, зменшення інтенсивності смуг пропускання, напівширини і відносної величини площі піків вказують на необхідність врахування додаткових факторів (навантаження, крутний момент, пружність, пластичність та ін.) у процесі експлуатації деталей. Особливої уваги заслуговує поведінка розроблених матеріалів при температурах, вищих від  $T = 673$  К. Такі матеріали неможливо використовувати, позаяк спостерігали руйнування великої кількості хімічних зв'язків епоксидної матриці.

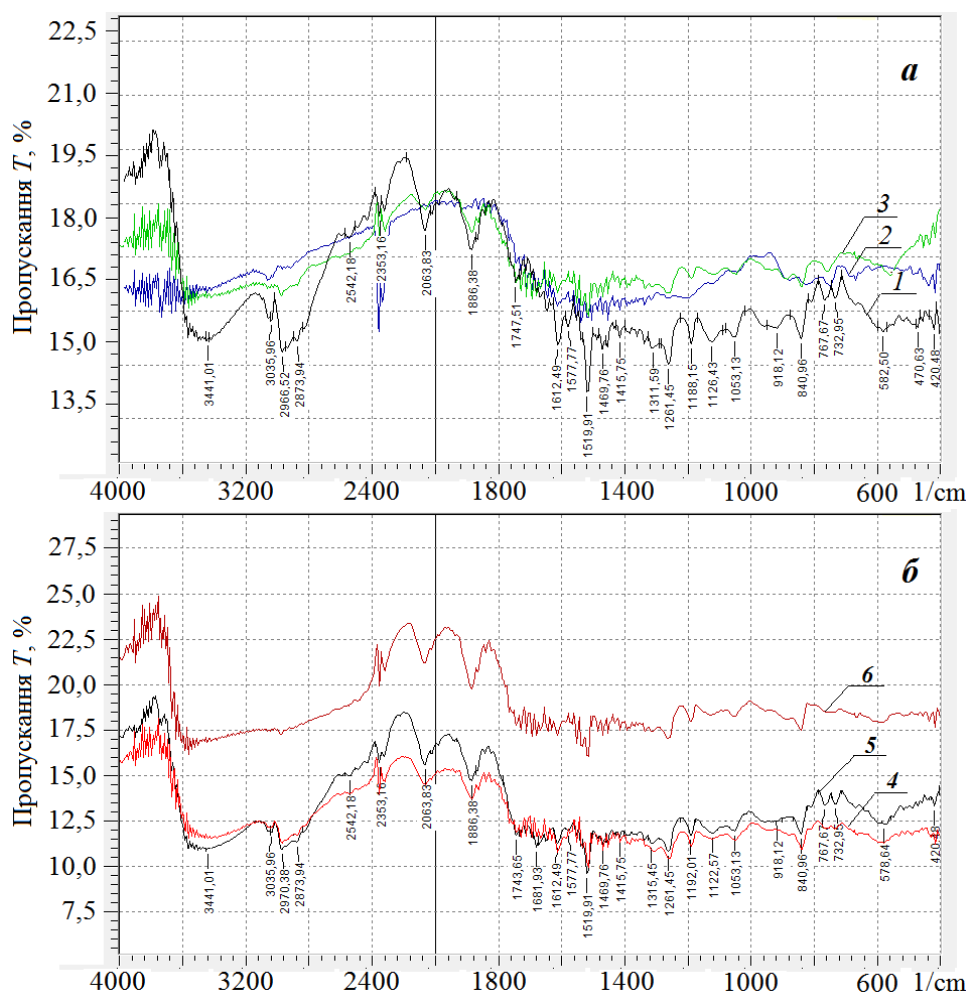


Рис. 10. ІЧ-спектри КМ за вмісту карбонату срібла у кількості  $q = 0,500$  мас.ч. (а, б);

1 – ІЧ-спектр КМ при кімнатній температурі (контрольний зразок);  
 2 – ІЧ-спектр КМ при початковій температурі втрати маси;  
 3 – ІЧ-спектр КМ при кінцевій температурі втрати маси;  
 4 – ІЧ-спектр КМ при початковій температурі екзоэффекту;  
 5 – ІЧ-спектр КМ при максимальному значенні екзоэффекту;  
 6 – ІЧ-спектр КМ при кінцевій температурі екзоэффекту.

**Шостий розділ** присвячено питанням розширення напрямків використання епоксидних композитів, зниженню вартості захисних покриттів при достатньо високих показниках механічної міцності. При відновленні пошкоджених корозійним руйнуванням довговимірних поверхонь складного профілю та значної площі, підвищується вартість на матеріали і відповідно на операції по відновленню. Тому, актуальним є дослідження впливу вторинних енергоресурсів різної фізико-хімічної природи на властивості епоксидних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик поверхонь технологічного устаткування, що додатково забезпечує

зниження вартості на матеріали і відповідно на операції по відновленню. За результатами комплексних досліджень встановлено оптимальний вміст дисперсного наповнювача пічної сажі ПМ-75 (5...10 мкм) у захисних епоксикомпозитних покриттях. Експериментально доведено, що для формування покриттів з поліпшеними адгезійними властивостями (адгезійний шар) необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ( $q = 10$  мас.ч.), дисперсний наповнювач – пічна сажа ПМ-75 ( $q = 25$  мас.ч.). Такий матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 54,1$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 0,87$  МПа (табл. 4). Для формування покриттів з поліпшеними когезійними властивостями (поверхневий шар) необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ( $q = 10$  мас.ч.), дисперсний наповнювач – пічна сажа ПМ-75 ( $q = 20$  мас.ч.).

Таблиця 4 – Вплив вмісту дисперсних наповнювачів на адгезійні властивості композитних матеріалів

| $q$ ,<br>мас.ч. | Адгезійна міцність<br>при відриві, $\sigma_a$ , МПа |      |      |      | Адгезійна міцність<br>при зсуві, $\tau$ , МПа |      |      |     | Залишкові напруження,<br>$\sigma_z$ , МПа |      |     |     |
|-----------------|-----------------------------------------------------|------|------|------|-----------------------------------------------|------|------|-----|-------------------------------------------|------|-----|-----|
|                 | ПМ-75                                               | КвШ  | ЗвШ  | ГШ   | ПМ-75                                         | КвШ  | ЗвШ  | ГШ  | ПМ-75                                     | КвШ  | ЗвШ | ГШ  |
| 10              | 30,0                                                | 37,4 | 35,7 | 22,9 | 2,9                                           | 12,6 | 9,0  | 9,1 | 0,7                                       | 0,24 | 2,4 | 2,0 |
| 20              | 48,1                                                | 43,1 | 45,5 | 23,6 | 3,0                                           | 12,7 | 9,2  | 9,1 | 0,82                                      | 1,32 | 3,1 | 2,7 |
| 40              | 49,3                                                | 52,8 | 45,7 | 27,6 | 3,4                                           | 11,8 | 10,5 | 9,1 | 0,87                                      | 2,80 | 3,3 | 3,0 |
| 60              | 40,0                                                | 41,2 | 29,2 | 34,3 | 3,5                                           | 11,6 | 9,2  | 9,2 | 0,74                                      | 2,80 | 1,8 | 3,0 |
| 80              | -                                                   | 33,0 | 27,7 | 31,0 | -                                             | 11,0 | 9,0  | 9,3 | -                                         | 3,34 | 1,5 | -   |

Таблиця 5 – Вплив вмісту дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості і теплостійкість композитних матеріалів

| $q$ ,<br>мас.ч. | Границя міцності під<br>час згинання,<br>$R_{bm}$ , МПа |      |      |      | Модуль пружності<br>при згинанні, $E$ , ГПа |     |     |     | Ударна<br>в'язкість,<br>$W$ , кДж/м <sup>2</sup> |     | Теплостійкість<br>(за Мартенсом), $T$ , К |     |     |     |
|-----------------|---------------------------------------------------------|------|------|------|---------------------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------|-----|-----|-----|
|                 | ПМ-75                                                   | КвШ  | ЗвШ  | ГШ   | ПМ-75                                       | КвШ | ЗвШ | ГШ  | ПМ-75                                            | ГШ  | ПМ-75                                     | КвШ | ЗвШ | ГШ  |
| 10              | 60,0                                                    | 49,4 | 48,3 | 49,0 | 2,9                                         | 3,7 | 3,0 | 3,0 | 10,2                                             | 7,4 | 344                                       | 345 | 341 | 343 |
| 20              | 62,0                                                    | 49,4 | 48,5 | 53,0 | 3,0                                         | 3,7 | 3,0 | 3,1 | 9,9                                              | 7,9 | 344                                       | 348 | 343 | 358 |
| 40              | 55,0                                                    | 55,0 | 52,5 | 55,0 | 3,4                                         | 4,7 | 4,7 | 3,4 | 9,2                                              | 9,0 | 343                                       | 350 | 342 | 364 |
| 60              | 53,0                                                    | 52,4 | 48,9 | 51,0 | 3,5                                         | 5,0 | 4,0 | 3,7 | 8,9                                              | 8,9 | 342                                       | 356 | 347 | 367 |
| 80              | -                                                       | 48,0 | 48,0 | 48,0 | -                                           | 5,3 | 4,7 | 3,6 | -                                                | 8,5 | -                                         | 356 | 351 | 367 |

Такий матеріал відзначається наступними властивостями: границя міцності під час згинання і –  $R_{bm} = 60,0$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 3,0$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 9,8$  кДж/м<sup>2</sup> (табл. 5), теплостійкість (за Мартенсом) –  $T = 344$  К, термічний коефіцієнт лінійного розширення у високотемпературній області ( $\Delta T = 303...473$  К) –  $\alpha = (6,53) \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, а усадка захисних покриттів не перевищує  $\epsilon = 1$  %.

Результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з випробуваннями фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів. Зокрема, за вмісту дисперсної пічної сажі ПМ-75 у кількості  $q = 20...25$  мас.ч. спостерігали однорідну топологію поверхні зламу, що характеризує в'язкий стан структури матеріалів. Такі композити відзначаються довговічністю у процесі експлуатації (рис. 11, а, б).

На основі експериментальних досліджень встановлено оптимальний вміст конвертерного (КвШ), зварювального (ЗвШ) і гранульованого (ГШ) шлаків для формування матеріалів із підвищеними адгезійними і когезійними властивостями.

Показано, що для формування покриттів з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ( $q = 40$  мас.ч.), дисперсний наповнювач – конвертерний шлак (КвШ) ( $q = 25$  мас.ч.). Такий матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 52,83$  МПа, при зсуві –  $\tau = 11,8$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 2,8$  МПа (див. табл. 4). Доведено (див. табл. 5), що для формування матеріалів з поліпшеними фізико-механічними властивостями у комплексі необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.) вводити наповнювач КвШ за вмісту  $q = 40$  мас. ч. У такому випадку формується матеріал із наступними властивостями: границя міцності під час згинання –  $R_{bm} = 55,0$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 4,7$  ГПа (що у 1,7 рази перевищує значення когезійної міцності не модифікованої матриці).

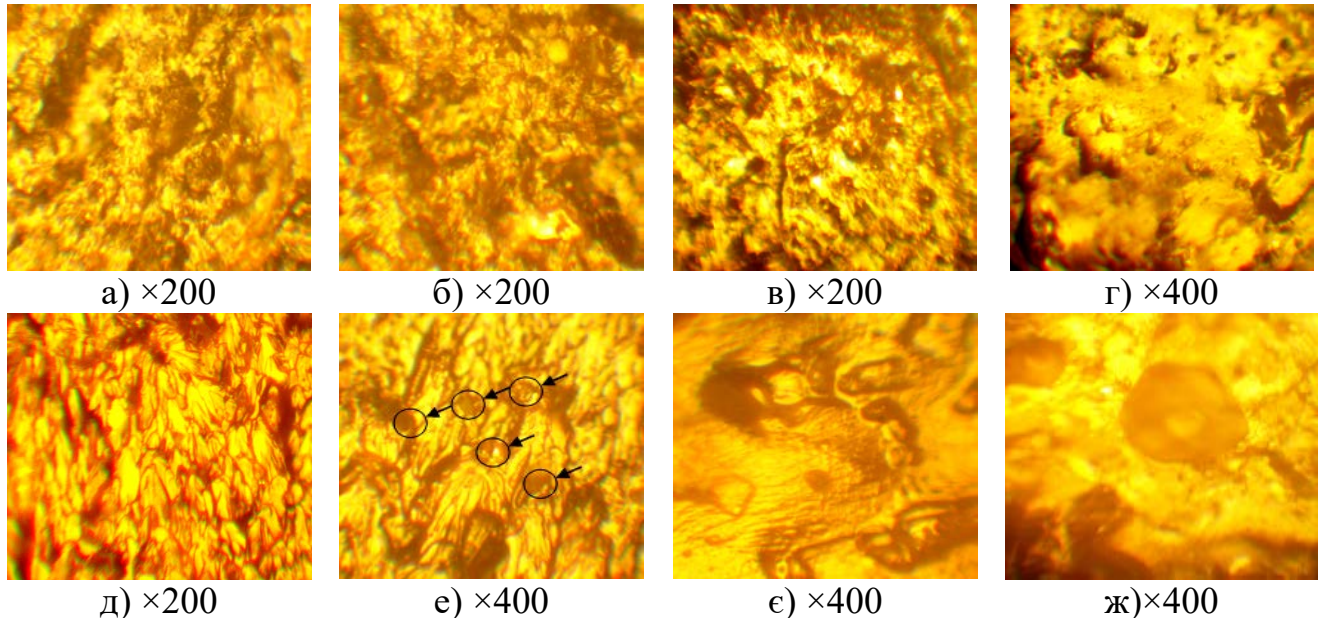


Рис. 11. Фрактограми зламу композитних матеріалів із дисперсними частками у вигляді відходів від промислового виробництва: а)  $q = 20$  мас.ч. ПМ-75; б)  $q = 25$  мас.ч. ПМ-75; в), г)  $q = 40$  мас.ч. КвШ; д), е)  $q = 40$  мас.ч. ЗвШ; є), ж)  $q = 40$  мас.ч. ГШ

Додатково методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу епоксидної матриці і розроблених композитних матеріалів (рис. 11, в, г). Показано, що поверхня зламу епоксидного КМ за вмісту наповнювача КвШ у кількості  $q = 40$  мас.ч. характеризуються впорядкованою структурою, без наявних включень,

що дає можливість стверджувати про максимальний ступінь його зшивання та можливість тривалої експлуатації розроблених матеріалів.

Встановлено оптимальний вміст зварювального шлаку ( $q = 40$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА) для формування КМ з поліпшеними фізико-механічними властивостями, який характеризується наступними властивостями: границя міцності під час згинання –  $R_{bm} = 52,5$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 4,7$  ГПа (що у 1,7 рази перевищує значення когезійної міцності не модифікованої матриці) (див. табл. 5). Аналіз топології поверхні зламу КМ із вмістом ЗвШ у кількості  $q = 40$  мас.ч. (рис. 11, д, е) дозволяє констатувати, що такі матеріали характеризуються впорядкованою структурою з рівномірно розподіленими частками у об'ємі полімеру.

Встановлено оптимальний вміст гранульованого шлаку ( $q = 40$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА) для формування КМ, який характеризується наступними властивостями: границя міцності під час згинання –  $R_{bm} = 55,0$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 3,4$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 9,0$  кДж/м<sup>2</sup> (див. табл. 5). Аналіз топології поверхні зламу КМ із вмістом ЗвШ у кількості  $q = 40$  мас.ч. (рис. 11, є, ж) дозволяє констатувати, що такі матеріали характеризуються впорядкованою структурою з рівномірно розподіленими частками у об'ємі полімеру.

На основі проведених досліджень можна констатувати, що використання відходів промислового виробництва при формуванні епоксидних композитів є досить ефективним.

**Сьомий розділ** присвячений розробці КМ і захисних покриттів на їх основі для застосування у суднобудівній, автомобільній, хімічній промисловості. При цьому використано експериментально-статистичне прогнозування властивостей захисних покриттів із урахуванням компонентів у епоксидному зв'язувачі, для забезпечення високих показників експлуатаційних характеристик матеріалів. Вибір компонентів виконували на основі досліджень, наведених у розділах 3-6.

На попередньому етапі експериментально досліджували фізико-механічні (границя міцності під час згинання,  $R_{bm}$ , МПа; модуль пружності при згинанні,  $E$ , ГПа) і теплофізичні (теплостійкість (за Мартенсом),  $T$ , К) властивості КМ, що містять модифікатор ( $q = 0,01$  мас. ч.), нано- і мікродисперсний наповнювач. Для оцінювання властивостей і оптимізації вмісту добавок у КМ проводили статистичну обробку результатів експерименту за допомогою прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI. Після статистичної обробки результатів випробувань отримали математичні моделі фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів:

$$\begin{aligned} R_{bm} &= 87,93 + 1406,7 \cdot q_1 - 2,005 \cdot q_2 - 11575,3 \cdot q_1^2 - 5,134 \cdot q_1 \cdot q_2 + 0,0203 \cdot q_2^2 \\ E &= 2,82 + 104,72 \cdot q_1 + 0,0229 \cdot q_2 - 824,3 \cdot q_1^2 - 0,649 \cdot q_1 \cdot q_2 - 0,000132 \cdot q_2^2 \\ T &= 303,8 + 703,2 \cdot q_1 + 1,256 \cdot q_2 - 1661,15 \cdot q_1^2 - 11,54 \cdot q_1 \cdot q_2 - 0,00965 \cdot q_2^2 \end{aligned}$$

На рис. 12 наведено результати моделювання властивостей КМ при змінних значення двох факторів (вміст наповнювача фулерену  $C_{60}$  ( $q_1$ ), вміст наповнювача

конвертерного шлаку ( $q_2$ ). За результатами математичного моделювання було вибрано КМ з вмістом модифікатора і різним вмістом двокомпонентної добавки (модифікатора 3,3<sup>1</sup> – (1,4-фенілен) біс(2-хлоропропіонітрил), нано- і мікродисперсних часток) з метою проведення наступних випробувань гідроабразивної зносостійкості. Випробовували п'ять складів покриттів:

- матриця (контрольний зразок) (матрицю формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20 : твердник ПЕПА – 100 : 10);

- КМ 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв'язувач : модифікатор 3,3<sup>1</sup> – (1,4-фенілен) біс(2 – хлоропропіонітрил) (ФБХПН) : фулерен C<sub>60</sub> (5 нм) : конвертерний шлак (КвШ) (60...63 мкм) – 100 : 0,01 : 0,06 : 40);

- КМ 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв'язувач : модифікатор ФБХПН: C<sub>60</sub>: КвШ – 100:0,01: 0,04 : 60);

- КМ 3 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв'язувач : модифікатор ФБХПН: C<sub>60</sub> : зварювальний шлак (ЗвШ) (60...63 мкм) – 100 : 0,01 : 0,05 : 60);

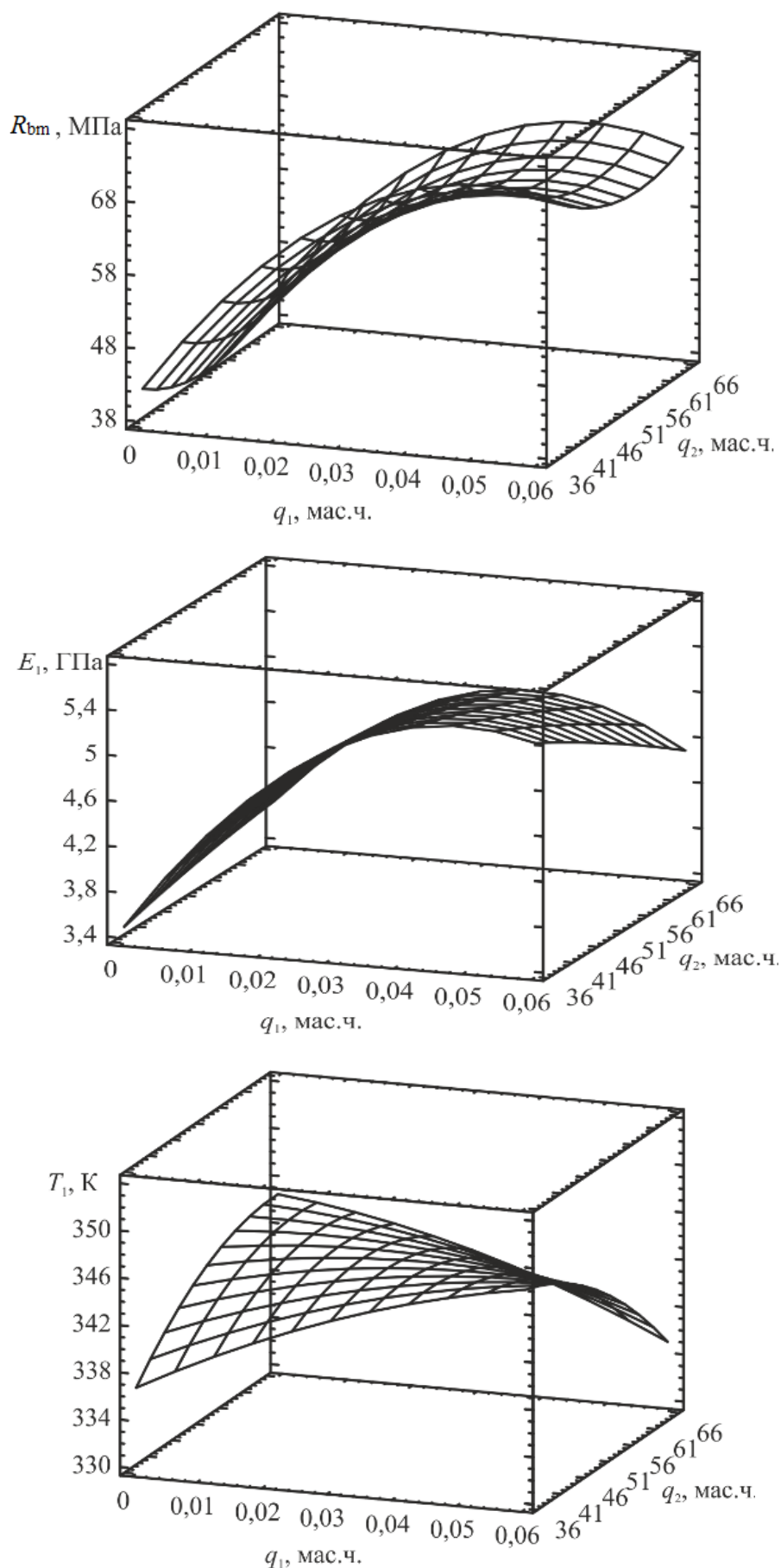


Рис. 12. Поверхні відгуків  $R_{bm}$ ,  $E$  і  $T$

- КМ 4 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор ФБХПН :  $C_{60}$  : ЗвШ – 100 : 0,01 : 0,03 : 80).

Встановлено, що поліпшеними показниками зносостійкості відзначається полімерний композит, що складається з наступних компонентів: епоксидна діанова смола –  $q = 100$  мас.ч., твердник поліетиленполіамін –  $q = 10$  мас.ч., модифікатор 3,3<sup>1</sup> – (1,4-фенілен)біс(2 – хлоропропіонітрил) –  $q = 0,01$  мас.ч., фулерен  $C_{60}$  –  $q = 0,05$  мас.ч., зварювальний шлак –  $q = 60$  мас.ч. Встановлено, що при куті атаки гідроабразиву  $\alpha = 45^\circ$  зносостійкість композиту підвищується стосовно матриці від  $K_z = 1,4$  до  $K_z = 2,5$ . Під час зношування матеріалу домінуючим є механізм мікрорізання і частково пластичної деформації, коли абразивні частки вклинюються у поверхневий шар композиту, пластично деформуючи при цьому епоксидну матрицю.

Для протикорозійного захисту технологічного устаткування морського та річкового транспорту, яке експлуатують у агресивних середовищах, досліджували розроблені захисні покриття на основі епоксидного зв’язувача з двокомпонентним бідисперсним наповнювачем, вміст якого попередньо визначали за допомогою прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI. Після статистичної обробки результатів випробувань отримали математичні моделі фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів:

$$E = 5,04 - 0,0079 \cdot q_3 + 0,304 \cdot q_1^2 - 0,021 \cdot q_3^2$$

$$W = 14,45 - 0,757 \cdot q_1 - 0,959 \cdot q_3 + 0,108 \cdot q_3^2$$

$$T = 372,4 + 16,09 \cdot q_1 - 5,434 \cdot q_1^2 - 3124,8 \cdot q_2^2$$

$$\alpha = 1,943 + 0,409 \cdot q_1 + 0,0943 \cdot q_3 - 162,5 \cdot q_2^2$$

За результатами математичного моделювання було вибрано КМ з різним вмістом трикомпонентної добавки (вміст модифікатора 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензену ( $q_1$ ), вміст ультрадисперсного алмазу ( $q_2$ ), вміст дисперсних наповнювачів ( $q_3$ )) з метою проведення випробувань їх корозійної тривкості. Випробовували п’ять складів антикорозійних покриттів, що мають інші компоненти:

- матриця (контрольний зразок) (матрицю формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20 : твердник ПЕПА – 100 : 10);

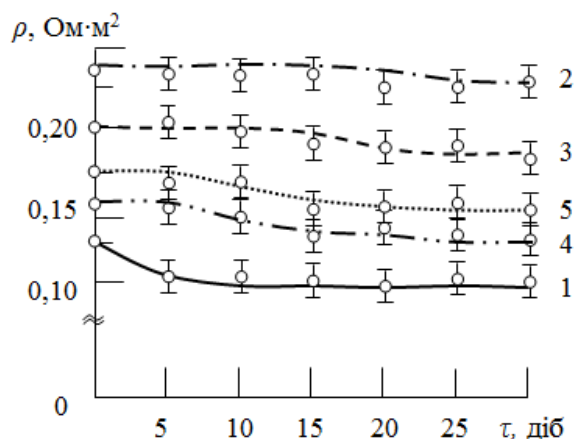
- КП 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензен (ДЕТКБ): ультрадисперсний алмаз (УДА) ( $d = 4...6$  нм): карбонат літію ( $8...10$  мкм) – 100 : 0,25 : 0,05 : 0,5);

- КП 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор ДЕТКБ : УДА : карбонат літію – 100 : 1,5 : 0,08 : 3,0);

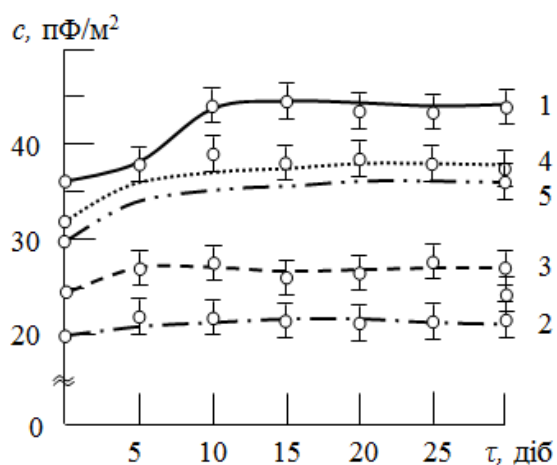
- КП 3 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор ДЕТКБ : УДА : карбонат нікелю ( $8...10$  мкм) – 100 : 0,25 : 0,05 : 3,0);

- КП 4 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв’язувач : модифікатор ДЕТКБ : УДА : карбонат нікелю – 100 : 1,5 : 0,08 : 10,0).

Встановлено (рис. 13, а, крива 1-5), що введення часток наповнювачів приводить до покращення захисних властивостей покриттів. Зокрема, найбільшим значення питомого опору ( $\rho = 0,22 \dots 0,23 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ ) впродовж усього часу дослідження характеризується композитне покриття КП 1. Це можна пояснити підвищеною когезійною міцністю епоксидного КМ з двокомпонентним наповнювачем, а різна дисперсність часток зумовлює ущільнення полімеру, який є бар'єром для проникнення агресивного середовища. Слід звернути увагу на незначну зміну питомого опору у вибраному інтервалі тривалості дослідження. Встановлено (рис. 13, а крива 2), що питомий опір КМ1 є більшим у 2 рази (порівняно з епоксидною матрицею) впродовж 30 діб дослідження.



а)



б)

Рис. 13. Часова зміна питомого опору (а) та питомої ємності (б) захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивному середовищі морської води: 1 – матриця (контрольний зразок); 2 – КП 1; 3 – КП 2; 4 – КП 3; 5 – КП 4

покриття для підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування. Впроваджено результати роботи на: ПП «Інженерне бюро» «Корвет» (м. Херсон), що забезпечує підвищення антикорозійних властивостей довговимірних поверхонь складної конфігурації у 2,0...2,5 рази, зменшення періодичності

Наведене вище опосередковано свідчить про відсутність напруженого стану у КП 1 і незначну кількість мікротріщин у об'ємі захисного покриття, що додатково узгоджується з результатами випробувань методом оптичної мікроскопії. Отже, введення у зв'язувач двокомпонентного наповнювача за критичного вмісту створює умови для уповільнення процесу дифузії зовнішнього середовища, що, як наслідок, забезпечує стабільність значень питомого опору впродовж усього інтервалу дослідження. Додатково досліджено зміну питомої ємності композитів і доведено, що динаміка питомого опору і питомої ємності у часу корелюють (див. рис. 13). Показано, що впродовж 30 діб дослідження у агресивному середовищі найнижчими значеннями питомої ємності ( $\epsilon = 20 \dots 22 \text{ пФ/м}^2$ ) характеризується КП 1 (що у 2,1 рази менше, порівняно з питомою ємністю епоксидної матриці). Це додатково підтверджує припущення про уповільнення процесу дифузії у захисному покритті. Отримані експериментальні результати порівняльних випробувань свідчать про високі експлуатаційні характеристики і доцільність використання нових матеріалів (табл. 6).

На основі проведених досліджень розроблено епоксидні композити і захисні

відновлення дефектних ділянок палуб, металевих платформ, надбудов у 1,5...2 рази; підприємстві ТОВ «Херсонське суднобудівне підприємство» (м. Херсон), що забезпечує підвищення антикорозійних властивостей устаткування у 2,0...2,3 рази, збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації устаткування у 3,0...3,6 рази, зменшення періодичності нанесення захисного покриття у 2 рази; ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» (м. Тернопіль), що забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей у 2,1 рази, показників антикорозійних властивостей у 1,8 рази, показників гідроабразивної зносостійкості у 2,4 рази, міжремонтний ресурс експлуатації деталей у 3,4 рази; підприємстві LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польща), що забезпечує підвищення адгезійних властивостей покриття у 1,5...2,0 рази; підвищення фізико-механічних властивостей покриття у 2 рази.

Технологія формування матеріалів полягає у наступному (рис. 14):

- просушування інгредієнтів впродовж  $t = 1$  год за температури  $T = 397$  К з метою видалення вологи;

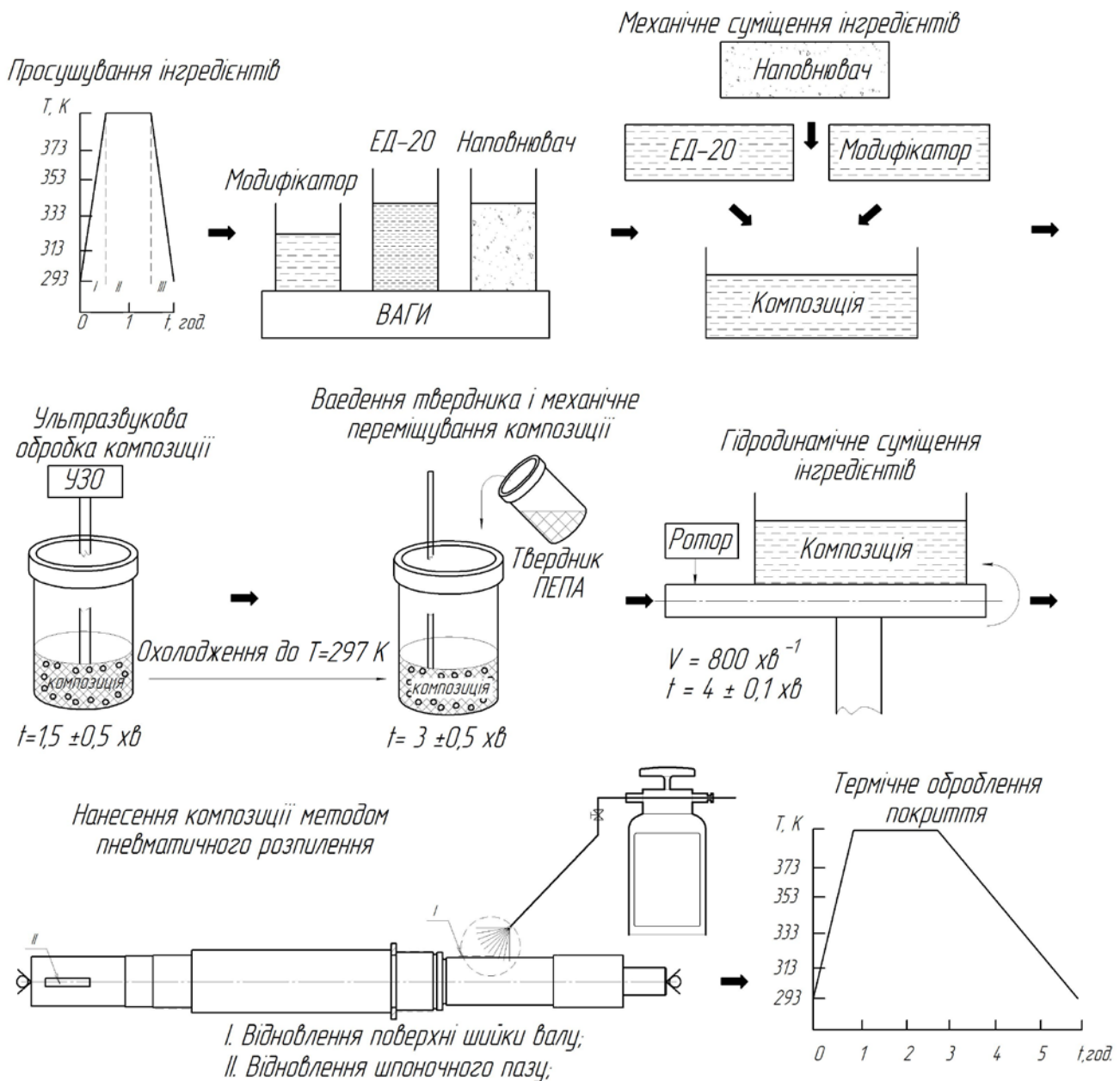


Рис. 14. Технологія формування розроблених матеріалів

- зважування інгредієнтів (вміст інгредієнтів обирають відповідно до результатів дослідження);
- механічне суміщення інгредієнтів;
- ультразвукова обробка композиції впродовж  $t = 1,5$  хв, для поліпшення змочування поверхні часток наповнювача зв'язувачем та рівномірно розподілу у об'ємі епоксидного олігомеру. Це приводить до активації міжфазової взаємодії і, як наслідок, поліпшуються властивості матеріалів;
- охолодження до кімнатної температури  $T = 297$  К;
- введення твердника і механічне перемішування композиції впродовж  $t = 3$  хв;
- гідродинамічне суміщення інгредієнтів впродовж  $t = 4$  хв;
- нанесення композиції методом пневматичного розпилення;
- термічне зшивання композиції (термічна обробка) впродовж  $120 \pm 2$  хв.

Таблиця 6 – Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих захисних покриттів

| Показник                                          | ПКМ-1      | ПКМ-2       | ПКМ-3       | ПКМ-4      | ПКМ-5       | ПКМ-6       | ЗП 1          | ЗП 2          | ЗП 3          |
|---------------------------------------------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| Адгезійна міцність, $\sigma_a$ , МПа              | 54,1       | 25,6...35,0 | 30,5...40,0 | 56,9       | 30,5...40,0 | 46,1        | 5...15        | 22...24       | –             |
| Границя міцності під час згинання, $R_{bm}$ , МПа | 74,0       | 93,1        | 67,1        | 89,6       | 46,6...55   | 120,4       | 34...36       | 65...68       | 24...32       |
| Модуль пружності при згинанні, $E$ , ГПа          | 5,4        | 4,82        | 4,9         | 3,3        | 4,67        | 3,4         | 2,6           | 2,2           | 1,8...2,0     |
| Ударна в'язкість, $W$ , Дж/см <sup>2</sup>        | 9,5...10,2 | 13,46       | 9,6...10,0  | 9,5...10,4 | 10,46       | 15,3        | 0,2...0,5     | 0,4...0,9     | 0,1...0,4     |
| Корозійна тривкість, $\rho$ , Ом·м <sup>2</sup>   | –          | 0,18...0,20 | –           | –          | 0,16...0,17 | 0,16...0,19 | 0,082...0,084 | 0,094...0,097 | 0,077...0,079 |
| Коефіцієнт зносостійкості, $K_z$                  | 2,1        | –           | 2,5         | –          | 2,3         | –           | 1,6           | 1,8           | 1,7           |
| Теплостійкість, К                                 | 347        | 359         | 348         | 344        | 363         | 360         | 347           | 348           | 360           |
| Товщина плівки, мкм                               | 0,1...0,2  | 0,1...0,2   | 0,1...0,2   | до 0,1     | 0,1...0,2   | 0,1...0,2   | 0,1...0,2     | 0,1...0,3     | 0,2...0,5     |
| Час повної полімеризації, год                     | 72...85    | 72...85     | 72...85     | 72...85    | 72...85     | 72...85     | 168           | 124           | 92            |
| Вартість покриття, у.о./кг                        | 5,9        | 6,1         | 7,1         | 6,0        | 7,2         | 6,3         | 12,4          | 10,2          | 9,6           |

Примітка. ЗП 1 – Покриття фірми Kronocoat universal (Великобританія); ЗП 2 – Покриття фірми Marine service jaroszewicz (Польща); ЗП 3 – Покриття фірми Thordon bearings (Канада)

У додатках наведено документи, що підтверджують промислове впровадження результатів дослідження на підприємстві і у навчальному процесі.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна проблема – збільшення ресурсу роботи технологічного устаткування водного транспорту за рахунок використання розроблених модифікованих захисних покриттів різного функціонального призначення. Вирішення науково-технічної проблеми полягає у розробці методів спрямованого впливу на активацію катіонних механізмів взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволило створити новий клас композитних матеріалів армованих нановуглецевими добавками і покриттів на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик, призначених для

відновлення технологічного устаткування водного транспорту. У результаті виконання роботи отримано такі результати:

1. Забезпечено синергетичний ефект підвищення властивостей епоксидних композитів шляхом введенням модифікаторів 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропіоамід у кількості  $q = 1,00$  мас.ч на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 та 10 мас.ч. твердника поліетиленполіаміну, що дозволило збільшити у 1,7 рази адгезійну міцність. Введення модифікатора 1,4-біс(п,п-діетилдитіокарбамато)бензен у кількості  $q = 0,10$  мас.ч. забезпечує збільшення фізико-механічних властивостей у 2,0 рази. Встановлена фізико-хімічна взаємодія інгредієнтів у процесі структуроутворення модифікованих композитів, що полягає в утворенні нових смуг поглинання -ОН-, -NH- груп (ІЧ-спектральний аналіз), формуванні в'язкого руйнування розроблених композитів (оптична мікроскопія).

2. Методом ІЧ-спектрального аналізу (при  $\nu = 400...4000 \text{ см}^{-1}$ ) встановлено зміну процесу кінетики зшивання розроблених нанокомпозитів, що приводить до підвищення адгезійної міцності з  $\sigma_a = 24,4 \text{ МПа}$  (для епоксидної матриці) до  $\sigma_a = 56,9 \text{ МПа}$  і з  $\tau = 9,0 \text{ МПа}$  до  $\tau = 11,3 \text{ МПа}$  при введенні вуглецевих нанотрубок за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. Підвищення фізико-механічних властивостей: модуля пружності при згинанні з  $E = 2,9 \text{ ГПа}$  до  $E = 3,2 \text{ ГПа}$ , границі міцності під час згинання з  $R_{bm} = 48,0 \text{ МПа}$  до  $R_{bm} = 102,2 \text{ МПа}$ , ударної в'язкості з  $W = 0,7 \text{ Дж/см}^2$  до  $W = 1,8 \text{ Дж/см}^2$  при введенні фулерену  $C_{60}$  за вмісту  $q = 0,050$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

3. Методом електронної мікроскопії, встановлено однорідність фасіток в об'ємі композитів, наповнених вуглецевими нанодобавками, що свідчить про їх високі показники фізико-механічних властивостей. Доведено, що максимальне значення навантаження ( $P = 10,2...11,2 \text{ кН}$ ) у момент руйнування композитів і час поширення тріщини ( $\tau = 0,17...0,25 \text{ мс.}$ ) для нанокомпозитів із вмістом часток ультрадисперсного алмазу  $q = 0,025$  мас.ч., фулерену  $C_{60} - q = 0,025$  мас.ч., вуглецевих нанотрубок –  $q = 0,010$  мас.ч., зростають у 1,7...2,5 рази відносно епоксидної матриці.

4. Встановлено підвищення термостійкості композитів за рахунок покращення фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз при введенні фулерену  $C_{60}$  (0,010...0,050 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача та вуглецевих нанотрубок 0,010...0,075 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача). Доведено, що температура початку втрати маси зростає з 593 К до 601 К та з 593 К до 607 К відповідно. Виявлено збільшення температури на 28...48 К початкової втрати маси.

5. Доведено, що в діапазоні температур  $T = 323...454 \text{ К}$  структурних перетворень, що пов'язані з руйнуванням як бокових груп, так і основного ланцюга не виявлено. При  $T = 454...530 \text{ К}$  спостерігали початок структурних перетворень, при якому відбувається руйнування -С-С-, -С-N-, -С-O-, -СН- зв'язків метиленової -СН<sub>2</sub>- і метильної СН<sub>3</sub>-С груп. За  $T = 530...737 \text{ К}$  присутня деструкція, при якій руйнується значна кількість груп: -СН<sub>2</sub>-, епоксидних, алкінних, гідроксильних, парабензолу. На основі аналізу фізико-хімічних процесів термічної деструкції встановлено температурний діапазон стабільної роботи композитів ( $T = 293...454 \text{ К}$ ), що дозволяє експлуатувати матеріали та захисні покриття на їх основі без зміни властивостей.

6. Встановлено механізм, що дозволяє виявити вплив тангенсійних, нормальних напружень та їх перерозподіл на фізико-механічні характеристики композитів за різного вмісту дисперсних добавок. При вмісті карбонату срібла  $q = 0,100 \dots 0,500$  мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача адгезійна міцність при відриві зростає до 46,1 МПа, а зсуві до 12,6 МПа, залишкові напруження становлять  $\sigma_z = 2,2$  МПа. Збільшення концентрації з  $q = 0,500$  до  $q = 1,000$  мас.ч. при зниженні на 20...25% показника  $\sigma_z$ , приводять до збільшення границі міцності під час згинання до  $R_{bm} = 68,0 \dots 120,4$  МПа, модуля пружності при згинанні до  $E = 2,5 \dots 3,4$  МПа, ударної в'язкості до  $W = 15,3$  кДж/м<sup>2</sup>.

7. Методами ІЧ-спектроскопії доведено додаткове структуроутворення між інгредієнтами композиту за рахунок фізико-хімічної взаємодії при введенні активних по відношенні до епоксидної матриці дисперсій відходів виробництва. Встановлено зростання адгезійної міцності з  $\sigma_a = 24,4$  МПа (для епоксидної матриці) до  $\sigma_a = 52,8$  МПа, границі міцності під час згинання з  $R_{bm} = 48,0$  МПа до  $R_{bm} = 55$  МПа, модуля пружності при згинанні з  $E = 2,9$  ГПа (для епоксидної матриці) до  $E = 5,0$  ГПа, теплостійкості з  $T = 341$  К (для епоксидної матриці) до  $T = 367$  К. Підвищення показників адгезійної і когезійної міцності зумовлено взаємодією одинарних зв'язків -C-N-, -C-C-, -C-O-, -CH- добавок із боковими групами та сегментами макромолекул епоксидного зв'язувача.

8. Встановлено, що при куті атаки гідроабразиву  $\alpha = 45^\circ$  зносостійкість розроблених композитів, які містять модифікатор 3,31 – (1,4-фенілен)біс(2 – хлоропропіонітрил) – 0,01 мас.ч., фулерен C<sub>60</sub> – 0,05 мас.ч., зварювальний шлак – 60 мас.ч. підвищується відносно матриці від  $K_z = 1,4$  до  $K_z = 2,5$  (у 1,7 рази є більшим, порівняно із зносостійкістю епоксидної матриці), що зумовлено фрикційною взаємодією де переважає механізм мікрорізання.

9. Доведено, що після витримки впродовж  $\tau = 30$  діб у агресивному середовищі морської води розроблених покриттів, які містять модифікатор 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензен – 0,25 мас.ч., ультрадисперсний алмаз – 0,05 мас.ч., карбонат літію – 0,5 мас.ч., питомий опір покриття становить  $\rho = 0,22 \dots 0,23$  Ом·м<sup>2</sup>, що у 2 рази перевищує питомий опір епоксидної матриці. Після витримки покриття у середовищі морської води впродовж  $\tau = 30$  діб показники його питомої ємності становлять  $c = 22$  пФ/м<sup>2</sup>, що у 2,1 рази менше, порівняно з питомою ємністю епоксидної матриці.

10. Впровадження розроблених епоксикомпозитів для покриттів на ПП «Інженерне бюро» «Корвет» (м. Херсон), ТОВ «Херсонське суднобудівне підприємство» (м. Херсон), ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» (м. Тернопіль) та підприємстві LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польща). Підвищення фізико-механічних, у тому числі адгезійних, антикорозійних властивостей у 1,5...2,5 рази, забезпечує збільшення експлуатаційних характеристик покриттів у 2...3,6 рази.

**Основні результати роботи висвітлено у наступних публікаціях:**

**Статті у виданнях, що входять до Міжнародних наукометричних баз Scopus:**

1. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V., Aleksenko V.L. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites // Materials Science.-Vol. 49, Number 5. – 2014. – P.696-702. (DOI:10.1007/s11003-014-9664-

0) (Внесок дисертанта: оптимізація режимів ультразвукової обробки композицій, проведення досліджень механічних властивостей матеріалів).

2. Buketov A.V., **Sapronov O.O.**, Brailo M.V. Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler // *Strength of Materials*. – Vol. 46, No 5. – 2014. – P.717-723. (DOI: 10.1007/s11223-014-9605-z) (Внесок дисертанта: обґрунтування закономірності зміни теплофізичних властивостей композитів при збільшенні вмісту двокомпонентного наповнювача).

3. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites // A.Buketov, P.Maruschak, **O.Sapronov**, M.Brailo, O.Leshchenko, L.Bencheikh, A.Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. – 628. – P. 167-179. (DOI:10.1080/15421406.2015.1137122) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом ДТА-, ТГА-, ІЧ-спектрального аналізу).

4. Buketov A. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites / A. Buketov, P. Maruschak, **O. Sapronov**, D. Zinchenko, V. Yatsyuk, S. Panin // *Transport* – 2016. – Vol. – 31(3). – P. 333-342. (DOI: 10.3846/16484142.2016.1212267) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей матеріалів).

5. **Sapronov O. O.** Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O. O. Sapronov, A. V. Buketov, D. O. Zinchenko, V. M. Yatsyuk // *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal* – 2017. – Vol. – 8(1). – P. 47-65. (DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v8.i1.10) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом ДТА-, ТГА-, ІЧ-спектрального аналізу).

6. Buketov, A.V. Investigation of the Hydroabrasive Wear of Epoxy Composites with Two-Component Filler / A.V.Buketov, **O.O.Sapronov**, M.V.Brailo, D.O.Zinchenko, V.D.Nihalatii // *Materials Science*. – Vol. 53, Number 1. – 2017. – P.62-66. (DOI 10.1007/s11003-017-0044-4) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження коефіцієнта зносостійкості).

7. Buketov. A. V. Mechanical Characteristics of Epoxy Nanocomposite Coatings with Ultradisperse Diamond Particles / A. V. Buketov, N. A. Dolgov, A. A. Sapronov, V. D. Nigalatii, N. V. Babich // *Strength of Materials*. – Vol. 49, No 3. – 2017. – P.473-480. (DOI 10.1007/s11223-017-9888-y) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом оптичної мікроскопії).

8. Buketov A.V. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C<sub>60</sub> particles / A.V. Buketov, **A.A. Sapronov**, N.N. Buketova, M.V. Brailo, P.O. Marushak, S.V. Panin, M.Yu. Amelin // *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal* – 2018. – Vol. – 9(2) . – P. 141-161. (DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом електронної мікроскопії та ударної в'язкості).

9. Brailo M. The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport / M. Brailo, A. Buketov, S. Yakushchenko, **O. Sapronov**, V. Vynar, O. Kobelnik // *Materials Performance and Characterization*. – Vol.7, No.1. – 2018, P. 275–299. (DOI: 10.1520/MPC20170161) (Внесок дисертанта: статистична обробка результатів дослідження).

10. Buketov. A. V. Adhesive pull and shear strength of epoxy nanocomposite coatings filled with ultradispersed diamond / A.V. Buketov, N.A. Dolgov, **A.A. Sapronov**, and V.D. Nigalatii // *Strength of Materials*. – Vol. 50, No 3. – 2018. – P.425-

431. (DOI: 10.1007/s11223-018-9986-5) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження адгезійної міцності матеріалів).

11. Buketov A.V. The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport / A.V. Buketov, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, **O.O. Saprionov** // Journal of Marine Engineering and Technology). 10.1080 / 20464177.2018.1530171. (DOI: 10.1080/20464177.2018.1530171) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження теплофізичних властивостей матеріалів).

12. Buketov A.V. Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions / A.V. Buketov, **O.O. Saprionov**, M.V.Brailo, P.O. Maruschak, S.V. Yakushchenko, S.V. Panin, V.D. Nigalatiy // Mechanics of Advanced Materials and Structures. (DOI: 10.1080/15376494.2018.1495788) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження ударної в'язкості матеріалів).

13. Akimov A.V. Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair / A.V. Akimov, A.V.Buketov, **O.O. Saprionov**, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, S.A. Smetankin // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – Vol. 10. – № 2. – 2019. – pp. 117-134. (DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026989) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів ДТА- і ТГА-аналізу).

14. **Saprionov O.O.** Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating / O.O.Saprionov, A.V.Buketov, P.O.Maruschak, S.V.Panin, M.V.Brailo, S.V.Yakushchenko, A.V.Saprionova, O.V.Leshchenko, A.Menou // Funct. Mater. – 26 (1) – 2019 – pp.114-120. (DOI: <https://doi.org/10.15407/fm26.01.114>) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів ударної в'язкості епоксидних композитів).

15. Buketov A. Investigation of Tribological Properties of Two-Component Bidisperse Epoxy-Polyester Composite Materials for Its Use in the Friction Units of Means of Sea Transport / A. Buketov, M. Brailo, S. Yakushchenko, **O. Saprionov**, V. Vynar, O. Bezbakh, R. Negrutsa // Periodica Polytechnica Mechanical Engineering. – 2019. – vol. 63. – no. 3. pp. 171-182. (DOI: <https://doi.org/10.3311/PPme.13161>) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури матеріалів).

16. Buketov A. The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites / A. Buketov, **O. Saprionov**, M. Brailo, D. Stukhlyak, S. Yakushchenko, N. Buketova, A. Saprionova, V. Sotsenko // Advances in Materials Science and Engineering. – Vol. 2019, Article ID 8183761, 5 pages, 2019. (DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/8183761>) (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів корозійної тривкості епоксидних композитів).

### *Статті у фахових виданнях*

17. Бенъ А., **Сапронов О.**, Букетова Н., Яцюк В. Дослідження впливу модифікатора 3,3<sup>1</sup>-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрилу) на властивості епоксидної матриці // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. №10. – С.341-346. (Внесок дисертанта: проведення дослідження фізико-механічних властивостей і обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом ІЧ-спектрального аналізу).

18. **Сапронов О.О.** Оптимізація складу захисних покриттів для елементів СЕУ методом математичного планування експерименту // Вісник ХДМА, 2014. – №1(10). – С. 237-248.

19. **Сапронов О.О.** Підвищення антикорозійних характеристик деталей суднових енергетичних установок за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 47. – 2014. – С. 176-181.

20. Букетов А.В. Застосування методу математичного планування експерименту для встановлення оптимального вмісту двокомпонентного наповнювача у епоксикомпозитах / А.В. Букетов, В.О. Скирденко, **О.О. Сапронов** // Загальнодержавний міжвідомчий науково-технічний збірник. Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – Кіровоград: КНТУ. – 2014. – № 44. – Ч. I. – С. 204-216. (Внесок дисертанта: математичний аналіз результатів експерименту).

21. **Сапронов О.О.** Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанотрубками / О.О. Сапронов, О.С. Рожков, О.В. Лещенко, О.С. Голотенко // Науковий вісник ХДМА, 2014. – №2(11). – С. 197-202. (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень та аналіз результатів адгезійних і фізико-механічних властивостей).

22. **Сапронов О.О.** Дослідження структури полімерних покриттів для захисту конструктивних деталей СЕУ методом ІЧ-спектроскопії / О.О. Сапронов, Н.М. Букетова, А.П. Бень, В.О. Скирденко, Б.О. Масляк // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 52. – 2015. – С. 75-82. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження структури композитів методом ІЧ-спектрального аналізу).

23. Buketov A.V. The thermophysical properties of epoxy composites filled with silver carbonate microdisperse particles / A.V. Buketov, **O.O. Sapronov**, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk // Visnyk of Kherson National Technical University. – 2015. – №4(55). – P. 192–195. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей матеріалів).

24. **Сапронов О.О.** Розробка полімерних композитів для ремонту транспортної техніки, яку експлуатують в умовах впливу теплового поля / О.О. Сапронов, Н.М. Букетова, В.Д. Михайлик, К.М. Клевцов // Вісник ХНТУ – 2015. – №4(55). – P. 196-202. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитів).

25. **Сапронов О.О.** Розроблення ізоляційних епоксикомпозитних матеріалів для ремонту елементів суднових енергетичних установок морського транспорту / О.О. Сапронов, Г.А. Баглюк, Б.О. Масляк, К.М. Клевцов, Д.А. Наговський, Т.І. Івченко // Науковий вісник ХДМА, 2015. – №2(13). – С. 219-225. (Внесок дисертанта: обробка результатів дослідження та їх обґрунтування).

26. Акимов А.В. Анализ структуры защитных покрытий для элементов энергетических установок на транспорте с целью обеспечения их надежности в процессе эксплуатации / А.В. Акимов, **А.А. Сапронов**, А.В. Шарко, В.Д. Михайлик, Т.И. Ивченко, О.И. Скирденко // Вісник ХНТУ – 2016. – №2(57). – С. 23-28. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження теплофізичних властивостей матеріалів).

27. **Сапронов О.О.** Використання вкоринних енергоресурсів для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Сапронов О.О., Букетова Н.М // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 53. – 2016. – С. 154-161. (Внесок дисертанта: дослідження і обґрунтування результатів фізико-механічних властивостей матеріалів).

28. **Сапронов О.О.** Епоксидні композити, наповнені дисперсними частками карбонату літію і карбонату нікелю, для ремонту транспортної техніки / О.О.Сапронов, А.В. Букетов, В.Д. Нігалатій, О.В. Лещенко, В.М. Яцюк /// Підйомно-транспортна техніка. – 2016. – №3 (51). – С. 49-58. (Внесок дисертанта: дослідження і обґрунтування результатів фізико-механічних властивостей матеріалів).

29. **Сапронов О.О.** Антикоровісні покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту устаткування морського та річкового транспорту / Сапронов О.О., Букетов А.В., Лещенко О.В., Нігалатій В.Д // Науковий вісник НЛТУ України – 26(5). – 2016. – С. 268-277. (Внесок дисертанта: дослідження корозійної тривкості розроблених матеріалів).

30. Амелін М.Ю. Відновлення деталей транспорту полімерними композитами з мікродисперсними частками, що є відходами виробництва // М.Ю.Амелін, **О.О.Сапронов**, О.В.Ходаковський, Н.М.Букетова // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 60. – 2017. – С. 22-30. (Внесок дисертанта: дослідження ударної вязкості розроблених матеріалів та статистична обробка отриманих результатів).

31. Ходаковський О. В. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих парааміноазобензолом епоксидних композитів для ремонту засобів транспорту / О.В. Ходаковський, М.Ю. Амелін, Н.М. Букетова, **О.О.Сапронов**, В.М. Яцюк // Науковий вісник ХДМА, 2017. – №1(16). – С. 113-120. (Внесок дисертанта: дослідження композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії).

32. **Сапронов О.О.** Дослідження структури зламу композитних матеріалів, наповнених ультра дисперсним алмазом // Вісник ХНТУ – 2017. – №4(63). – Р. 94-98.

33. Buketov A.V. Use of dispersive additives to ensure high indicators of physico-mechanical properties of functional polymer coatings// A.V. Buketov, **O.O. Saponov**, O.V. Leshchenko, S.V. Voronenko. Journal of Hydrocarbon Power Engineering. – 2017. – Vol. – 4(2). – Р. 54-63. (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження фізико-механічних властивостей).

34. **Сапронов О.О.** Структура зламу полімерних композитів для захисних покриттів різного функціонального призначення // Науковий вісник ХДМА, 2017. – №2(17). – С. 212-217.

35. **Сапронов О.О.** Використання дисперсних добавок для підвищення теплофізичних властивостей полімерних захисних покриттів / О.О.Сапронов, О.В.Лещенко // Вісник ХНТУ – 2018. – №1(64). – Р. 57-61. (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження теплофізичних властивостей матеріалів).

36. **Сапронов О.О.** Полімерні композити для ремонту устаткування газотранспортної промисловості // Всеукраїнський щоквартальний науково-технічний журнал: Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – №1(66) – 2018. – С. 71-76.

37. **Сапронов О.О.** Мікроструктура поверхні руйнування композитних матеріалів із частками фулерену  $C_{60}$  // Науковий вісник НЛТУ України. – 28(1) – 2018. – С. 104-107.

38. **Сапронов О.О.** Композитні матеріали для відновлення пошкоджень транспортних засобів / О.О.Сапронов, О.В.Шарко, Д.Г.Круглий, К.М.Клевцов, Е.С.Аппазов // Наукові нотатки. – Випуск 66. – 2019. – С. 293-298.

### Патенти України на корисну модель:

39. Пат. 127445 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00. Корозійнотривке епоксидне покриття / Букетов А.В., **Сапронов О.О.**, Лещенко О.В., Браїло М.В., Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Безбах О.М.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201803745; заявл. 06.04.2018; опубл. 25.07.2018, бюл. № 14. (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження корозійної тривкості матеріалів).

40. Пат. 128827 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00. Модифікований епоксидний композит / **Сапронов О.О.**, Букетов А.В., Стухляк Д.П., Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Амелін М.Ю.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201803716; заявл. 06.04.2018; опубл. 10.10.2018, бюл. № 19. (Внесок дисертанта: розробка технології формування композитів з поліпшеними властивостями).

41. Пат. 128830 Україна, МПК (2018.01) C08L 63/00. Епоксидний композит з нанодисперсним наповнювачем / Букетов А.В., **Сапронов О.О.**, Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Стухляк Д.П., Негруца Р.Ю.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201803754; заявл. 06.04.2018; опубл. 10.10.2018, бюл. № 19. (Внесок дисертанта: розробка технології формування нанокompозитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями).

42. Пат. 129018 Україна, МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. Епоксидне зв'язуюче на основі епоксидної смоли та отверджувача з поліпшеними адгезійними властивостями / Браїло М.В., Букетов А.В., Марущак П.О., **Сапронов О.О.**, Якущенко С.В., Кобельник О.С., Яцюк В.М.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201700076; заявл. 03.01.2017; опубл. 25.10.2018, бюл. № 20. (Внесок дисертанта: розробка технології формування нанокompозитів з поліпшеними адгезійними властивостями).

43. Пат. 129620 Україна, МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. Епоксидне покриття із підвищеною когезійною міцністю / **Сапронов О.О.**, Букетов А.В., Браїло М.В., Лещенко О.В., Якущенко С.В., Сметанкін С.О., Вороненко С.В.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201803764; заявл. 06.04.2018; опубл. 12.11.2018, бюл. № 21. (Внесок дисертанта: оптимізація інгредієнтів композитного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження).

44. Пат. 135874 Україна, МПК (2019.01) C09D 163/00, C08L 63/00. Епоксидний адгезив / **Сапронов О.О.**, Букетов А.В., Сапронова А.В., Браїло М.В., Соценко В.В., Антоніо Б., Юренін К.Ю., Лещенко О.В.; заявник і патентовласник Херсонська державна морська академія - №u201901117; заявл. 04.02.2019; опубл. 25.07.2019, бюл. № 14. (Внесок дисертанта: розробка технології формування адгезиву).

### Роботи апробаційного характеру та матеріали конференцій:

45. Бенъ А.П. Закономірності впливу вмісту модифікатора на механічні властивості епоксидної матриці / А.П. Бенъ, **О.О. Сапронов**, Н.М. Букетова, В.М. Яцюк // матеріали 6-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. [«Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»], ( Херсон 27 – 29 травня 2014 року) / Херсон: Херсонська державна морська академія, 2014. – С. 226 – 227 (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів).

46. **Sapronov A.A.** Forming technology epoxy nanocomposites / A.A. Sapronov, A.P.Ben, N.N.Buketova // міжнародна научна конференція [«Ukraine – Bulgaria –

European Union: contemporary state and perspectives»], (Варна 13-15 September, 2014) / Наука и экономика, 2014. – Р. 49. (Внесок дисертанта: приймання участі у розробленні технологічних основ формування нанокомпозитів).

47. Buketov A., Maruschak P., **Sapronov O.**, Brailo M., Leshchenko O., Bencheikh L., Menou A. Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites. ICFPAM - 2015 Book of Abstracts Tu-P2-163. (Внесок дисертанта: дослідження впливу добавок на теплостійкість нанокомпозитних матеріалів).

48. **Сапронов О.О.** Особливості перебігу термічної деструкції у епоксидному композиті з нанотрубками / матеріали Міжнародної наук.-техн. конф. [«Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій»], (Тернопіль 19 – 21 травня 2015 року) / Тернопіль: ТНТУ, 2015. – С. 64.

49. **Сапронов О.О.** Особливості перебігу термічної деструкції у епоксидних композитах з частками фулерену  $C_{60}$  / матеріали 6-ї Міжнародної наук.-практ. конф. [«Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування»], (Херсон 24 – 25 вересня 2015 року), Херсонська державна морська академія, 2015. – С. 220.

50. **Сапронов О.О.** Розроблення дисперснонаповнених епоксидних покриттів для відновлення елементів надбудов морського і річкового транспорту / О.О. Сапронов, О.В. Лещенко, М.Ю. Амелін, В.М. Яцюк // матеріали VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. [«Суднова енергетика: стан та проблеми»], (Миколаїв 8 – 10 листопада 2017 року) / Миколаїв: НУК, 2017. – С. 178 – 180. (Внесок дисертанта: дослідження і обґрунтування результатів дослідження адгезійних властивостей епоксидних композитів).

#### АНОТАЦІЯ

Сапронов О.О. Наукові засади спрямованого керування структуроутворенням, фізико-механічними і експлуатаційними властивостями покриттів з епоксикомпозитів для захисту технологічного устаткування водного транспорту – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство – Херсонська державна морська академія Міністерства освіти і науки України, м. Херсон, 2020.

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна проблема збільшення ресурсу роботи технологічного устаткування водного транспорту за рахунок використання розроблених модифікованих захисних покриттів різного функціонального призначення. Вирішення науково-технічної проблеми полягає у розробці методів спрямованого впливу на активацію катіонних механізмів взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволило створити новий клас композитних матеріалів армованих нановуглецевими добавками і покриттів на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик, призначених для відновлення технологічного устаткування водного транспорту.

Вперше розроблено наукові принципи формування модифікованих матриць для захисних покриттів суднового устаткування, які враховують зв'язки між критичним вмістом синтетичних модифікаторів у епоксидному олігомері ЕД-20, структурою і властивостями, що дозволило підвищити показники адгезійної міцності у 1,7 рази, когезійної міцності у 2,0 рази нанесених покриттів

функціонального призначення. Показано, що використання модифікатора 1,4-біс(п,п-діетилдитіокарбамато)бензену, який містить молекули з активними атомами азоту, забезпечує їх взаємодію з додатковими електронами атомів бокових груп епоксидного олігомеру. У цьому випадку спостерігали катіонний механізм міжфазової взаємодії, який дозволяє регулювати густину зшивання системи «епоксидний олігомер ЕД-20 – модифікатор», внаслідок цього суттєво поліпшуються властивості матеріалів. Це у свою чергу дозволяє формувати нові композитні матеріали функціонального призначення для використання у багатьох галузях промисловості. Результати роботи впроваджено на: ПП «Інженерне бюро» «Корвет», ТОВ «Херсонське суднобудівне підприємство» (м. Херсон); ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» (м. Тернопіль); на підприємстві LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польща).

**Ключові слова:** епоксидні композити, покриття, структуроутворення, модифікатори, катіонний механізм, властивості, технологічне устаткування, водний транспорт, промисловість, впровадження.

### АННОТАЦІЯ

Сапронов А.А. Научные основы направленного управления структурообразованием, физико-механическими и эксплуатационными свойствами покрытий из эпоксикомпозитов для защиты технологического оборудования водного транспорта – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение – Херсонская государственная морская академия Министерства образования и науки Украины, г. Херсон, 2020.

В диссертационной работе решена научно-техническая проблема увеличения ресурса работы технологического оборудования водного транспорта за счет использования разработанных модифицированных защитных покрытий различного функционального назначения. Решение научно-технической проблемы заключается в разработке методов направленного воздействия на активацию катионных механизмов взаимодействия между компонентами эпоксидного полимера, что позволило создать новый класс композитных материалов армированных нанокремнеземными добавками и покрытий на их основе с высокими показателями эксплуатационных характеристик, предназначенных для восстановления технологического оборудования водного транспорта.

Впервые разработаны научные принципы формирования модифицированных матриц для защитных покрытий судового оборудования, которые учитывают связи между критическим содержанием синтетических модификаторов в эпоксидном олигомере ЭД-20, структурой и свойствами, что позволило повысить показатели адгезионной прочности у 1,7 раза, когезионной прочности у 2 раза нанесенных покрытий функционального назначения. Показано, что использование модификатора 1,4-бис (п, п-диетилдитіокарбамата)-бензену, который содержит молекулы с активными атомами азота, обеспечивает их взаимодействие с дополнительными электронами атомов боковых групп эпоксидного олигомера. В этом случае наблюдали катионный механизм межфазного взаимодействия, который

позволяет регулировать плотность сшивания системы «эпоксидный олигомер ЭД-20 – модификатор», в результате этого существенно улучшаются свойства материалов.

Установлено рациональные соотношения углеродных нанодобавок в эпоксидном связующем, что обеспечивает изменение структуры полимера путем уменьшения количества флуктуаций связей, подвижности макроцепей и сегментов эпоксидного связующего, что позволяет формировать покрытия с высокими показателями адгезионной и когезионной прочности для восстановления поврежденных поверхностей технологического оборудования. Доказано, что направленное использование углеродных нанодобавок, за оптимального содержания, приводит к увеличению времени  $\alpha$ -релаксации материалов за счет увеличения подвижности макромолекул эпоксидного полимера. В свою очередь это приводит к увеличению подвижности химических и физических связей сетки полимера, что свидетельствует об увеличении ударной вязкости композитов и, как следствие уменьшение их хрупкости. Дополнительно установлен механизм разрушения при ударной нагрузке эпоксидных композитов с различным содержанием углеродных нанодобавок, сочетающий этап зарождения трещины, ее рост и непосредственно разрушения материала. Это позволяет разрабатывать новые материалы, которые способны противодействовать нагрузкам ударного характера.

На основе комплексных исследований, за счет сочетания современных методов исследования структуры материалов (ИК-спектральный, ДТА-, ТГА-анализ, электронная микроскопия), установлено температурные диапазоны, при которых происходят структурные преобразования, которые непосредственно влияют на теплофизические свойства разработанных материалов. Это позволяет определить допустимые пределы использования новых нанокompозитов.

Представлены аспекты повышения эксплуатационных характеристик композитных материалов, путем использования дешевых наполнителей, которые полученные при вторичной переработке отходов металлургического производства. Это позволяет кроме очистки окружающей среды сэкономить значительные средства, направленные на утилизацию этих же отходов. На основе экспериментальных исследований установлена взаимосвязь структуры композитов с их адгезионными, физико-механическими, теплофизическими свойствами при наличии микро- и дисперсных добавок различной физико-химической природы (печная сажа, сварочный, конвертерный, гранулированный шлак).

Разработанные эпоксикомпозитные материалы и покрытия, технология их формирования и нанесения внедрены на предприятиях, химической, судостроительной промышленности Херсонской области (г. Херсон), Тернопольской области (г. Тернополь), Польше (г. Гнезно). А именно на: ООО «Инженерное бюро» «Корвет» (г. Херсон). Внедрение разработок обеспечивает повышение антикоррозионных свойств длинномерных поверхностей сложной конфигурации в 2,0...2,5 раза, уменьшение периодичности обновления дефектных участков палуб, металлических платформ, надстроек в 1,5...2,0 раза; ООО «Херсонское судостроительное предприятие» (г. Херсон). Внедрение разработок обеспечивает повышение антикоррозионных свойств оборудования в 2,0...2,3 раза, увеличение межремонтного ресурса эксплуатации оборудования в 3,0...3,6 раза, уменьшение периодичности нанесения защитного покрытия в 2 раза; ООО «ОСП

Корпорация ВАТРА» (г. Тернополь), что позволило повысить показатели физико-механических свойств в 2,1 раза, показатели антикоррозионных свойств в 1,8 раза, показатели гидроабразивной износостойкости в 2,4 раза, межремонтный ресурс эксплуатации деталей в 3,4 раза; предприятия LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польша). Внедрение разработок обеспечивает повышение адгезионных свойств покрытия в 1,5...2,0 раза, повышение физико-механических свойств покрытия в 2 раза.

**Ключевые слова:** эпоксидные композиты, покрытия, структурообразование, модификаторы, катионный механизм, свойства, технологическое оборудование, водный транспорт, промышленность, внедрение.

### ANNOTATION

Sapronov O.O. Scientific principles of directional control of structure formation, physical-mechanical and operational properties of epoxy composite coatings for protection of technological equipment of water transport. – Manuscript.

Dissertation for a Doctor Sci. (Eng.) degree in specialty 05.02.01 – Materials science. Kherson State Marine Academy of the Ukraine's Ministry of Education and Science, Kherson, 2020.

The scientific and technical problem of increasing the life of the technological equipment of water transport due to the use of the developed modified protective coatings for various functional purposes was solved in the thesis. The solution to the scientific and technical problem lies in the development of methods for the directed influence on the activation of cationic mechanisms of interaction between the components of the epoxy polymer, which made it possible to create a new class of composite materials reinforced with nanocarbon additives and coatings based on them with high performance characteristics designed to restore technological equipment of water transport.

For the first time scientific principles of formation of modified matrices for protective coatings of ship equipment, which take into account the connection between the critical content of synthetic modifiers in the epoxy oligomer ED-20, structure and properties, which allowed to increase the adhesive strength by 1.7 times, the cohesive strength by 2.0 times of the applied coatings of functional purpose. It has been shown that the use of the modifier 1,4-bis (n,n-diethyldiothiocarbamate)-benzene, which contains molecules with active nitrogen atoms, provides their interaction with additional electrons of the atoms of the side groups of the epoxy oligomer. In this case, the cationic mechanism of interphase interaction was observed, which allows to adjust the crosslinking density of the system «epoxy oligomer ED-20 – modifier», as a result of which the properties of the materials are substantially improved. This, in turn, enables the formation of new functional composite materials for use in many industries. Thus, the results of the work were implemented at: PE "Engineering Bureau" "Corvette", LLC "Kherson Shipbuilding Enterprise" (Kherson); LLC OSP Corporation VATRA (Ternopil); to the company LECH-POL DYSTRYBUCJA (Poland).

**Keywords:** epoxy composites, coatings, structure formation, modifiers, cationic mechanism, properties, technical equipment, sea transport, industry, implementation.

Відповідальний за випуск *Р.Є. Врублевський*  
Друк, фальцювально-палітурні роботи *В.Г. Удов*

Формат 60х84/16. Папір офсетний.  
Ум. друк. арк. 2,25  
Підписано до друку року 17.03.2020  
Тираж 120 примірників.

Видавництво  
Херсонська державна морська академія,  
Просп. Ушакова, 20, м. Херсон, 73000  
Тел.: 49–20–20  
Ел. адреса: [rvv@ksma.ks.ua](mailto:rvv@ksma.ks.ua)

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої  
Справи до Державного реєстру  
ДК № 4319 від 10.05.2012