

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІНФРАСТРУКТУРИ ТА ТЕХНОЛОГІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧЕРНЯВСЬКА ТЕТЯНА ВАСИЛІВНА

УДК 629.1

ДИСЕРТАЦІЯ
МЕТОД ПІДВИЩЕННЯ РЕСУРСУ РОБОТИ
УСТАТКУВАННЯ РІЧКОВОГО ТА МОРСЬКОГО ТРАНСПОРТУ ЗА
РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ЗАХИСНИХ
АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ

Спеціальність 275 – транспортні технології (за видами)

Технічні науки (27 – транспорт)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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


_____ Т.В. Чернявська

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

Науковий керівник: Шарко Олександр Володимирович, д.т.н., професор

Херсон – 2021

АНОТАЦІЯ

Чернявська Т.В. «Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – транспортні технології (за видами). Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Державний університет інфраструктури та технологій, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання розроблених модифікованих антикорозійних захисних покриттів. Вирішення науково-технічної задачі полягає у розробці методу спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволило створити новий клас композитних матеріалів і покриттів на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик, призначених для відновлення засобів водного транспорту.

Актуальність даного напрямку досліджень зумовлена тим, що незважаючи на широкий спектр відомих на сьогодні полімерних композитів найбільш поширеними є антикорозійні адгезиви на основі епоксидних олігомерів. При формуванні таких матеріалів на стадії зшивання у зв'язувач вводять різного роду добавки, що забезпечує підвищення ступеня гелеутворення гетерогенних систем і, як наслідок, приводить до поліпшення їх властивостей. При цьому слід зазначити, що сучасні судна водного транспорту піддаються впливу динаміки кліматичних навантажень внаслідок роботи у різних часових поясах у невеликому часовому проміжку. Це передбачає експлуатацію як корпусів суден, так машин і механізмів під впливом динаміки критичних температур, що призводить до швидкого старіння устаткування. У першу чергу це стосується захисних антикорозійних покриттів, які піддаються

впливу водночас динамічних, механічних і термічних навантажень. Тому дослідження і аналіз антикорозійних властивостей полімерних покриттів за різних умов експлуатації є актуальною задачею забезпечення надійності деталей і транспортних засобів в цілому.

Метою роботи є збільшення ресурсу засобів і деталей річкового та морського транспорту шляхом підвищення їх корозійної стійкості внаслідок встановлення закономірностей формування структури і властивостей захисних епоксидних покриттів.

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

1. Провести аналіз сучасного стану питання щодо умов експлуатації і збільшення ресурсу засобів річкового та морського транспорту внаслідок застосування полімеркомпозитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною корозійною стійкістю.

2. Підвищити ресурс деталей річкового та морського транспорту та їх експлуатаційні характеристики внаслідок встановлення закономірностей впливу модифікатора фталіміду і мікродисперсних наповнювачів на властивості та структуру захисних покриттів антикорозійного призначення.

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

4. Для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності мікродисперсних добавок різної фізико-хімічної природи.

5. Розробити рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту шляхом застосування полімеркомпозитних покриттів антикорозійного призначення.

При вирішенні завдань здобувачем вибрано об'єкт і предмет дослідження, застосовано новітні методики випробувань, а також теоретично обґрунтовано,

узагальнено і описано отримані результати, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розроблених матеріалів у виробництво.

Об'єктом дослідження є процеси збільшення ресурсу засобів і деталей річкового та морського транспорту у результаті використання антикорозійних полімеркомпозитних покриттів. Предметом дослідження є показники ресурсу і надійності експлуатації транспортних засобів із захисним антикорозійним покриттям, що містить модифікатор і мікродисперсні добавки.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Удосконалено метод підвищення ресурсу роботи устаткування засобів водного транспорту, який відрізняється від відомих наявністю оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів, що дозволяє підвищити антикорозійні характеристики устаткування засобів водного транспорту за рахунок використання комплексу добавок різної фізичної природи і раціонального їх поєднання у покриттях.

2. Обґрунтовано нові закономірності підвищення ресурсу і корозійної стійкості устаткування засобів водного транспорту залежно від особливостей формування захисних покриттів, у результаті чого розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів, де критерієм оптимізації вибрано ударну в'язкість, що дозволяє отримувати матеріали з поліпшеними когезійними властивостями.

3. Удосконалено процедуру формування покриттів устаткування засобів водного транспорту, яка відрізняється від відомих можливістю спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволяє досягнути синергетичний ефект у підвищенні ресурсу роботи устаткування засобів водного транспорту і поліпшенні антикорозійних властивостей захисних покриттів шляхом визначення комплексного впливу модифікатора фталіміду та дисперсних добавок з підвищеною активністю.

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні композитів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Як

модифікатор використано фталімід. Для зшивання композицій використано твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78).

Для поліпшення властивостей епоксидних композитів у зв'язувач вводили мікродисперсні наповнювачі. Як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану високовольтним електророзрядом залізо-карбідну шихту ($d = 15...18$ мкм), а також фітинову кислоту ($d = 8...10$ мкм).

За результатами проведених експериментальних досліджень підтверджено можливість підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікатора і доведено, що при введенні фталіміду у кількості $q = 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,7$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,9 разів, а залишкові напруження при цьому зменшуються у 1,3 рази. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці для захисних покриттів засобів водного транспорту.

Розроблено метод збільшення ресурсу експлуатації деталей транспортних машин, який ґрунтується на використанні технології введення за оптимального вмісту мікродисперсного наповнювача синтезованої високовольтним електророзрядом залізо-карбідної шихти при формуванні епоксидного захисного покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями. Встановлено, що при введенні часток залізо-карбідної шихти у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал, який забезпечує порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею підвищення показників руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості у 1,8 разів, при цьому модуль пружності при згинанні практично не змінюється.

Розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів для засобів транспорту у

результаті комплексного впливу модифікатора фталіміду, мікродисперсного наповнювача синтезованої залізо-карбідної шихти та фітинової кислоти. Результати експериментальних досліджень дозволяють стверджувати, що найменше набухання спостерігали для зразків композиту на основі епоксидної матриці (100 мас.ч.) із вмістом добавок (модифікатор фталімід – $q = 0,25$ мас.ч., мікродисперсні наповнювачі: залізо-карбідна шихта – $q = 0,20$ мас.ч., фітинова кислота – $q = 0,25$ мас.ч.). Набухання у середовищах нафти, бензину, морської і річкової води зразків з розробленого матеріалу становить 1,6...1,8 %, що є меншим у 1,4...1,6 разів порівняно з відомими і широко поширеними покриттями у світовому флоті. При цьому найагресивнішим з усього спектру досліджуваних середовищ є річкова вода. Це зумовлено наявністю достатньої кількості забруднень механічного, хімічного і біологічного характеру, що у комплексі суттєво впливає на старіння та динаміку руйнування полімерних матеріалів.

Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. Новий композитний матеріал, покриття і технологію його формування та нанесення впроваджено на підприємстві ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей деталей технологічного устаткування у 1,5...1,7 разів, а корозійної стійкості у 1,8...2,0 разів. Додатково розробки використовують у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Ключові слова: ресурс, експлуатація, модифікатор, наповнювач, корозійна стійкість, покриття, засоби транспорту.

ABSTRACT

Cherniavska T.V. «The method of river and sea transport equipment's service life's increasing through the usage of modified protective anti-corrosion coatings». – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation in support of candidate for a doctor of philosophy technical degree on a specialty 275 – transport technologies (on kinds). Dissertation was completed in Kherson State Maritime Academy, Kherson. Filed for defense at the State University of Infrastructure and Technologies, Kyiv, 2021.

The dissertation work is devoted to the decision of a scientific and technical problem, which consists in the increasing of the river and sea transport equipment's work resource, by the usage of the developed modified anticorrosive protective coverings. The solution of the scientific and technical problem is development of the targeted control's method of the interaction's processes between the components of epoxy polymer, which allowed creation of the new class of composite materials and coatings based on them with high performance characteristics for water transport's restoration.

The relevance of the researched area is determined to the fact that despite the wide range of currently known polymer composites, the most common are anticorrosive adhesives based on epoxy oligomers. During the formation of such materials at the stage of crosslinking, various additives are introduced into the binder, which provides an increasing of the gelation's degree of heterogeneous systems and, as a consequence, leads to an improvement of their properties. It should be noted that modern water transport vessels are affected by the dynamics of climatic loads due to work in different time zones in a short time length. This involves the operation of both hulls and machines and mechanisms under the dynamics of critical temperatures' influence, which leads to rapid aging of equipment. This primarily applies to protective anti-corrosion coatings, which are exposed to both dynamic, mechanical and thermal loads. That's why, the research and analysis of polymer coatings' anti-corrosion properties under different operating conditions is an actual task to ensure the reliability of parts and vehicles in general.

The work's objective is increasing of river and sea transport's parts' resource by improving of their corrosion resistance due to the establishment of structure's formation pattern and properties of protective epoxy coatings.

For achievement of the objective, it was necessary to solve the following scientific and practical tasks:

1. Analyzing the current state of operating conditions' issues and increasing the life of river and sea transport due to usage of polymer composites and protective coatings based on them with high corrosion resistance.

2. For increasing of the river and sea transport parts' resource and their operational characteristics due to the establishment of phthalimide modifier and microdisperse fillers' pattern's influence on the properties and structure of protective coatings for anti-corrosion purposes.

3. Mathematical model's development for optimization of components' content in the formation of protective coatings for the restoration of vehicles.

4. To improve the vehicles' performance for patterns' establishment of the protective coatings' structure's relationship with their adhesive, physical mechanical, thermal physical properties in the presence of microdisperse additives of different physical and chemical nature.

5. The development of recommendations for improving the efficiency and service life of river and sea transport vessels through the usage of polymer composite coatings for anti-corrosion purposes.

During problems' solving the object and subject of research were selected by the applicant, applied the latest test methods, as well as theoretically substantiated, summarized and described the results, formulated practical recommendations for the implementation of the developed materials in production.

The object of research is the processes of the river and sea transport's parts' resource's increasing as a result of anti-corrosion polymer composite coatings usage. The subject of the study are the indicators of vehicles' service life and reliability with protective anti-corrosion coating containing a modifier and microdisperse additives.

Scientific novelty of the obtained results.

1. The method of water transport equipment's service life's increasing, which differs from the known by the components' content optimization during the formation of protective coatings, which allows to improve the anti-corrosion characteristics of water transport equipment through the usage of additives' complex with different physical nature and their rational combination in coatings was improved.

2. New regularities of resource's and corrosion resistance's increasing of the water transport means' equipment depending on features of protective coverings' formation were substantiated. As result, the mathematical model of the components content's optimization for the formation of protective anti-corrosion coatings was developed, where the optimization criterion was selected as impact toughness, which allows obtaining materials with improved cohesive properties.

3. The procedure of coatings' formation for water transport equipment was improved, which differs from the known by ability to control the interaction's processes between the components of epoxy polymer. It allows to achieve a synergistic effect in increasing of the water transport equipment's service life and improving the anti-corrosion properties of protective coatings by determining the complex effect of the modifier phthalimide and dispersed additives with increased activity.

An epoxy diene oligomer of the ED-20 brand (GOST 10587-84) was selected as the main component for the binder in the formation of composites. Phthalimide was used as a modifier. Polyethylene polyamine was used for the compositions' crosslinking (TU 6-05-241-202-78).

Microdisperse fillers were introduced into the binder for improvement of the epoxy composites' properties. Iron-carbide charge synthesized by high-voltage electric discharge was used as a microdisperse filler for experimental researches ($d = 15...18 \mu\text{m}$), and phytic acid ($d = 8...10 \mu\text{m}$).

In accordance with the results of experimental researches, the river and sea transport equipment's service life's increasing possibility due to usage of the modifier was confirmed and it was proved that with the introduction of phthalimide in the amount of $q = 2,0 \text{ mass.\%}$ per 100 mass.\% epoxy oligomer ED-20. It arranges

formation of the material with the following properties: adhesive strength at separation - $\sigma_a = 47,7$ MPa, residual stresses - $\sigma_3 = 1,1$ MPa. This provides an increasing, compared to the original epoxy matrix, the indicators of adhesive tensile strength by 1,9 times, and the residual stresses are reduced by 1,3 times. It is reasonable to use the obtained composite in the form of a matrix for protective coverings of water transport's means.

A method of transport machines parts' service life's increasing was developed, which is based on the usage of technology for the introduction of the microdisperse filler's optimal content synthesized by high-voltage electric discharge of iron-carbide charge in the formation of epoxy protective coating with improved anti-corrosion properties. It was established that during introducing of iron-carbide charge's particles in the amount of $q = 0,5$ mass.% per 100 mass.% epoxy oligomer ED-20 is formed into a material that provides compared to the ultrasound-modified epoxy matrix to increase the destructive stresses in bending and toughness by 1,8 times, while the modulus of elasticity in bending is almost unchanged.

A mathematical model for optimizing of the components' content in the formation of protective anti-corrosion coatings for vehicles as a complex effect's result of the phthalimide modifier, microdisperse filler of the synthesized iron-carbide charge and phytic acid has been developed. The results of experimental researches allows to accept that the least swelling was observed for samples of composite based on epoxy matrix (100 mass.%) with the content of additives (modifier phthalimide - $q = 0,25$ mass.%, microdisperse fillers: iron-carbide charge - $q = 0,20$ mass.%, phytic acid - $q = 0,25$ mass.%). Swelling in oil, gasoline, sea and river water samples of the developed material is 1,6...1,8 %, which is 1,4...1,6 times less compared to the known and widespread coatings in the world fleet. The most aggressive in the studied environments' range is river water. This is due to the sufficient amount's presence of mechanical, chemical and biological contaminants, which in the complex significantly affects the aging and the dynamics of polymeric materials' destruction.

Recommendations for improving the efficiency and service life of river and sea transport vessels were developed. New composite material, coating and technology of

its formation and application were introduced at the enterprise LLC "Shipyard" (Mariupol), which provides an increasing in physical and mechanical properties of technological equipment's parts by 1,5...1,7 times, and corrosion resistance of 1,8...2,0 times. In addition, the developments are used in the initial process of the Kherson State Maritime Academy for the preparation of masters and graduate students.

Key words: resource, service, modifier, filler, corrosion resistance, coating, transport vehicle.

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus та WoS:

1. Buketov A. Optimization of ingredients for two-layer epoxy coating for protection of sea and river vehicles / A.Buketov, S.Yakushchenko, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, N.Buketova, T.Ivchenko, I.Fesenko, R.Negrutsa // Lecture Notes in Computational Intelligence and Decision Making: 2020 International Scientific Conference «Intellectual Systems of Decision-making and Problems of Computational Intelligence» // Springer, Cham, 2020. - PP. 612-626. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54215-3>.

2. Buketov A. Investigation of the influence of the synthesized iron-carbide mixture on the adhesive and mechanical properties of epoxy composites for parts of transport machines / A.Buketov, O.Syzonenko, D.Kruglyj, T.Cherniavska, E.Appazov, K.Klevtsov // Engineering, Technology & Applied Science Research. 2020. Vol. 10. N. 5. PP. 6214-6219. URL: <http://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/3750/2337>.

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Чернявська Т.В. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів / Т.В. Чернявська // Науковий вісник ХДМА. – 2020. – № 1 (22). – С. 74-83.

2. Buketov A. Study of heat resistance of epoxy matrix modified by phthalimide for protection of vehicles / A. Buketov, A. Sharko, T. Cherniavska, T. Ivchenko, V. Yatsyuk, I. Okipnyu // Вісник ТНТУ. – 2020. – № 3. – С. 93-101.

3. Чернявська Т.В. Дослідження термостійкості модифікованих епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів / Т.В.Чернявська // Вісник ХНТУ. – 2020. – № 3 (74). – С. 45-50.

4. Чернявська Т.В. Властивості наповнених фітиновою кислотою епоксидних композитів для транспортної галузі / Т.В.Чернявська // Металургія:

Збірн. наук. праць. – Запоріжжя: Запорізький національний університет. – 2020. – №1 (43). – С. 56-61.

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Шарко О.В. Анализ современных технологий диагностирования действующих комплексов СЭУ / О.В.Шарко, Т.В.Чернявська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон: ХДМА, 21-22 вересня 2017 року). – С. 60-61.

2. Букетов А.В. Модифіковані захисні полімерні покриття для засобів транспорту / А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, А.Г. Кулінич // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», (Тернопіль 14-15 травня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 16.

3. Букетов А.В. Модифікована епоксидна матриця з поліпшеними адгезійними властивостями / А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Т.Вухерер, О.Д.Маляренко // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2020 (Херсон: ХДМА, 27-29 травня 2020 року). – С. 219-2020.

4. Чернявська Т.В. Дослідження впливу синтезованої шихти на адгезійні властивості епоксидних покриттів для деталей транспортних машин / Т.В.Чернявська, Д.В.Житник // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (Херсон: ХНТУ, 08-12 вересня 2020 року). – С. 181.

5. Букетов А.В. Корозійна стійкість полімерних композитних покриттів у агресивних середовищах // А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Д.В. Житник, М.В. Танська // Матеріали міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України», (Тернопіль 28-30 вересня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 54-55.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. Стан питання і постановка завдань досліджень.....	22
1.1. Загальні відомості про корозію та методи її попередження	22
1.2. Використання полімерів для захисту елементів сучасного водного транспорту від корозії.....	33
1.3. Висновки та постановка завдань дослідження	46
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи дослідження.....	48
2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів.....	48
2.2. Методи дослідження епоксикомпозитів.....	55
2.2.1. Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень..	55
2.2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей.....	57
2.2.3. Дослідження теплофізичних властивостей композитів.....	57
2.2.4. Методи дослідження структури матеріалів	58
2.2.5. Дослідження корозійної стійкості композитів.....	59
РОЗДІЛ 3. Структура і властивості модифікованої фталімідом епоксидної матриці.....	60
3.1. Модифікована епоксидна матриця для захисту засобів транспорту: адгезійні та фізико-механічні властивості.....	60
3.2. Модифікована фталімідом епоксидна матриця для захисту засобів транспорту: теплостійкість і термічний коефіцієнт лінійного розширення.....	68
3.3. Дослідження процесів термодеструкції модифікованих композитів методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу	76
3.4. Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу	87
3.5. Висновки.....	93

РОЗДІЛ 4. Вплив мікродисперсних наповнювачів на властивості епоксидних композитів для транспортної галузі.....	97
4.1. Дослідження впливу синтезованої залізо-карбідної шихти на адгезійні і механічні властивості епоксидних композитів для деталей транспортних машин.....	97
4.2. Дослідження впливу синтезованої залізо-карбідної шихти на теплофізичні властивості епоксидних покриттів для транспортної галузі.....	107
4.3. Властивості епоксидних композитів, наповнених фітиновою кислотою.....	117
4.4. Розробка математичної моделі для оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів з метою відновлення засобів транспорту.....	120
4.5. Корозійна стійкість розроблених матеріалів у агресивних середовищах.....	130
4.6. Склад, технологія формування антикорозійного покриття і його впровадження у водному транспорті.....	134
4.7 Розрахунки показників ресурсу судна в рейсі.....	137
4.8. Висновки.....	150
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	156
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	160
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ПКМ	полімеркомпозитний матеріал
ПКП	полімеркомпозитне покриття
УЗО	ультразвукова обробка
ДТА	диференціально-термічний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
T	теплостійкість (за Мартенсом)
ΔV	усадка
ТКЛР, α	термічний коефіцієнт лінійного розширення
T_c	температура склування
T_n	початкова температура екзоефекту
T_k	кінцева температура екзоефекту
σ_a	адгезійна міцність при відриві
σ_z	залишкові напруження
E	модуль пружності при згинанні
σ_{3z}	руйнівні напруження при згинанні
W	ударна в'язкість

ВСТУП

Актуальність роботи. Судна сучасного флоту завдяки значній автономності плавання відзначаються не лише надійністю деталей обладнання, але й їх ремонтоздатністю, у тому числі в умовах рейсу. У цьому плані актуальним є використання полімерних композитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі. Незважаючи на широкий спектр відомих на сьогодні полімерних композитів найбільш поширеними є антикорозійні адгезиви на основі епоксидних олігомерів. При формуванні таких матеріалів на стадії зшивання у зв'язувач вводять різного роду добавки, що забезпечує підвищення ступеня гелеутворення гетерогенних систем і, як наслідок, приводить до поліпшення їх властивостей. При цьому слід зазначити, що сучасні судна піддаються впливу динаміки кліматичних навантажень внаслідок роботи у різних часових поясах у невеликому часовому проміжку. Це передбачає експлуатацію як корпусів суден, так машин і механізмів під впливом динаміки критичних температур, що призводить до швидкого старіння устаткування. У першу чергу це стосується захисних антикорозійних покриттів, які піддаються впливу водночас динамічних механічних і термічних навантажень. Тому дослідження і аналіз адгезійних, механічних, теплофізичних і, як наслідок, антикорозійних властивостей полімерних покриттів за різних умов експлуатації є актуальною задачею забезпечення надійності деталей і транспортних засобів в цілому.

Слід зазначити, що важливим є не лише вибір технологічних методів формування композитів і покриттів на їх основі, які охоплюють етапи змішування, фізичного модифікування і термічного зшивання. Суттєву увагу приділяють вибору природи добавок, дослідженню їх критичного вмісту у полімері, що дозволить отримати синергетичний ефект у підвищенні показників необхідних властивостей композитів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем: «Створення епоксидних нанокompозитних

матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Закономірності створення антикорозійних і зносостійких полімерних нанокомпозитів для відновлення засобів водного та наземного військового транспорту» (№ д.р. 0119U103636), «Дослідження і розробка нових матеріалів та технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д.р. 0117U000443 22i/17), а також госпдоговірної теми «Науково-технічна експертиза захисних полімеркомпозитних корозійностійких покриттів» (№ д.р. 26Г/17). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – збільшення ресурсу засобів і деталей річкового та морського транспорту шляхом підвищення їх корозійної стійкості внаслідок встановлення закономірностей формування структури і властивостей захисних епоксидних покриттів.

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

1. Провести аналіз сучасного стану питання щодо умов експлуатації і збільшення ресурсу засобів річкового та морського транспорту внаслідок застосування полімеркомпозитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною корозійною стійкістю.

2. Підвищити ресурс деталей річкового та морського транспорту та їх експлуатаційні характеристики внаслідок встановлення закономірностей впливу модифікатора фталіміду і мікродисперсних наповнювачів на властивості та структуру захисних покриттів антикорозійного призначення.

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

4. Для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності мікродисперсних добавок різної фізико-хімічної природи.

5. Розробити рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту шляхом застосування полімеркомпозитних покриттів антикорозійного призначення.

Об'єкт дослідження – процеси збільшення ресурсу засобів і деталей річкового та морського транспорту у результаті використання антикорозійних полімеркомпозитних покриттів.

Предмет дослідження – показники ресурсу і надійності експлуатації транспортних засобів із захисним антикорозійним покриттям, що містить модифікатор і мікродисперсні добавки.

Методи дослідження. ІЧ-спектроскопія, оптична та електронна мікроскопія, диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, методи дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень, методи дослідження модуля пружності, руйнівних напружень при згинанні, ударної в'язкості, методи визначення корозійної стійкості епоксидних композитів і захисних покриттів. Для оптимізації добавок у захисних покриттях застосовані методи статистичної обробки результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Удосконалено метод підвищення ресурсу роботи устаткування засобів водного транспорту, який відрізняється від відомих наявністю оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів, що дозволяє підвищити антикорозійні характеристики устаткування засобів водного транспорту за рахунок використання комплексу добавок різної фізичної природи і раціонального їх поєднання у покриттях.

2. Обґрунтовано нові закономірності підвищення ресурсу і корозійної стійкості устаткування засобів водного транспорту залежно від особливостей формування захисних покриттів, у результаті чого розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів, де критерієм оптимізації вибрано ударну в'язкість, що дозволяє отримувати матеріали з поліпшеними когезійними властивостями.

3. Удосконалено процедуру формування покриттів устаткування засобів водного транспорту, яка відрізняється від відомих можливістю спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволяє досягнути синергетичний ефект у підвищенні ресурсу роботи устаткування засобів водного транспорту і поліпшенні антикорозійних властивостей захисних покриттів шляхом визначення комплексного впливу модифікатора фталіміду та дисперсних добавок з підвищеною активністю.

Практичне значення роботи.

1. Розроблено метод збільшення ресурсу експлуатації деталей транспортних машин, який ґрунтується на використанні технології введення за оптимального вмісту модифікатора фталіміду і мікродисперсного наповнювача синтезованої високовольтним електророзрядом залізо-карбідної шихти при формуванні епоксидного захисного покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями.

2. Для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів у результаті комплексного впливу модифікатора фталіміду, мікродисперсного наповнювача синтезованої залізо-карбідної шихти та фітинової кислоти.

3. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. Новий композитний матеріал, покриття і технологію його формування та нанесення впроваджено на підприємстві ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей деталей технологічного устаткування у 1,5...1,7 разів, а корозійної стійкості у 1,8...2,0 разів. Додатково розробки використовують у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Особистий внесок автора. У дисертаційну роботу увійшли наукові результати, отримані автором особисто. Автору належать постановка задачі і вибір методик дослідження. Автор приймав безпосередню участь при

проведенні та обробці результатів експериментальних досліджень, аналізі та узагальненню результатів досліджень. Запропоновано об'єкти, методи дослідження та основні напрямки практичного впровадження розробок, викладених у дисертаційній роботі. Здобувачем виготовлено експериментальні зразки для дослідження властивостей полімерних композитів, узагальнено та описано отримані результати. Постановку мети, завдань дослідження, обговорення результатів експериментів та висновків дисертант виконав у співпраці з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: Міжнародній науково-технічній конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (м. Херсон, 2017), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м. Тернопіль, 2020), Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (м. Херсон, 2020), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (м. Херсон, 2020).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 11 наукових праць, з яких: 6 статей у фахових виданнях, з яких 2 включені до міжнародних баз даних Scopus та Web of Science, 5 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозиумах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота виконана на 147 сторінках машинописного тексту, включає 29 рисунків, 26 таблиць, список використаних джерел із 134 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації – 180 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

На сьогодні більшість засобів водного транспорту габаритних розмірів, зокрема судна різного функціонального призначення, використовують металеві корпуси та елементи конструкцій, які знаходяться в постійному контакті з агресивним середовищем річкової та морської води. Окрім того суттєво впливає на метал температура води, її солоність, температура атмосфери і наявність морських мікроорганізмів, тому ступінь корозії металів є значним. Корозія може не лише знизити конструктивну міцність і термін експлуатації суден, а також може збільшити опір судна у водному середовищі, що зменшує його швидкість руху, виникають додаткові затрати на паливо, ускладнюється пересування, що може негативно впливати, в тому числі, і на безпеку судноплавства. В результаті корозійного впливу виникає знос, пошкодження і руйнування. Прогнозування обсягів і характеру зносів конструкцій корпусу і металевих елементів судна та захист від них є важливим завданням у забезпеченні ефективної технічної експлуатації всієї конструкції у різних агресивних середовищах[1-6].

1.1. Загальні відомості про корозію та методи її попередження

Причинами руйнування інженерних конструкцій є дефекти типу корозійно-втомних тріщин, які часто виникають в районі зварних швів при експлуатації суден. Крім того, актуальними є конструктивні і технологічні дефекти різного походження в місцях концентраторів напружень при різких вигинах елементів, що може привести до важких наслідків та нещасних випадків [2, 3]. Кожного року витрачаються значні суми коштів на відновлення металів, а корозія засобів водного транспорту, зокрема суден, складає значну їх частину. Крім того, викидання за борт баластної води із залишками від вантажів і продуктами корозії металів чи сплавів здійснює шкідливий вплив на стан навколишнього середовища.

Оскільки більшість суден використовують металеві деталі, а частини корпусу знаходяться і дотикаються до морської води, то їх поверхні покривають антикорозійним покриттям та одночасно захищають системою електричного току або протекторною системою катодного чи анодного захисту. Коли антикорозійне покриття змивається морською водою, руйнується від перепаду температур і зовнішніх факторів, а також у випадку коли анод використаний, то судна все одно будуть піддаватися корозії, навіть термін корозії буде вище, що зменшить термін експлуатації судна. Тому важливим є мінімізувати швидкість корозії [2-5].

Механізм корозії у морському середовищі. Корозія – це пошкодження або руйнування матеріалу під впливом зовнішнього середовища, включаючи хімічну, електрохімічну і біологічну корозію [3-5]. Корозія металу – це пошкодження, при якому метал взаємодіє з навколишнім середовищем в результаті хімічної або електрохімічної реакції, іноді супроводжується механічними, фізичними і біологічними ефектами.

Рівномірна і нерівномірна корозія знижує міцність конструкції тільки за рахунок зменшення перетину її елементів. При нерівномірній корозії, крім того, можлива місцева концентрація напружень. При вибірковій корозії погіршуються показники міцності сплаву в зміненому шарі [1-3].

Найбільш небезпечними є локальні форми корозійно-механічних руйнувань. Локальна (місцева) корозія охоплює окремі ділянки поверхні металу. Локальна корозія може бути виражена у вигляді окремих плям, не поглиблених в товщині металу; руйнувань, що мають вигляд раковини, які поглиблені в товщу металу, або точок (піттингів), які глибоко проникають в метал [3].

Підповерхнева корозія починається на поверхні, але потім поширюється в глибині металу. Продукти корозії виявляються зосередженими в порожнинах металу [3-5]. Цей вид корозії викликає спучування і розшарування металевих виробів (спостерігається в опорах самопідйомних плавучих бурових установок).

Особливу небезпеку для надійності конструкцій представляють міжкристалічна корозія і корозійне розтріскування. В обох випадках руйнування металу може наступити при напружених, менших від межі текучості. Зовнішніх ознак корозійного руйнування на металі може не бути. При міжкристалічній корозії процес відбувається в середині металу на межі зерен, порушуючи міцний зв'язок між ними. При корозійному розтріскуванні під впливом напруги на розтяг і корозійного середовища відбувається утворення в окремих точках зародків тріщин, які далі поширюються по поверхні металу, проходячи по межах зерен або через зерна [4].

Руйнування металу під дією циклічного навантаження, назване втомою металу, відбувається при напругах, менших межі міцності і межі текучості, а іноді і межі пружності. Характерна риса руйнування від втоми [5] – миттєве крихке руйнування металу без видимих пластичних деформацій. Корозійна втома – небезпечне явище, що приводить до значної втрати втомної міцності і передчасного руйнування деталей і конструкцій. Змінні напруги від циклічного навантаження, практично не впливаючи на посилення загальної корозії, викликають розвиток «глибинної» корозії, в результаті чого поверхня металу покривається значною кількістю мікротріщин [6].

У роботі [7] проаналізовано, що основний вплив на швидкість зношування корпусних конструкцій мають наступні фактори:

- особливості навколишнього середовища (солоність морської води, льодові умови, температура повітря і води, швидкість обтікання, ступінь забруднення водою);
- вид і якість антикорозійного захисту (стійкість покриттів, якість їх нанесення, розташування і ефективність електрохімічного захисту);
- рівень технічного обслуговування корпусу (якість і періодичність робіт, що проводяться, своєчасність відновлення захисних покриттів);
- антикорозійні властивості сталей, їх сумісність між собою і з використовуваними електродами;

- конструктивні особливості корпусних конструкцій (наявність місць, де можуть скупчуватися волога та різні речовини);
- технологічні особливості будівництва та проведення ремонтних робіт (видалення окалини, температурні режими гнучких і плавких елементів).

Перераховані фактори характерні, перш за все, для морських суден. Аналіз дослідних робіт авторів в області дефектації та прогнозування зносів корпусних конструкцій суден внутрішнього та змішаного «ріка-море» плавання дозволяє говорити про роль в динаміці зношування їх конструкцій наступного ряду додаткових чинників [2, 6, 7]:

- час експлуатації судна в солоній і прісній воді;
- час холодного простою судна;
- особливості району експлуатації судна, що обумовлюють кількість швартових операцій, глибину суднового ходу (відстань від днища судна до дна водойми).

Також базовим фактором, що впливає на зношування всіх конструкцій є марка сталі, а точніше її стійкість до корозії [8].

Морська вода є розчином різноманітних солей, зокрема, хлоридів, сульфатів і карбонатів натрію, магнію, калію, кальцію. Вона є електролітом, її електропровідність досить висока і має нейтральну або слаболужну реакцію ($pH = 7,2 \dots 8,6$). Присутність в морській воді іонів хлору, тобто іонів-активаторів, робить це середовище високо корозійно-активним. Відповідно до літературних джерел [9] швидкість корозії сталі в морській воді становить $0,1 \dots 1$ мм/рік. Основний вплив корозійної агресивності водного середовища має кисень. Кисень є основним деполяризатором корозійних процесів у водних середовищах [10, 11]. Однак, не концентрація кисню є суттєвим фактором корозійної активності, а взаємодія сукупності факторів [12].

У морській воді міститься велика кількість мікроорганізмів, що сприяють прискоренню корозії і обростанню металоконструкцій, що стикаються з водою.

Хімічний склад і навколишнє середовище морської води складні, тому існує безліч факторів, що ведуть до корозії металевому корпусу. Окрім того, до

складу морської води, яка може викликати хімічні реакції з металевим корпусом, впливають зовнішні фактори, такі як температура, що є причиною прискорення корозії металу корпусу. Що стосується корпусу судна, то корозія в основному виникає на днищі та ватерлінії. Підводний корпус піддається корозії в результаті електрохімічної корозії, а корозія корпусу у ватерлінії – це в основному хімічна корозія і електрохімічна корозія. Підводний корпус повністю занурений в морську воду, що еквівалентно зануренню в розчин електроліту [10, 15].

В особливо жорстких умовах метал знаходиться на межі поділу води і повітря, наприклад, в зоні ватерлінії суден, де знаходиться область змінного змочування. Бризки води також сильно впливають на швидкість корозії [13]. Щілини, зазори та інші незахищені елементи конструкцій також призводять до посилення корозії [14]. Слід також врахувати, що важливим є і електрохімічний захист, при відсутності підключеного електрохімічного захисту на кілька днів, корозія незахищеної сталі складає більше 1 мм/рік, внаслідок чого сталь швидко піддається руйнуванню. Слід зазначити, що наявність прокатної окалини під лакофарбовим покриттям або порушення будь-якої з процедур підготовки протикорозійного захисту суттєво впливає на поширення корозії у металі. Також важливим є глибина, що впливає на швидкість корозії. При збільшенні глибини занурення швидкість корозії різко зменшується в зв'язку з тим, що вміст кисню в воді знижується і його доступ до металу є обмеженим [15].

Для попередження будь-якого корозійного процесу застосовують такі способи запобігання корозійно-механічних руйнувань:

- усунення причин корозії;
- інгібування робочих середовищ;
- раціональне легування [16] і структуроутворення сплавів [17];
- технологічні методи підвищення працездатності поверхневого шару [18];

- пасивний захист, що ускладнює виникнення шкідливих явищ (застосування захисних покриттів);

- активний захист, яка полягає у впливі на причину корозії з допомогою накладання зовнішньої поляризації (електрохімічний захист).

Усунення причин корозії є виключення контакту корпусних конструкцій суден і плавучих технічних споруд з корозійно-агресивним електролітом, що не є можливим [6, 20].

У роботі [19] авторами запропоновано для сповільнення корозії використовувати інгібітори, детально досліджено їх вплив на металеві поверхні. Констатовано, що металева поверхня, яка змащена інгібітором корозії, не є суттєвою в середовищі морської води чи атмосферному середовищі морської води, його корозія може сповільнити корозію металу. Доведено, що інгібітори корозії металу на обробленій поверхні мають антисептичну дію проти ерозії у морській воді та морському середовищі, що подовжує термін служби металевого матеріалу та зменшує витрати на технічне обслуговування. Зауважено про перспективу застосування інгібіторів корозії металів. Запропоновано, інгібітор корозії металу застосовувати до системи захисту від корозії частин корпусу під морською водою. Однак, важливим є те, що необхідно використовувати інгібітори корозії, які є нешкідливі для морської води та морських живих істот, що вимагає додаткового дослідження екологічно чистих та антикорозійних ефектів, які краще інгібують корозію.

У роботі [20] проаналізовано основні види захисту від морської корозії та їх ефективність. Розглянуто протикорозійні і протиобростаючі полімерні та металеві покриття та електрохімічний захист.

Захист від корозії поверхневими покриттями. Більшість металів в атмосферних умовах покриті оксидними плівками. Однак ці плівки не завжди забезпечують захист від корозії. Методами хімічної та електрохімічної обробки можна створити на поверхні фосфатні або оксидні покриття, які відрізняються високою адсорбційною здатністю, електроізоляційними властивостями, підвищеною міцністю і зносостійкістю. При додатковій обробці пасивуючими

розчинами, мастильними або лакофарбовими матеріалами значно підвищується корозійна стійкість матеріалів [21, 22].

Фосфатування. Фосфатування застосовується для чорних і кольорових металів і складається з утворень малорозчинних фосфатів заліза, марганцю або цинку. Заснований метод на властивостях солей фосфорної кислоти. У воді розчиняються тільки фосфати амонію і лужних металів. Дво- або тризаміщені фосфати заліза, марганцю і цинку малорозчинні. Отже, якщо створити умови, то вони будуть залишатися на поверхні металу. При взаємодії металу з фосфорною кислотою спочатку утворюється дигідрофосфат. При зниженні концентрації фосфорної кислоти виходять вторинні і третинні солі. Випадають в осад ди- і трифосфати, які кристалізуються на поверхні сталевих виробів, утворюючи щільну кристалічну плівку.

Фосфатні плівки відрізняються високими показниками адгезійної міцності та шорсткістю поверхні. Вони є хорошим ґрунтом для нанесення лакофарбових покриттів. Недоліком фосфатних плівок є низька міцність і еластичність [23-25].

Оксидування. Оксидування – це процес утворення оксидних плівок на поверхні металевих виробів. Сучасний метод оксидування – хімічна і електрохімічна обробка деталей в лужних розчинах. Якісне покриття складається з магнітного окису заліза, що виходить в результаті послідовних перетворень. Протикорозійні властивості поверхневої плівки оксидів невисока, тому область застосування цього методу обмежена. Основне призначення – декоративне оздоблення [26-27].

Пасивування. Для захисту від корозії застосовують метод пасивування – обробка металу в розчинах хрому або нітратів. Пасивація в хроматних розчинах дає значні результати при захисті виробів, що стикаються з парами SO_2 і розчинами нейтральних солей. Сталеві деталі можна обробити в 60...90% розчині нітрату натрію. В результаті чого вони не піддаються корозії упродовж двох років [28-30].

Цинкування. Цинкові покриття застосовують для захисту від корозії деталей машин, трубопроводів, сталевих листів. Цинк захищає основні вироби механічним і електрохімічним способом, так як при наявності пор або оголених місць відбувається руйнування цинку, а сталева основа не кородує [31-33].

Металізація напиленням. Суть методу полягає в нанесенні розплавленого металу на поверхню, що захищає вироби за допомогою струменя стиснутого повітря або інертного газу. Частинки розплавленого металу, рухаючись з високою швидкістю, вдаряються об поверхню основного металу і зчіплюються з нею, утворюючи металеве покриття. Метал надходить в розпилювач у вигляді дроту і розплавляється або в газовому полум'ї або в електричній дузі, що створюється між двома електродами. Покриття наносять з метою захисту виробів від корозійного впливу середовища, для відновлення зношених поверхонь тертя, для додання виробам жароміцності. Металізацією можна покрити великі складні форми конструкції в зібраному вигляді.

Метод напилення застосовують в промисловості для захисту великогабаритних конструкцій в зібраному вигляді (резервуарів, газгольдерів і т.д.) [20, 34].

Електрохімічний захист. Електрохімічний захист є способом протикорозійного захисту металевих матеріалів, в основу якого входить зниження швидкості корозії шляхом зміщення потенціалу до значення, відповідних вкрай низьким швидкостям розчинення. Суть методу полягає в зменшенні швидкості електрохімічної корозії металу при поляризації електрода від джерела постійного струму при контакті з додатковим електродом, що є анодом по відношенню до кородуючої системи [20, 30].

Катодний захист. Катодний захист застосовується в тих випадках, коли метал не схильний до пасивації, тобто має протяжну область активного розчинення, вузьку пасивну область, високі значення критичного струму та потенціалу пасивації. Здійснення катодного захисту можлива різними способами: зниженням швидкості катодної реакції; поляризацією від зовнішнього джерела струму; створенням контакту з іншим матеріалом, що має

в розглянутих умовах негативний потенціал вільної корозії (протекторний захист) [30, 33, 34]].

Катодний захист з використанням поляризації від зовнішнього джерела струму застосовують для захисту обладнання з вуглецевих, низько- і високолегованих і високохромованих сталей, олова, цинку, мідних і міднонікелевих сплавів, алюмінію і його сплавів, свинцю, титану і його сплавів. Як правило це, обладнання, яке експлуатується в контакті з морською водою (корпуси суден, металеві частини берегових споруд, морських бурових платформ), внутрішні поверхні апаратів і резервуарів хімічної промисловості. Часто катодний захист застосовують одночасно з нанесенням захисних покриттів. Зменшення швидкості саморозчинення металу при його зовнішньої поляризацією називають захисним ефектом. Регульовані станції катодного захисту застосовують при наявності в системі блукаючих струмів, періодичних змін опору розтікання струму, технологічних коливань. Використання катодного захисту пов'язане з небезпекою так званого перезахисту. Результатом цього явища є воднева крихкість або корозійне розтріскування матеріалів і руйнування захисних покриттів.

Протекторний захист. Протекторний захист є різновидом катодного захисту. До поверхні, що захищається приєднують електронегативний метал – протектор – який, розчиняючись в навколишньому середовищі, захищає від руйнування основну конструкцію. Після повного розчинення протектора або втраті контакту з конструкцією, яка захищається, протектор необхідно замінити [34-37].

Протектор працює ефективно, якщо перехідний опір між ним і навколишнім середовищем незначний. Дія протектора обмежена певною відстанню. Максимально можливе видалення його від конструкції, що захищається називається радіусом захисної дії катодного захисту.

Протекторний захист застосовують для боротьби з корозією металевих конструкцій в морській і річковій воді, ґрунті та інших нейтральних середовищах. Використання протектора в кислих розчинах недоцільно

внаслідок високої швидкості саморозчинення. Як протектори можна застосовувати метали: Al, Fe, Mg, Zn. Для додання протекторам необхідних експлуатаційних властивостей в їх склад вводять легуючі елементи [36-38].

Цинкові протектори застосовують для захисту устаткування, що експлуатується в морській воді [20].

Полімерні захисні покриття [39-41, 45-56]. Незважаючи на велику кількість різних способів захисту від корозії, на сьогодні основним способом захисту залишається застосування полімерних та лакофарбових захисних покриттів. Полімерні захисні покриття, нанесені тонким шаром на поверхню, створюють після висихання міцну плівку, яка утримується силами адгезії. Роботи по нанесенню покриттів включають підготовку поверхні, ґрунтування, шпаклювання і фарбування, від яких залежать стійкість і захисні якості полімерного покриття. Фарбування необхідно виконувати чітко за рекомендованими схемами, не допускаючи їх спрощення, зміни або заміни матеріалів [40-41].

У зв'язку з тим, що в процесі експлуатації судові полімерні захисні покриття знаходяться в різних умовах і виконують різні функції, до них пред'являють вимоги залежно від області застосування. Полімери та лакофарбові покриття повинні відрізнятися високими показниками адгезійної міцності до поверхні, на яку наносяться; достатньою змочуваністю, що дозволяє покривати важкодоступні поверхні та дає можливість наносити тонкий шар; мати достатню міцність, стійкість проти впливу високих і низьких температур, агресивних середовищ. Певне значення мають технологічні вимоги – швидкість висушування, можливість нанесення при різних атмосферних умовах. Покриття повинні бути негорючими або малогорючими, відрізнятися стійкістю проти впливу миючих речовин, масел, нафтопродуктів. Для підводної частини полімерні матеріали повинні бути стійкими до води, не руйнуватися при великій швидкості руху судна; для акумуляторних приміщень повинні бути стійкими до дії сірчаної кислоти, мати високі антикорозійні властивості [42, 43].

Полімерні захисні покриття – один з найпоширеніших і надійних способів захисту від корозії. Вони дешеві і доступні, мають просту технологію нанесення на поверхню, легко відновлюються в разі пошкодження, відрізняються різноманітністю зовнішнього вигляду і кольору.

Серед захисних полімерних покриттів ефективними є товстошарові покриття на епоксидній основі з обмеженим вмістом розчинника або без розчинника. Також в захисні композиції додають речовини, які характеризуються протиобростаючою дією.

Захисні дії полімерних покриттів полягають в створенні на поверхні металевого виробу суцільної плівки, яка перешкоджає агресивному впливу навколишнього середовища і оберігає метал від руйнування.

Також відомо [20], що світові законодавчі органи розробляють вимоги до засобів захисту від корозії баластних танків морських суден. Комітет з безпеки на морі (ІМО) в розроблених Конвенціях ставить чіткі вимоги, щоб системи запобігання корозії були передбачені в баластних танках заборотної води нових навалювальних і нафтових танкерів .

Правило ІМО СОЛАС 11-1/14-1, розділ 6 вимагає наступне: технічне обслуговування системи протикорозійного захисту (СПЗ) має бути включено в загальний план технічного обслуговування судна. Ефективність СПЗ повинна підтверджуватися упродовж усього життя судна адміністрацією або організацією за розширеною програмою обстежень під час інспекторської перевірки навалювальних і нафтоналивних суден.

Застосування полімерних захисних покриттів на внутрішніх поверхнях баластних танків морських суден позитивно впливає на підвищення надійності суднових конструкцій. Це обумовлено тим, що застосування стійких полімерних покриттів в баластних танках не усуває повністю можливість появи і поширення корозійно-втомних тріщин, але можна вважати цілком доведеним, що нанесення сучасних корозійностійких лакофарбових та полімерних захисних покриттів в поєднанні з протекторним захистом забезпечує

підвищення корозійно-втомної міцності і тріщиностійкості суднобудівних матеріалів, а це значно збільшує ресурс корпусних конструкцій [20]

Отже, наведені вище твердження підтверджують, що ефективним для боротьби з корозією на судні є використання комплексу захистів, що включає захисне покриття різного функціонального призначення і електрохімічний захист. Актуальними та економічно обґрунтованими серед зазначених методів захисту від корозії металевих елементів на судні, які працюють в агресивному середовищі морських та річкових вод, є застосування полімерних покриттів. Зокрема, зміна складу полімерного покриття та його основи дозволяє керувати впливом на властивості та, як наслідок, на експлуатаційні характеристики самих покриттів.

1.2. Використання полімерів для захисту елементів сучасного водного транспорту від корозії

Полімерні покриття – це покриття або фарби з полімерних матеріалів, які можна наносити на металеву поверхню для забезпечення високих показників адгезійної міцності і захисту від корозії. Ефективним є використання полімерних покриттів для виготовлення ґрунтовки, нижнього і верхнього шару покриття для захисту металевих матеріалів основи [44]. Система покриття корпусу судна складається з ґрунтовки, яка відрізняється антикорозійними властивостями, сполучного шару, що забезпечує перехід від ґрунтовки до необростаючого покриття і зв'язує в цілому різні типи покриттів. Багато параметрів можуть впливати на характеристики системи покриття «антикорозійні властивості – необростаючі покриття», яка представляє собою функціональний бар'єр між сталеву поверхню і морською водою та регулює потрапляння морської води і інших хімічних речовин до системи поділу «покриття – підкладка». Підводна частина піддається не лише корозії, але і біообростанню. Корозія призводить до значних витрат і пошкодження корпусу, що може суттєво вплинути на конструктивну безпеку судна. Для захисту від корозії корпусу, деталей палубних механізмів і надбудов на судні застосовують

широкий спектр органічних полімерів, в тому числі рідкі багат шарові епоксидні смоли, поліуретани та різні двокомпонентні фарби на епоксидній основі [45, 46].

Для ізоляції поверхні металу від дії зовнішнього середовища необхідно, щоб плівка покриття була суцільною, відсутнє набухання у воді, відсутні пори і мала високі показники адгезії до пофарбованої поверхні металу. В процесі експлуатації, навіть високоякісні покриття старіють, на них з'являються пори і тріщини, які різко знижують захист металу від корозії. Особливо небезпечні руйнування покриттів в тих випадках, коли на поверхні сталі є залишки окалини, неминуче створюють на металі анодні і катодні ділянки. Завдана захисна плівка ізолює окалину, припиняючи корозійні процеси. Однак при пошкодженні захисного шару негайно починається корозія металу, яка веде до появи глибоких місцевих руйнувань. Неприятливий вплив окалини на метал послаблюють шляхом застосування протекторних ґрунтів, які потім покривають антикорозійною фарбою. В цьому випадку при пошкодженні захисного шару починається корозія протекторного ґрунту. Зокрема, після руйнування протекторного ґрунту починається корозія основного металу. Тому наявність на сталевій поверхні залишків окалини неприпустимі.

Епоксидні або поліуретанові покриття є органічними полімерами, які утворюються в результаті хімічних реакцій між епоксидними і поліуретановими смолами та супутніми реагентами (отверджувачами).

Епоксидна смола часто використовується в якості ґрунтовки для двокомпонентних систем з використанням епоксидних смол з поліамідними або поліаміновим твердником [47]. Фарби на епоксидній основі використовують для проміжного шару покриттів з високою стійкістю до стирання та хімічного впливу агресивного середовища. Як правило, епоксидні захисні покриття є економічно вигідними порівняно з поліуретановими, а при їх модифікації і введення до складу часток наповнювачів, відрізняються поліпшеними властивостями. Недоліком поліуретанових покриттів є низька еластичність і складність отримання пігментованих матеріалів. Крім того, необхідні певні

умови їх зберігання, оскільки в зворотному випадку відбувається зниження терміну їх життєздатності. При нанесенні поліуретанових покриттів ставлять високі вимоги до підготовки поверхні, а також важливим є їх токсичність. Крім того, вони не можуть наноситися при низьких температурах. На сьогоднішній день використання поліуретанових покриттів стає більш поширеним. Але поряд з цим, скорочення світової пропозиції ізоціанатів, особливо аліфатичних, створює в даній галузі проблеми пов'язані з подорожчанням матеріалів даного типу.

Слід зазначити, що для підвищення експлуатаційних властивостей полімерних захисних покриттів за рахунок його хімічної взаємодії з металом, вводять до складу полімеру наповнювачі різної природи, модифікатори та пластифікатори. Введення додаткових компонентів дозволяє керовано впливати на характеристики композиту та сповільнити корозію металу.

У роботах Diniz та ін. [48] досліджено системи покриттів на основі епоксидних і поліуретанових смол, що містять поліанілін, легований додецілбензолсульфоною кислотою. Здійснено порівняльний аналіз їх характеристик захисту від корозії на сталевих пластинах в камері сольового туману з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу, оптичної мікроскопії і Раман-спектроскопії. Результати дослідження показали, що полімери на основі епоксидної смоли з додецілбензолсульфоною кислотою виявляють достатньо високий опір, що вказує на підвищену ефективність в якості бар'єру для середовища сольового туману. Однак було виявлено, що покриття з поліуретану без пігменту додецілбензолсульфоною кислоти забезпечують достатній захист від корозії, в той час як додавання пігментів кислоти до системи покриття поліуретанів на рівні 0,5 мас.ч. знижує показники його характеристик в якості бар'єру в середовищі сольового туману. Зазначено, що система епоксидного покриття за вмісту 0,1 мас.ч. додецілбензолсульфоною кислоти піддається хлоруванню через вплив іонів хлору в камері сольового туману і це підтверджено раманівською спектроскопією.

У наукових роботах С. Zhou та ін. [49] синтезовано 2,2-біс (3-(триметоксісіліл) -н-пропіл-3,4-дигідро-2Н-1,3-бензоксазин) пропан (В-ТМОС) і використано його для отвердження епоксидної смоли шляхом введення у наступних пропорціях 10 мас.ч., 20 мас.ч., 30 мас.ч. і 40 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли. Корозійні властивості цих епоксидних покриттів для електродів з м'якої сталі були досліджені за допомогою потенціалів холостого ходу, кривих потенціодинамічної поляризації і методів спектроскопії електрохімічного імпедансу. Їх результати показали, що ефективність захисту сталей без покриття для всіх зразків з епоксидною смолою була більше 98%, а опір переносу заряду покриттів на основі епоксидних смол було приблизно на три порядки вищим, ніж для чистої сталі. Підвищені характеристики захисту від корозії за допомогою епоксидних покриттів пояснюються їх високою гідрофобністю, яка знижує змочуваність кородуючого середовища.

У дослідженнях А.В. Момбе та ін. [50] вивчено шість систем органічних покриттів для захисту сталевий підкладки в морському середовищі і морських атмосферних умовах. Досліджувані системи покриттів були вибрані на основі епоксидних і поліуретанових смол, які розрізнялися системами покриттів (одно- або двокомпонентна система), отверджувачами (різні отверджувачі), складом (з наповнювачами або без них), наявністю різних присадок в матеріалі, кількістю шарів, товщиною сухої плівки і системами з різним складом шарів. Характеристики захисту від корозії покриттів оцінювали в умовах випробувань, адаптованих до умов арктичного шельфу [50, 51]. Їх результати показали, що покриття змінили свою реакцію на корозійні і механічні ударні навантаження при впливі значних низьких температур (213 К), в результаті чого зробили наступні висновки: стійкість до корозії знизилася при дуже низькій температурі; адгезія покриття підвищується (міцність на відрив) при зниженні температури; знижена ударостійкість і стійкість до стирання. За результатами випробувань встановлено, що найвищими показниками серед досліджуваних матеріалів отримано в системі покриття, яка складається з двох епоксидних

шарів, армованих скловолокном, і верхнього шару поліуретанів, яка була представлена для тришарової системи значної товщини (1400 мкм) [50, 51].

В. Ramezanzadeh та ін. [52] у свої роботах розробляли епоксидний композит з додаванням до його складу амінофункціонального оксиду графену шляхом введення 0,1 мас.ч. останнього. Композити були нанесені на низьковуглецеву сталь і їх антикорозійні властивості оцінені за допомогою випробувань в сольовому тумані. Було відмічено, що додавання амінофункціонального оксиду графену значно поліпшило його бар'єрні і антикорозійні властивості. Також встановлено, що чистий амінофункціональний оксид графену збільшує іонний опір покриття за рахунок реакції з гідроксильними іонами, запобігаючи, таким чином, дифузії іонів Cl⁻ в тіло покриття.

Одношарові епоксидні системи, що не містять розчинників, також можуть наноситися безпосередньо на сталь у вигляді одношарових систем покриттів без ґрунтовки, що скорочує час нанесення без перерви між формуванням наступних шарів. Це дає велику перевагу для робіт з технічного обслуговування через різке скорочення періоду простою. Одношарові покриття на епоксидній основі, що не містять розчинників, використовують для захисту від корозії підводних важких морських суден, що робить устаткування стійким до агресивних середовищ, включаючи прискорену корозію з низьким вмістом води і корозію, викликану бактеріями.

Відсутність розчинників в покритті суттєво впливають на їх здатність протистояти мікробами. Традиційна фарба залишає мікроскопічну пористість в міру випаровування розчинника, через який мікроорганізми потрапляють на сталеву основу. Водночас, слід зазначити, що вартість одного літра епоксидного покриття, яке не містить розчинників, вище, ніж у традиційних систем покриттів, але скорочення витрат на нанесення, технічне обслуговування та висока довговічність перших приводять до загального зниження вартості застосування [44].

В роботах [53-55] розроблено та досліджено антикорозійні покриття на основі модифікованих фенолоформальдегідних і епоксидних олігомерів. Ці олігомери відрізняються високими фізико-механічними і захисними властивостями. Розроблено способи одержання нових антикорозійних захисних покриттів на основі модифікованих карбамідом та сульфамідами фенолоформальдегідних і епоксидних олігомерів, також вивчення їх антикорозійних властивостей. Функціональні – фенолоформальдегідні і епоксидні олігомери широко застосовуються в якості основного компонента антикорозійних захисних покриттів. Ці захисні покриття характеризуються високою адгезійною міцністю і підвищеною стійкістю до дії агресивних середовищ. В суміші модифікованих карбамідом або сульфамідами фенолоформальдегідних і епоксидних олігомерів прискорюється процес отверджування і збільшується вміст гель-фракції, це пояснюється участю епоксидних груп в процесі отвердження. Модифіковані карбамідом, також сульфамідами фенолоформальдегідні олігомери мають додатково ще СО- і NH-групи, які беруть участь в процесі отвердження. Отвердження покриттів на основі суміші модифікованих фенолоформальдегідних і епоксидних олігомерів відбувається в результаті взаємодії гідроксильних і амідних груп, модифікованих резольних фенолоформальдегідних з епоксигрупами епоксидіанових олігомерів. Ці результати авторами підтверджені ІЧ-спектральним аналізом приготованих композицій. В ІЧ-спектрі композицій на основі суміші модифікованих олігомерів спостерігали смуги поглинання в області 1100 см^{-1} , характерна для вторинної гідроксильної групи, і зменшення смуги поглинання в області $750\text{...}90\text{ см}^{-1}$, характерних для епоксидних груп [54]. Наявність в модифікованих композиціях реакційноздатної вторинної гідроксильної групи створює сприятливі умови для їх зшивання при $393\text{...}413\text{ К}$.

Вченими зроблено висновок, що швидкість реакції отвердження та ступінь зшивання пов'язані як із співвідношенням компонентів, так і з реакційною здатністю олігомерів. Вивчено властивості покриття на основі

суміші модифікованих (карбамідом та сульфамідами) фенолоформальдегідних олігомерів (ФФО) і епоксидних олігомерів (ЕД-20) з різними співвідношеннями – 50:50; 60:40; 40:60; 70:30; 30:70 відповідно. При співвідношеннях фенолоформальдегідних і епоксидних олігомерів 70:30 отримано композиції з високими фізико-механічними властивостями. При значному вмісті модифікованого ФФО в складі композиції (70%) ступінь отвердження вище, ніж у композицій з малим вмістом (30%) в аналогічних умовах зшивання. Вміст гель-фракції і щільність зшивання падає при збільшенні вмісту епоксидних олігомерів.

Недоліком антикорозійного покриття на основі модифікованих ФФО і ЕД-20 є низька ударна в'язкість, ударна міцність і проникність. Ці недоліки в ряді випадків обмежує застосування захисних покриттів на основі зазначених олігомерів [54, 56].

У роботі [57] проведено дослідження епоксидних захисних покриттів на антикорозійні властивості у природних умовах та у агресивних середовищах. Обґрунтована ефективність застосування епоксидних полімерзахисних покриттів для захисту деталей та механізмів у різних галузях промисловості, зокрема водному транспорті. Запропоновано для підвищення антикорозійних властивостей вводити в епоксидний діановий олігомер ЕД-20 модифікатор парааміноазобензол, наночастки суміші нанодисперсних сполук, залізної окалини і Waltrop. Досліджено проникність таких покриттів у природних умовах впродовж $t = 250 \dots 300$ діб та встановлено покращені у 3,8 разів антикорозійні властивості розробленого епоксидного покриття порівняно з вихідною епоксидною матрицею.

Авторами [58] запропоновано для підвищення антикорозійних властивостей захисних покриттів вводити в епоксидну матрицю модифікатор бензен-1,3-діамін та двокомпонентний наповнювач ультрадисперсного алмазу і карбонату літію. Досліджено корозійну тривкість наведених вище матеріалів шляхом занурення металевих пластин з покриттям в середовище морської води та аналізу зміну опору та ємності захисних покриттів у часі. Застосовано метод

ІЧ- спектрального аналізу та оптичної мікроскопії з метою дослідження структури захисних покриттів і вибору оптимального складу для захисту від корозії деталей, механізмів водного і наземного транспорту. У роботі авторами доведено, що при додаванні до складу епоксидного покриття модифікатору бензен-1,3-діаміну та двокомпонентного наповнювача ультрадисперсного алмазу і карбонату літію зміна опору становить $\Delta R = 2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ в інтервалі усього часу дослідження ($\tau = 30$ діб), що свідчить про підвищення бар'єру протидії агресивного середовища на метал, а, отже, і поліпшення антикорозійних властивостей.

Вчені з Казахстану у своїй роботі [59] дослідили ефективність використання антикорозійних полімерних покриттів на основі епоксидного олігомеру з наступними наповнювачами: червоний залізоокисний пігмент, мікротальк, цинкове білило та кальцит. Зокрема встановлено, що важливим є не лише склад покриття, а і технологія його формування. У роботі наведено аналіз впливу технології пігментованого лакофарбового матеріалу (ЛФМ) на основі епоксидного олігомеру, отвердженого аддуктивним гексаметилендіаміном та фенолоформальдегідним олігомером, на властивості покриттів на його основі. Показано, що зміна черговості контакту пігментної частини з компонентами плівкоутворюючої системи дозволяє скоротити час диспергування і поліпшити фізико-механічні та бар'єрні характеристики покриттів.

Білоруські вчені Левієв Л.В. та Прокопчук М.Р. у своїй роботі «Антикорозійні покриття підвищеної хімічної стійкості» розглянули властивості декількох матриць на епоксидній основі та методи керованого впливу на їх властивості [60].

Авторами зауважено, що важливими властивостями захисних покриттів є їх проникність, яка обумовлена наявністю в полімері дифузійних та сорбційних процесів. Активний реагент з навколишнього середовища впливає на поверхню покриття та сорбується на його поверхнях. Потім відбувається дифузія активного реагенту в шарі покриття, хімічна взаємодія агента середовища та компонентів покриття з подальшою дифузією продуктів та їх взаємодія.

Авторами встановлено, що руйнування покриття фактично відбувається на стадіях взаємодії активного агента робочих середовищ із компонентами покриття [61].

Проникність полімерів є складною функцією, обумовленою структурою плівкоутворюючих, а також хімічною природою кінцевих груп макромолекул. Наявність в полімерній матриці активних груп може змінити полярність, показуючи вплив на проникність матриць та характер міжфазових взаємодій [62].

В роботі [60] зазначено, що світовий досвід створення антикорозійних покриттів дозволяє визначити тип полімерних матеріалів, що максимально підходить як матриця для полімерного антикорозійного покриття. Очевидно, що полімерна плівка в покриттях повинна формуватися на основі олігомера з невисокою в'язкістю, а отверджувач повинен забезпечити отримання опосередкованої просторової структури при невеликому розмірі форми полімеру. Крім того, полімерна матриця антикорозійного покриття повинна характеризуватися високою стійкістю до впливу агресивного середовища. Хімічна стійкість полімерів залежить від наявності в них активних центрів (невизначені зв'язки, функціональні групи, атоми галогенів), які під впливом компонентів середовища можуть хімічно взаємодіяти із середовищем. Активні центри – це функціональні групи, необхідні для створення сітчастої структури полімерної плівки.

В роботах [60-64] спочатку досліджено корозійностійкі олігомери для роботи в агресивному середовищі – поліефірні смоли, які синтезовано на основі хлорендрикового ангідриду та фумарової кислоти. Вони стійкі лише в кислих робочих середовищах. Для покриття, яке необхідно використовувати у середовищі лугу, розроблено склад на основі фумарової кислоти та бісфенолу А, стійкість яких у середовищі кислот була незначною. Проаналізовано, що хімічно стійкими є епоксидні смоли, синтезовані з бісфенола А та епіхлоргідрину. Хімічна будова епоксидних смол наведена на рис. 1.1.

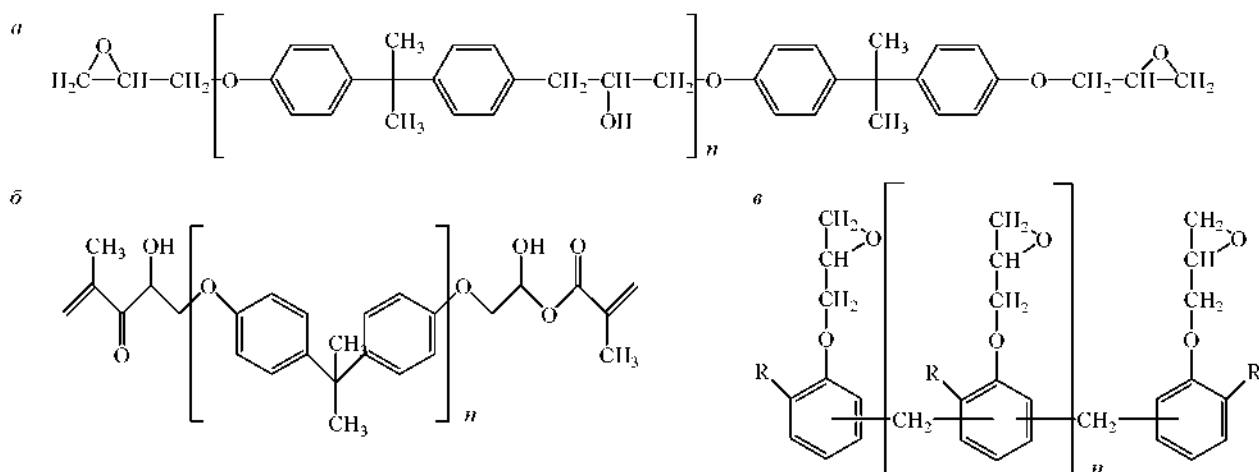


Рис. 1.1. Хімічна будова епоксидних смол [60]: а – епоксидна смола; б – епоксивінілефірна смола; в – епоксिनволаквінілефірна смола

Створення стійких смол можливе на основі композицій, синтезованих з епіхлоргідрину та бісфенолу А, тобто на основі епоксидних смол. Ці смоли відрізняються відносно простими умовами формування та високими показниками стійкості до механічного та термічного впливу. Епоксидні смоли отверджуються з утворенням макромолекул просторової структури. У якості твердника використовують аліфатичні аміни або ангідриди кислоти, що дозволяє створювати полімерні матеріали з різними властивостями. Спеціально розроблений склад отверджувачів (поліфункціональні аміни, багатоосновні карбонові кислоти, неорганічні отверджувачі) дозволяють створювати полімерні матриці з різними властивостями [64]. У якості твердників можна використовувати суміші ароматичних та аліфатичних амінів, модифікованих органічними кислотами, що дозволяє керовано впливати на характер хімічних зв'язків над- та міжмолекулярного рівня, що дає можливість отримувати полімери певної конструкції. Полярний характер зв'язку в епоксидному циклі свідчить про здатність епоксидних смол розкривати цикл під дією нуклеофільних та електрофільних отверджувачів. Процес отвердження за нуклеофільним типом проходить, як поліконденсація, а з електрофільним отверджувачем – полімеризація відбувається за катіонним механізмом. При

отвержуванні амінами формуються зв'язки між епокси- та аміногрупою, а також формуються ефірні зв'язки [63].

Епоксивінілефірні смоли (рис. 1.1, в) характеризуються високою хімічною стійкістю, стійкістю до дії механічних і термічних навантажень. Додаткове введення в структуру епоксивінілефірних полімерів новолачних груп дозволило підвищити хімічну стійкість відносно хлору і сильних кислот.

Отверження епоксивінілефірних смол проводиться амінними або пероксидними отверджувачами, що дозволяє отримувати більшу групу покриттів з різним набором фізико-хімічних властивостей. Отвердження йде з peroоксидним механізмом утворення просторових зв'язків [60, 63].

Завдяки наявності гідроксильних і епоксидних груп смоли можна модифікувати і отримувати полімери сітчастої структури, які відрізняються підвищеною стійкістю. Усадка епоксивінілефірних полімерів при отвердженні незначна, а підвищена міцність модифікованої смоли запобігає утворенню мікротріщин, сама основа смоли забезпечує підвищення адгезії до поверхні за рахунок гідроксильних груп.

Полімери на основі епоксивінілефірних смол зараз виробляють для створення захисних покриттів з підвищеною хімічною стійкістю. Раціональний вибір полімерної матриці для антикорозійного покриття полягає в підборі складу базової смоли і складу отверджувача на підставі експериментального визначення хімічної стійкості до різних агресивних середовищ.

Висока антикорозійна стійкість епоксивінілефірних смол обумовлена наявністю -ОН- груп, що забезпечують високі показники адгезійної та когезійної міцності за рахунок епоксидної основи. Наявність -СН₃ груп впливає на корозійну стійкість, а присутність подвійних зв'язків свідчить про тимчасову ненасиченість до отвердження. Повторювані подвійні зв'язки -С=С- в епоксивінілефірній смолі є реакційними ділянками, які вступають у вільно радикальну реакцію. В кінці молекулярного ланцюга знаходяться зв'язки, що забезпечують можливість подовження ланцюга під механічним і тепловим впливом. Таким чином, розвиток фізико-хімічних основ хімії полімерних

матеріалів дозволило розробити склади полімерів, що відрізняються підвищеною стійкістю до дії середовищ, що дає можливість запобігати корозійним процесам і створювати матеріали, які відрізняються довговічністю [60].

Отже, на сьогодні прослідковується широке застосування захисних антикорозійних полімерних покриттів, зокрема на основі епоксидних смол, у різних галузях промисловості, де існує вплив агресивного середовища. Окрім того, у багатьох роботах [65, 76, 77, 81-83, 87, 92, 93] описано, що для підвищення властивостей покриттів на основі епоксидних смол вводять до їх складу нанонаповнювачі. Важливим параметром наночасток є їх питома поверхня, за допомогою якої відбувається їх взаємодія з функціональними групами полімерів. При цьому молекули полімерної матриці адсорбуються на частки, а адгезійні сили забезпечують міцне з'єднання. У світі активно ведуться дослідження факторів, що визначають ефективність модифікації полімерних матеріалів наночастками. Згідно з літературними даними [66, 67], суттєвий вплив мають такі фактори, як розмір, форма і кількість часток, їх розподіл в матричному матеріалі, площа поверхні взаємодії «полімер-наночастка». Значна кількість досліджень вказує, що модифікація наночастками епоксидних композицій, впливає на їх механічні властивості. Зокрема, дослідження поведінки композитів при розтягуванні підтверджують такі ефекти, як збільшення модуля пружності і жорсткості, а також зниження пластичності матеріалів [68].

В роботі [69] авторами показано вплив нанорозмірного оксиду алюмінію на механічні властивості епоксидної матриці. Встановлено, що введення до 60% нанорозмірного оксиду алюмінію забезпечує дворазове збільшення модуля пружності при розтягуванні. При цьому межа міцності композиту при розтягуванні знижується від 20,9 МПа до 14,8 МПа, а подовження – від 625 до 495%. В роботі [70] приведені дослідження при введенні до 15 мас.ч. нанорозмірного оксиду алюмінію в епоксидну матрицю. Авторами відзначено збільшення модуля пружності при розтягуванні в 1,5 рази, при цьому межа

міцності знижується на 10 МПа, а подовження – на 8%. Така зміна властивостей композиційних матеріалів викликано, на думку авторів, агломерування наповнювача, а також слабкою взаємодією між його поверхнею і матричним матеріалом. Також авторами [71] відзначено, що введення попередньо обробленого силанольними поверхнево активними речовинами (ПАР) прекурсора, не приводить до значних знижень величин межі міцності і подовження, при цьому величина модуля пружності залишається незмінною. Аналогічний ефект відзначений авторами [72] при порівнянні міцності епоксидних наноконкомпозитів, що містять 1 мас.ч. і 3 мас.ч. обробленого і необробленого ПАР нанопорошки оксиду алюмінію. Встановлено, що при введенні 3 мас.ч. нанопорошків величина модуля пружності матеріалу при розтягуванні збільшується на 85%. При цьому межа міцності композиційного матеріалу з нанопорошків, обробленими ПАР, збільшується на 60%, а межа міцності композиту з нанодобавками без обробки знижується на 20% порівняно з вихідним матеріалом. Таким чином, основними факторами, що визначають зміну міцності і жорсткості полімерних наноконкомпозитів (ПНК), є кількість нанорозмірного наповнювача, його дисперсність і сумісність з полімерною матрицею. Зазначені фактори забезпечують зміцнення композиційних матеріалів, яке досягається за рахунок передачі прикладеної напруги від матричного матеріалу до наночасток наповнювача [73-74]. Для більш ефективного поліпшення властивостей полімерних наноконкомпозитів необхідно забезпечити сумісність наночасток і матричного полімеру [75-76]. Основним методом забезпечення сумісності є обробка поверхні наночасток різними ПАР [77].

Отже, епоксидні матеріали, як антикорозійні покриття мають ряд переваг. Епоксидні покриття відрізняються підвищеними показниками теплостійкості та можуть застосовуватися при температурах експлуатації до 373 К. Крім того, вони можуть довго зберігатися під відкритим небом. В тому числі до них можна віднести технологічні характеристики при формуванні. Отверджування покриттів відбувається як при кімнатній температурі, так і при знижених

температурних режимах (в присутності каталізаторів). Покриття на епоксидній основі відрізняються високою стійкістю до дії агресивних середовищ, до подряпин, задрів, а також абразивного зносу, зберігаючи при цьому високі механічні властивості [77-83, 85-95]. Ряд переваг епоксидних покриттів характеризує їх стійкість до корозійних процесів. Мінімальна усадка в процесі отвердження, що сприяє зниженню залишкових напружень в покриттях. Покриття на епоксидній основі стійкі до катодного відшарування, з чим пов'язана відсутність виникнення стрес-корозії. Захисні антикорозійні покриття на основі епоксидних смол відрізняються високими бар'єрними властивостями. Ще одна важлива перевага епоксидних покриттів це високі показники адгезійної міцності до різних металів [84-90].

1.3. Висновки та постановка завдань дослідження

Враховуючи всі переваги та недоліки вище наведених захисних покриттів, слід зазначити, що перспективним та актуальним на сьогодні є застосування антикорозійних полімерних матеріалів на епоксидній основі. Водночас, слід зазначити, що на сьогодні одним з ефективних шляхів підвищення якості та довговічності антикорозійного покриття є модифікація органічних покриттів малими добавками неорганічних матеріалів. Тим самим, з кожним роком спектр засобів антикорозійного захисту стає все більш великим і при виборі антикорозійного захисту необхідно враховувати, що тільки комплексне вивчення загальних закономірностей умов експлуатації може дозволити підвищити ефективність його застосування. Для визначення терміну експлуатації, вибору покриттів під конкретні умови середовища, температури, тиску і т.д. необхідні методи випробувань, які відповідають критеріям необхідності і достатності. Тому розробка нових корозійностійких епоксикомпозитних захисних покриттів, які будуть відрізнятися у комплексі поліпшеними фізико-механічними, теплофізичними, антикорозійними властивостями із їх випробуванням в конкретних умовах є актуальним і перспективним.

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

1. Провести аналіз сучасного стану питання щодо умов експлуатації і збільшення ресурсу засобів річкового та морського транспорту внаслідок застосування полімеркомпозитів та захисних покриттів на їх основі з підвищеною корозійною стійкістю.

2. Підвищити ресурс деталей річкового та морського транспорту та їх експлуатаційні характеристики внаслідок встановлення закономірностей впливу модифікатора фталіміду і мікродисперсних наповнювачів на властивості та структуру захисних покриттів антикорозійного призначення.

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

4. Для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів встановити закономірності взаємозв'язку структури захисних покриттів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності мікродисперсних добавок різної фізико-хімічної природи.

5. Розробити рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту шляхом застосування полімеркомпозитних покриттів антикорозійного призначення.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі показано варіанти вибору компонентів для формування захисних полімерних антикорозійних покриттів для водного транспорту. Наведено властивості модифікатора і дисперсних наповнювачів, використаних у вигляді добавок при формуванні композитних матеріалів (КМ). Додатково описано методи дослідження адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів, наведено режими проведення експериментів. Крім того, описано методики дослідження антикорозійних властивостей покриттів.

2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Характеристики епоксидного діанового олігомеру і твердника наведено у табл. 2.1.

Як модифікатор використано фталімід (інші назви: імід о-фталевої кислоти або ізоіндолін-1,3-діон). Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Молекулярна формула модифікатора: $C_8H_5NO_2$. Молярна маса фталіміду – 147,13 г/моль. Густина – 1,47 г/см³. Термічні властивості: температура плавлення – 238 °С, температура кипіння – 336 °С. Молекулярна теплоємність – 1,21 Дж/(моль·К). Ентальпія утворення – -3560 кДж/моль. Фталімід

відрізняється властивостями, характерними для дикарбонових кислот: легко гідролізується при дії 25%-ного водного розчину NaOH з утворенням фталамінової кислоти, при алкінуванні спиртами утворюються N-алкілзаміщені кислоти, амоноліз приводить до утворення діаміду фталевої кислоти. Модифікатор розчинний у воді та полярних органічних розчинниках. Структурну формулу і загальний вигляд модифікатора наведено на рис. 2.1 та рис. 2.2.

Таблиця 2.1

Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача [63]

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	–
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	–
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	–
Вміст азоту, %	–	19,5...22,0
Вміст вуглецю, %	–	–
Вміст кисню, %	–	–
Вміст водню, %	–	–
В'язкість, η , Па·с	13...20	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	1,05

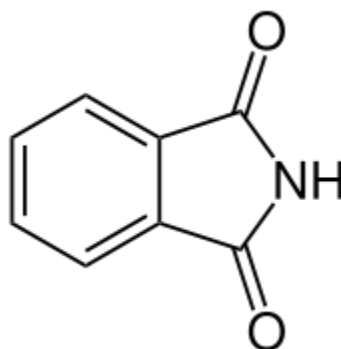


Рис. 2.1. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора фталіміду



Рис. 2.2. Загальний вигляд модифікатора фталіміду

Крім того, фталімід – слабка кислота, при взаємодії з лугами утворює водорозчинні N-металеві похідні, з яких практичне значення має калієва сіль фталіміду, яку використовують для отримання первинних амаїнів та амінокислот. З галогенами фталімід утворює N-гало-гензаміщені кислоти. Обробка фталіміду гіпохлоридом Na у лужному розчині при 80 °С забезпечує отримання антранілової кислоти (рис. 2.3):

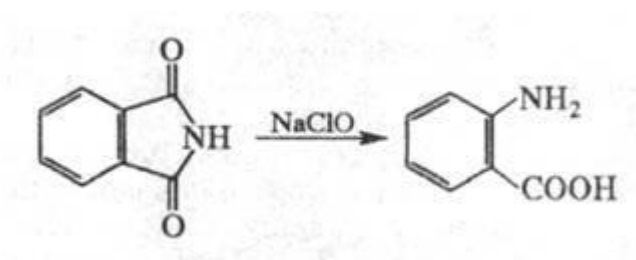


Рис. 2.3. Схема отримання антранілової кислоти з фталіміду [96]

При дії Sn у розчині HCl фталімід відновлюється до фталімідину (I); при дії Zn у лужному середовищі – до фталіду (II); при дії Li в ефірі при 25 °С він перетворюється в ізоіндол (III) (рис. 2.4).

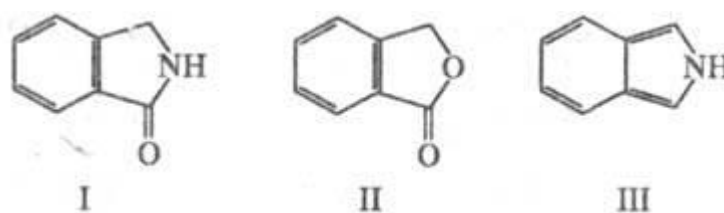


Рис. 2.4. Схеми отримання фталімідину (I), фталіду (II) і ізоіндолу (III) з фталіміду [96]

У промисловості фталімід отримують шляхом взаємодії фталевого ангідриду з NH_3 . Процес здійснюють у вертикальному трубчастому реакторі, нижній кінець якого герметично пов'язаний із сублімаційною камерою, а зверху в реактор безперервно подають розплавлений фталевий ангідрид із залишком NH_3 , а далі нагрівають до $250\text{...}280\text{ }^\circ\text{C}$. На завершальному етапі реакційну суміш охолоджують в сублімаційній камері до $170\text{...}180\text{ }^\circ\text{C}$, відділяють твердий фталімід (вихід 98 %, чистота продукту 99 %).

Як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану залізо-карбідну шихту (СЗКШ). Формування наповнювача проводили високовольтним електророзрядним (ВЕР) синтезом. Для високовольтного електророзрядного синтезу наповнювача використовували дослідний стенд, детально описаний у працях [97-99]. У вигляді вихідного матеріалу використовували суміш порошків наступного вихідного складу: Fe (75 %) + Ti (25 %). При синтезі накопичена енергія одиничного розряду (W_1) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія оброки ($W_{\text{пит}}$) становила 25 МДж/кг.

У процесі досліджень виконували варіювання розподілом електричного поля та плазмових утворень у об'ємі розрядної камери шляхом використання різних типів електродних систем [97]. У даній роботі використано 15-вістрійну конструкцію електродної системи (рис. 2.5).



Рис. 2.5. 15-вістрійна конструкція електродної системи [97]

Використання різних електродних систем дозволило керувати розподілом інтенсивності впливу основних факторів ВЕР [97, 98]. Так, якщо у випадку використання 1-вістрійної системи більша частка накопиченої енергії трансформувалась у ударні хвилі, то використання 15-вістрійної системи дозволяє підвищити інтенсивність впливу термічних та струмових факторів.

Результати досліджень показали, що у результаті ВЕР-обробки відбулось подрібнення усіх оброблених часток та зміна їх фазового складу із синтезом високомодульних сполук TiC та Fe_3C (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Результати ВЕР-синтезу наповнювача

Вихідний склад	Склад після обробки	Електродна система	Діаметр після обробки, d , мкм		
			d_{\min}	d_{\max}	$d_{\text{сер}}$
Fe (75 %) + Ti (25 %)	Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe_3C (5 %)	15	~1	147	17

Додатково для поліпшення властивостей композитів у роботі використано частки фітинової кислоти дисперсністю $d = 8 \dots 10$ мкм. Молекулярна формула: $C_6H_{18}O_{24}P_6$. Молярна маса – 660,04 г/моль.

Фітинова кислота (або міо-інозйтгексафосфорна кислота) – це тривіальні назви D-міо-інозитол-1,2,3,4,5,6-гексакісдігідрофосфорної кислоти, яка є складним ефіром циклічного шестиатомного поліспирту міо-інозитоли (або міо-інозиту) і шести залишків ортофосфорної кислоти. Повна назва даної сполуки точно характеризує її хімічну будову: вставка «міо» вказує на певну орієнтацію гідроксильних груп щодо інозитольного кільця. Префікс «гексакіс» (на відміну від «гекса») означає, що фосфатні групи не пов'язані між собою. Загальний вигляд структури у вигляді хімічних зв'язків фітинової кислоти наведено на рис. 2.6. Фосфати інозитоли складаються з інозитольного кільця і, як мінімум, однієї фосфатної групи. До інозитольного кільця міо-інозитол-1,2,3,4,5,6-гексакісфосфату приєднані 6 фосфатних груп за допомогою складноефірних зв'язків.

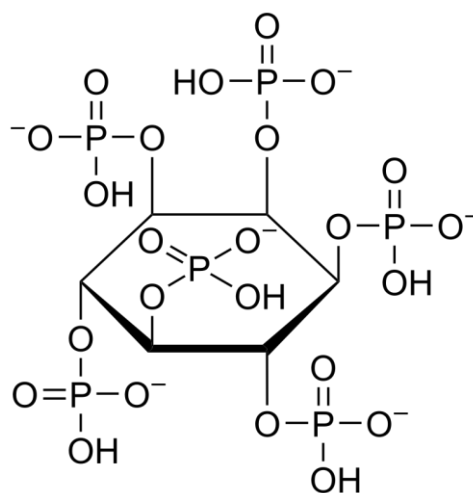


Рис. 2.6. Загальний вигляд хімічних зв'язків фітинової кислоти

Існує кілька способів опису дев'яти можливих конфігурацій молекули інозитоли. Основним стереоізомером інозитоли, який присутній в живих організмах, є міо-інозитол. Інші форми також зустрічаються в живій природі, проте їх біологічне значення мало вивчено. Відповідно до номенклатури

молекула інозитулу в міо-конформації має лише одну площину симетрії, що проходить через крайній лівий і крайній правий атоми вуглецю (рис. 2.6).

Хімічні властивості [100, 101]. Шість залишків фосфорної кислоти, пов'язаних з інозитолом, можуть приймати або віддавати до 12 протонів (іонів водню). Завдяки цьому при багатоступеневій дисоціації фітинова кислота проявляє властивості як сильних, так і дуже слабких кислот залежно від кількості іонів у розчині, температури та інших чинників. У нейтральному середовищі фосфатні групи фітинової кислоти частково дисоціюють, набуваючи негативних зарядів, завдяки чому катіони (позитивно заряджені іони металів, протоновані аміногрупи і т.д.) можуть міцно хелатуватись двома або більше залишками фосфорної кислоти. Крім того, можливе отримання менш міцних іонних зв'язків з однією фосфатною групою. Отже, фітинова кислота є полідентатним лігандом, здатним хелатувати катіони шляхом утворення кількох координаційних зв'язків.

Завдяки таким властивостям фітинова кислота вважається антиоксидантом. Фітинова кислота як антиоксидант є активною завдяки наявності у структурній сітці іонів важких металів. Це є важливим при взаємодії з вільними радикалами зовнішнього середовища. Під час такої взаємодії фітинова кислота «захоплює» катіони металів, через що їх каталітичні властивості не проявляються, позаяк немає вільного заряду. При цьому відбувається хімічна реакція «нейтралізації», у результаті чого з'являється сіль, яка не має вільного заряду. Тому остання не може взаємодіяти з іншими речовинами.

Фітинова кислота є органічним екологічно чистим продуктом, активним до фізико-хімічної взаємодії з органічними і синтетичними речовинами, що, на наш погляд, поліпшить антикорозійні властивості захисних покриттів.

Технологія формування епоксидних композитів полягає у наступному. На початковому етапі підігрівали епоксидну смолу до температури $T = 353 \pm 2$ К, витримували її у тепловому полі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв. Далі гідродинамічно суміщали смолу з дисперсним наповнювачем впродовж

$\tau = 10 \pm 0,1$ хв, після чого проводили ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв. Після охолодження суміші до кімнатної температури ($\tau = 60 \pm 5$ хв) вводили твердник і перемішували композицію впродовж $\tau = 5 \pm 0,1$ хв. Заливали готові композиції у форми для приготування зразків і полімеризували їх за наперед заданим режимом:

- заливання зразків;
- витримка за кімнатної температури ($T = 293 \pm 2$ К) впродовж $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год;
- нагрівання до температури $T = 393 \pm 2$ К (за швидкості $v = 3$ К/хв);
- витримка за даної температури впродовж $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год;
- охолодження у термошафі до температури $T = 293 \pm 2$ К.

На завершальному етапі зразки витримували впродовж $\tau = 24$ год у повітряному середовищі за температури $T = 293 \pm 2$ К для релаксації залишкових напружень, що дозволило стабілізувати властивості розроблених матеріалів.

2.2. Методи дослідження епоксикомпозитів

У роботу використано відомі методи дослідження міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ, адгезійної міцності, залишкових напружень у матеріалах, фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної тривкості покриттів.

2.2.1. Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень.

Досліджували вплив вмісту добавок різної природи на адгезійні властивості композитів до металевої основи. При цьому вимірювали руйнівні напруження («метод грибків») за рівномірного відриву пари склеєних зразків відповідно до ГОСТ 14760-69 (рис. 2.7). Досліджували адгезійну міцність на автоматизованій розривній машині УМ-5 за швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталевих зразків становив – $d = 25$ мм.

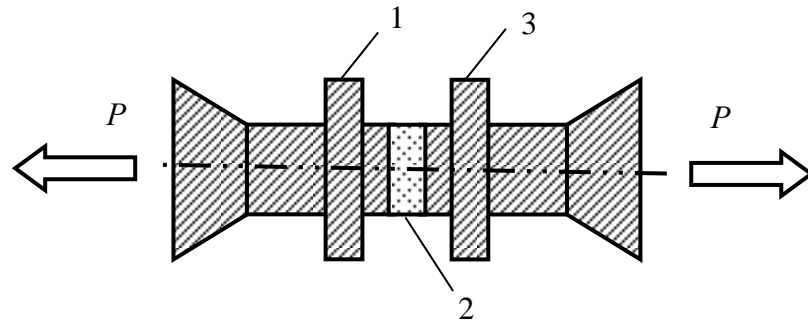


Рис. 2.7. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція.

Згідно праці [94] для визначення залишкових напружень у покриттях застосовують консольний метод. Залишкові напруження σ_3 визначають за формулою:

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

де: H – відхилення підкладки від початкового розташування, м; E – модуль пружності підкладки ($E = 2,1 \times 10^8$ Па); L – довжина підкладки з адгезивом, м; δ – товщина підкладки, м; δ^* – товщина адгезиву, м.

На початковому етапі пульверизаційним методом формували покриття товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм на основі зі сталі. Параметри основи були такими: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. На наступному етапі у процесі полімеризації формуються хімічні зв'язки між адгезивом і основою, що передбачає виникнення залишкових напружень у покритті. Це приводить до відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям) вгору (рис. 2.8), позаяк домінуючими у даному випадку є напруження розтягу. Значення такого відхилення (H) визначали після повного зшивання матеріалу у вигляді захисного покриття (впродовж $\tau = 72$ год).

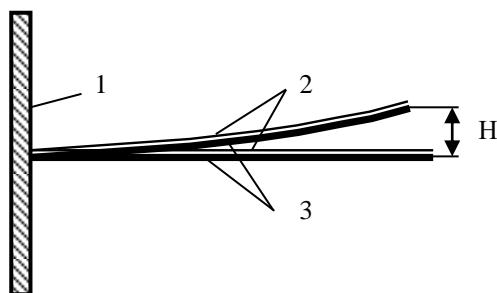


Рис. 2.8. Типова схема пристрою для визначення залишкових напружень у покритті, сформованому на металевій основі:

- 1 – несуча опора, до якої кріпиться консоль;
- 2 – покриття;
- 3 – основа зі сталі Ст 3 (у вихідному стані і деформована після зшивання покриття).

2.2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей. У роботі досліджували руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні розроблених композитів. Руйнівні напруження при згинанні визначали відповідно до ГОСТу 4648-71, а модуль пружності при згинанні – відповідно до ГОСТу 9550-81. Досліджувані зразки мають такі розміри: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали методом Шарпі згідно ГОСТу 4647-80. Метод ґрунтується на випробуванні, при якому зразок, що поміщають на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами і безпосередньо навпроти надрізу у випадку зразків із надрізом. Досліджувані зразки мають такі розміри: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

Відхилення значень при дослідженні показників адгезійних і фізико-механічних властивостей КМ становило 4...6 % від номінального.

2.2.3. Методи дослідження теплофізичних властивостей композитів. Досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) і

теплостійкість (T) КМ. Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали відповідно до ГОСТу 21341-75. Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури (ГОСТ 15173-70).

Проводили дослідження матеріалів методом термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі «Thermoscan-2» [92]. Досліджували КМ у температурному діапазоні $\Delta T = 298 \dots 773$ К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість піднімання температури становила $v = 10$ К/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г). Маса зразків становила – $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури – $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразків – $\Delta m = 0,02$ г.

2.2.4. Методи дослідження структури матеріалів. Для дослідження хімічних зв'язків на поверхні модифікатора та їх зміні у вихідній і модифікованій матрицях використовували ІЧ-спектральний аналіз [102-105]. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 2400$ см⁻¹ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання, напівширину і площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа – $\nu = \pm 0,01$ см⁻¹, а при визначенні точності розташування піку – $\nu = \pm 0,125$ см⁻¹. Фотометрична точність становила $\pm 0,2$ % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t = 10$ с. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4$ см⁻¹.

Дослідження структури КМ також проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Мега

Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

2.2.5. Дослідження корозійної тривкості композитів. Корозійну тривкість захисних покриттів досліджували у лабораторних умовах, в результаті чого аналізували зміну опору і ємності зразків у часі під впливом агресивних середовищ. Для вимірювання опору і ємності захисних покриттів використовували прилад RCL-метр типу Е7-22. Прилад під'єднували до вимірювальної комірки, у яку поміщали зразки у вигляді покриттів, нанесених на металеву основу. На покриття наклеювали скляні циліндри з діаметром $d = 25$ мм, які заповнювали морською водою (ТУУ 006: 2011). Упродовж 30 діб за температури $T = 293 \pm 2$ К вимірювали опір і ємність покриттів, значення яких перераховували за формулами: $R_{кор} = R \cdot S, \text{кОм}; C_{кор} = C \cdot S, \text{нФ}; S = \pi D^2/4, \text{см}^2$. Для одержання середніх значень опору та ємності покриттів використано не менше 5 зразків, робоча площа яких становила – $4,9 \text{ см}^2$.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОЇ ФТАЛІМІДОМ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Полімерні композитні матеріали (КМ) мають важливе значення в сучасній техніці, позаяк характеризуються високими показниками експлуатаційних параметрів, у тому числі поліпшеною адгезійною міцністю, покращеними механічними і теплофізичними властивостями, що забезпечує можливість їх використання за звичайних та підвищених температур [106-110]. При створенні полімерних КМ з наперед заданими властивостями у олігомерний зв'язувач вводять модифікатори, пластифікатори і наповнювачі. Тому важливим є не лише вибір технологічних методів формування композитів і покриттів на їх основі, які охоплюють етапи змішування, фізичного модифікування і термічного зшивання. Суттєву увагу приділяють вибору природи добавок, дослідженню їх критичного вмісту у полімері, що дозволить отримати синергетичний ефект у підвищенні показників необхідних властивостей композитів.

3.1. Модифікована епоксидна матриця для захисту засобів транспорту: адгезійні та фізико-механічні властивості

Авторами [111-118] доведено, що для покращення адгезійних і фізико-механічних властивостей полімерних композитів у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатори. При цьому показано доцільність введення у епоксидний олігомер при створенні матеріалів з наперед заданими властивостями модифікаторів за незначного вмісту, таких як: 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислота, 4,4'-метиленбіс(2-метоксианілін), парааміноазобензол, бензен-1,3-діамін та ін. Зазначимо, що введення таких добавок за гомеопатичного вмісту забезпечує поліпшення адгезійних, механічних чи теплофізичних властивостей матеріалів. При цьому важливим є покращення зазначених властивостей матеріалів у комплексі, що диктується

вимогами часу. Тому цікавим є використання при створенні полімерних КМ такої добавки як фталімід, яка відрізняється властивостями, характерними для імідів дикарбонових кислот. Такий модифікатор містить азотні і карбонільні групи, які, на наш погляд, можуть взаємодіяти з гідроксильними групами епоксидного олігомеру, що дозволить підвищити показники адгезійних і механічних властивостей нових епоксикомпозитних матеріалів у комплексі.

На початковому етапі методом газової хроматографії мас-селективним детектуванням проводили дослідження з метою визначення молекулярної маси синтезованого модифікатора.

При цьому речовину масою 0,0124 г розчиняли в метанолі та проводили хроматографування за наступних умов:

- прилад – GC/MS Agilent Technologies 6890 N;
- капілярна колонка – HP 19091S-433 (HP-5MS);
- довжина – 30 мм, діаметр – 0,25 мм, фаза – 0,25мкм;
- газ-носій – гелій;
- постійний потік газу-носія – 1,5 мл/хв;
- інжектор – автоінжектор 7683, Split 20:1;
- температура випаровувача – $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; технологічні режими нагрівання: $T_{\text{поч}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, утримання – 2 хв, швидкість нагрівання – $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, $T_{\text{кін}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- детектор – мас-селективний, температура інтерфейсу $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- іонізація – електронним ударом, енергія іонізації – 70 eV;
- температура іонного джерела – $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- температура квадруполя – $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- проба – 1,0 мкл.

Експериментальні результати випробувнь наведено на рис. 3.1. На попередньому етапі проводили хроматографування проб модифікатора і знаходили значення сигналів від часу їх утримання. На наступному етапі аналізували параметри сигналів. У результаті отримано сигнал при часі утримання $t = 0,976\text{ хв}$ (рис. 3.1).

Надалі для визначеного часу утримання сигналу $RT = 0,976$ mAU, який характеризує лише досліджувану речовину – синтезований модифікатор, знаходили залежність значення характеристичних сигналів від m/z (m – маса проби; z – заряд) (рис. 3.2). У результаті знаходили значення характеристичних сигналів, виявлено 10 найбільших піків при $m/z = 50,3; 74,2; 75,1; 76,8; 77,7; 103,3; 104,7; 105,5; 147,9; 148,8$. Отримані значення співставляли з табличними даними, внаслідок чого отримали структурну формулу і величину молекулярної маси синтезованого модифікатора. Доведено, що формула модифікатора має наступний вигляд: $C_8H_5NO_2$. Молекулярна маса фталіміду становить 147,032028. Молекулярна маса фталіміду майже співпадає з аналогічною масою твердника і несуттєво відрізняється від молекулярної маси епоксидного олігомера. На наш погляд, це є важливим аспектом направленою регулювання процесів структуроутворення полімерних компаундів. Такі структурні характеристики і наявність активних груп у модифікаторі дозволить підвищити ступінь зшивання епоксикомпозитів, що очевидно дозволить підвищити показники їх адгезійних і когезійних властивостей.

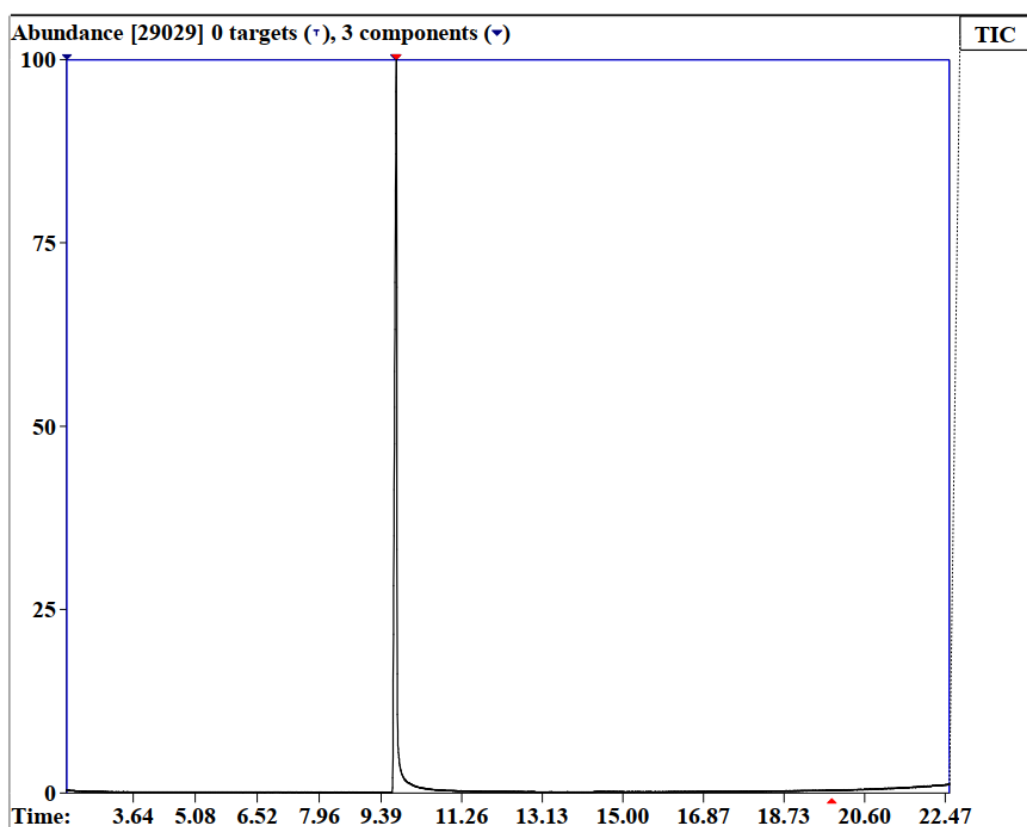
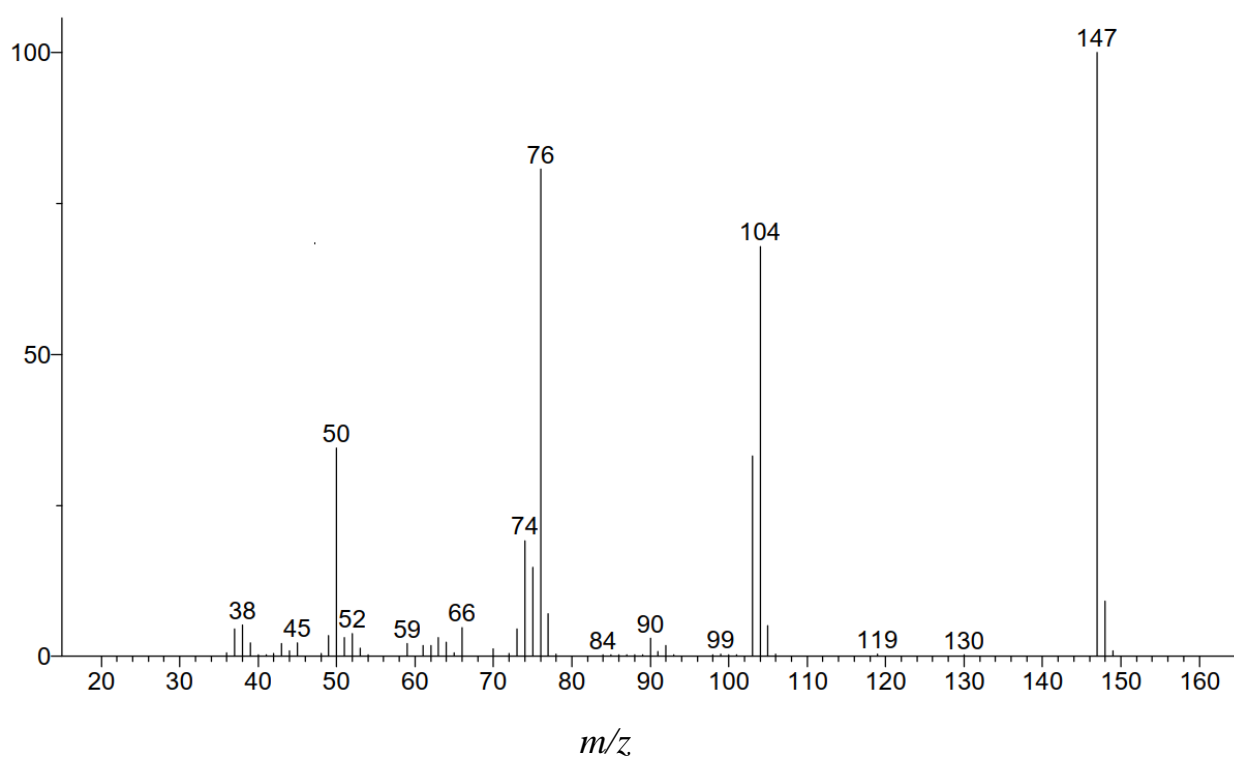


Рис.3.1. Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора

Значення характ. сигн.,

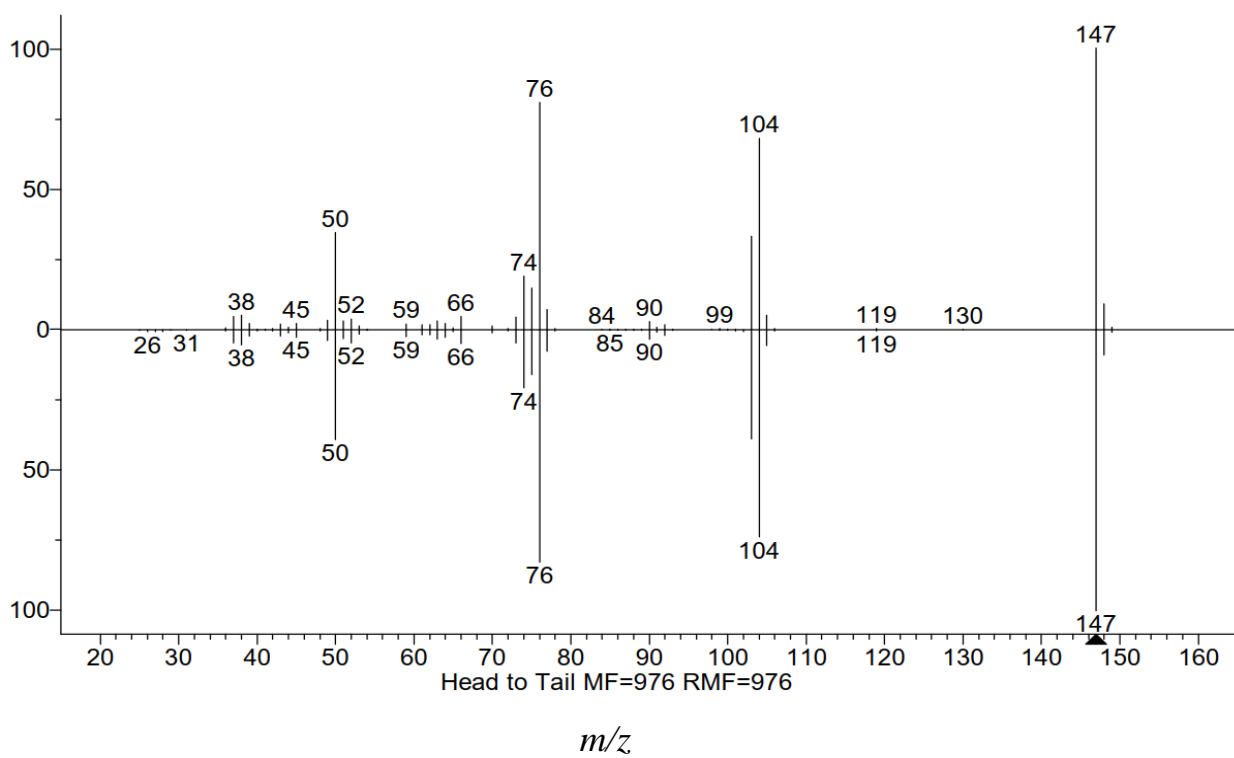
mAU



a)

Значення характ. сигн.,

mAU



б)

Значення характ. сигн.,

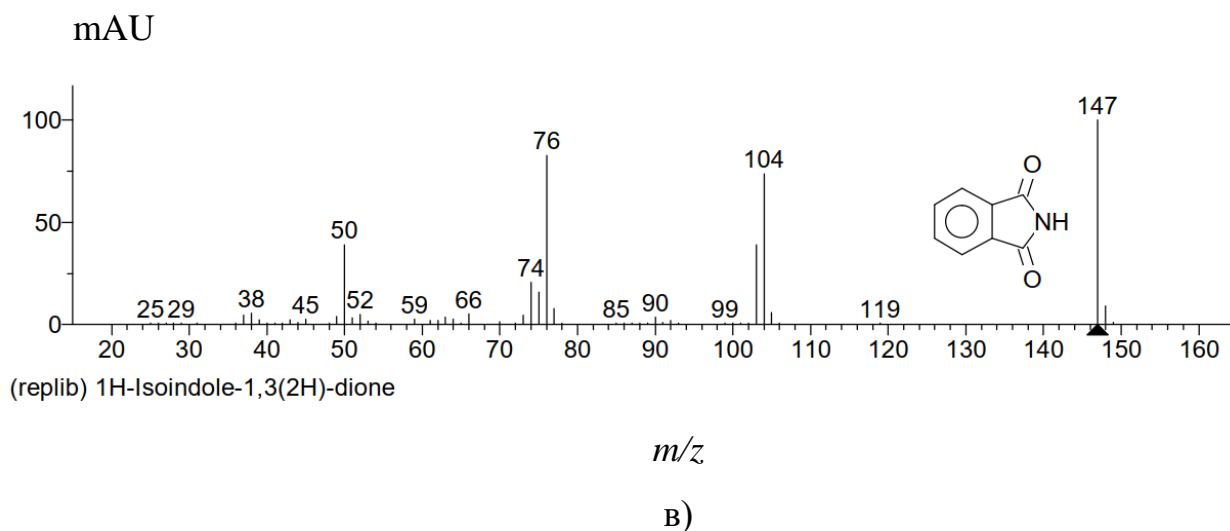


Рис. 3.2. Залежність значення характеристичних сигналів від m/z при часі утримання сигналу $RT = 0,976$ mAU; m – маса проби; z – заряд

а) значення характеристичних сигналів; б) значення характеристичних сигналів у розгорнутих координатах; в) структура молекули модифікатора згідно значення характеристичних сигналів і бібліотечних даних.

На наступному етапі досліджували властивості вихідної епоксидної матриці. Показано (рис. 3.3), що адгезійна міцність вихідної епоксидної матриці, сформованої за схемою полімеризації, яка описана у п. «Методика дослідження», становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Введення у зв'язувач модифікатора приводить до суттєвого підвищення показників адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці. Зокрема, показано (рис. 3.3, крива 1), що введення добавки за незначного вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) забезпечує підвищення показників адгезійної міцності матриці від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 32,2 \dots 38,2$ МПа. Покращення властивостей модифікованої матриці порівняно з вихідною зумовлено наявністю у добавки амідних (C(=O)NH-) груп, які у свою чергу характеризуються наявністю карбонільних (C=O) і азотовмісних (NH-) груп. Саме такі бокові групи взаємодіють з гідроксильними, епоксидними, карбонільними і карбоксильними групами епоксидного олігомеру, завдяки наявності амінного твердника ПЕПА, що дозволяє суттєво підвищити адгезійні

характеристики епоксидної матриці навіть за наявності модифікатора за гомеопатичного вмісту.

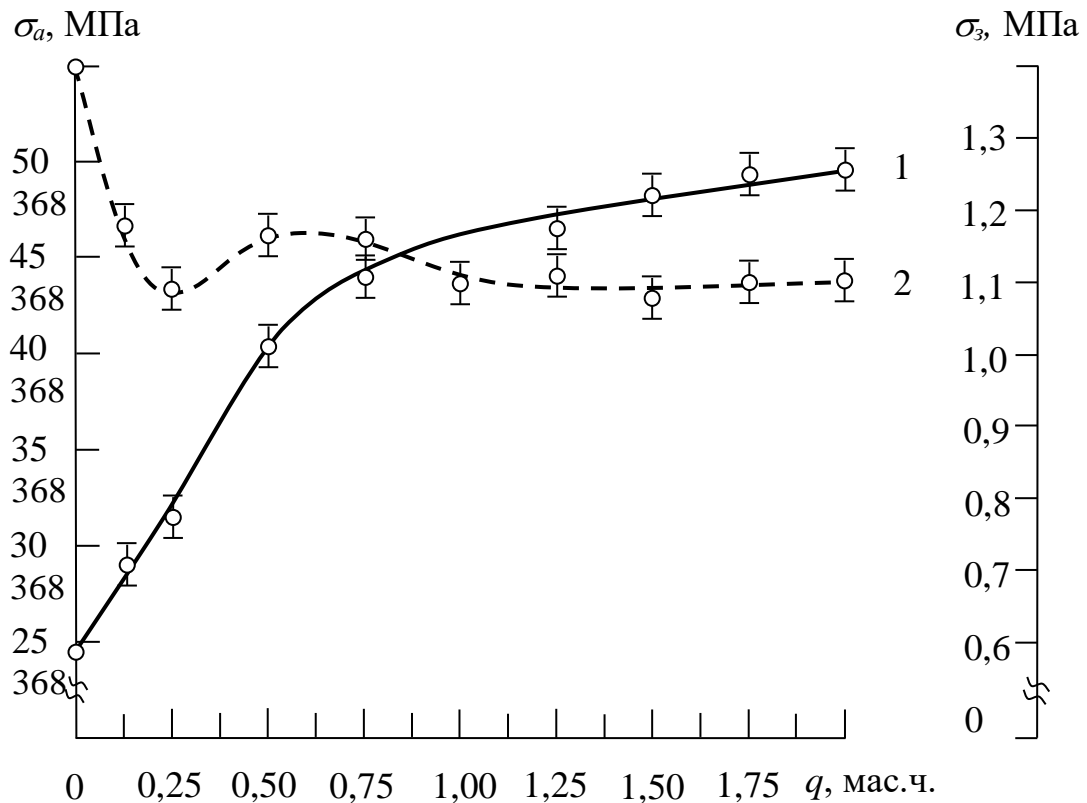


Рис. 3.3. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора фталіміду: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Надалі збільшення вмісту модифікатора забезпечує монотонне зростання показників адгезійної міцності матеріалів, а максимум на кривій залежності «адгезійна міцність – вміст модифікатора» спостерігали за концентрації добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними показниками адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 47,7$ МПа. Експериментально встановлено, що надалі збільшувати вміст добавки не є доцільним, оскільки показники адгезійної міцності модифікованої матриці практично не змінюються.

Однією з важливих властивостей композитів і захисних покриттів на їх основі є залишкові напруження. Саме вони визначають довговічність матеріалів за різних умов їх експлуатації. Тому у контексті дослідження адгезійної міцності

модифікованих матриць додатково проводили випробування залишкових напружень у розроблених покриттях. Експериментально встановлено (рис. 7), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення добавки незалежно від концентрації забезпечує зниження залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,4$ МПа до $\sigma_3 = 1,1 \dots 1,2$ МПа, що є позитивним з практичної точки зору. Можна констатувати, що модифікатор забезпечує не лише підвищення адгезійної міцності матеріалів, алей й сприяє додатковому зниженню залишкових напружень. Тобто, такі матеріали відзначаються поліпшеними властивостями у комплексі, порівняно з вихідною епоксидною матрицею.

Авторами [111] показано, що актуальним на сьогодні є формування епоксидних матриць, які відрізняються поліпшеними не лише адгезійними, алей й когезійними властивостями. Тому, вважали за доцільне провести додаткові дослідження з метою аналізу когезійних властивостей модифікованих матриць залежно від вмісту активної добавки. Когезійні властивості матеріалів аналізували за трьома критеріями: модуль пружності при згинанні (E), руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) і ударна в'язкість (W).

Експериментально встановлено (рис. 8), що модуль пружності для епоксидної матриці становить $E = 2,8$ ГПа. Введення модифікатора незалежно від кількості призводить до зменшення даного показника до $E = 2,0 \dots 2,2$ ГПа. Можна стверджувати, що модифіковані матеріали, порівняно з вихідною матрицею, відрізняються більшою пластичністю (а, отже, меншою пружністю), хоча слід констатувати про зменшення жорсткості розроблених композитів.

Додатково встановлено (рис. 3.4), що руйнівні напруження для вихідної епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення модифікатора у зв'язувач за незначного вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) забезпечує суттєве підвищення показників руйнівних напружень при згинанні від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 62,1 \dots 62,8$ МПа. Остання концентрація модифікатора є критичною, оскільки подальше збільшення вмісту добавки призводить до зменшення досліджуваної характеристики епоксидної матриці.

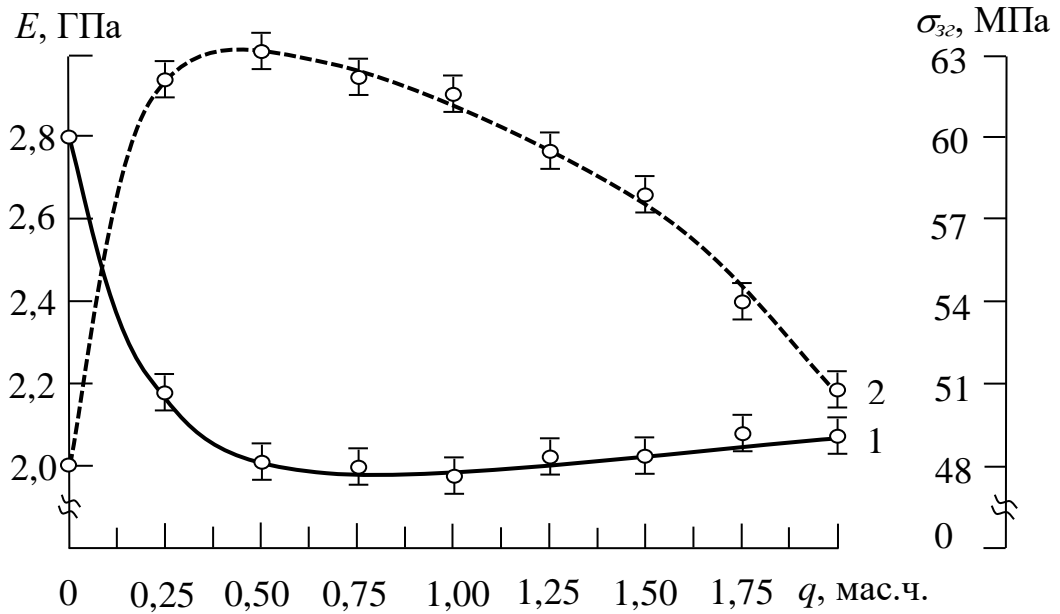


Рис. 3.4. Залежність фізико-механічних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора фталіміду: 1) модуль пружності при згинанні (E); 2) руйнівні напруження при згинанні ($\sigma_{зг}$)

Цікавим з наукової і практичної точки зору є аналіз поведінки матеріалів не лише за статичних, але й ударних навантажень. Тому вважали за необхідне додатково дослідити ударну в'язкість розроблених композитів.

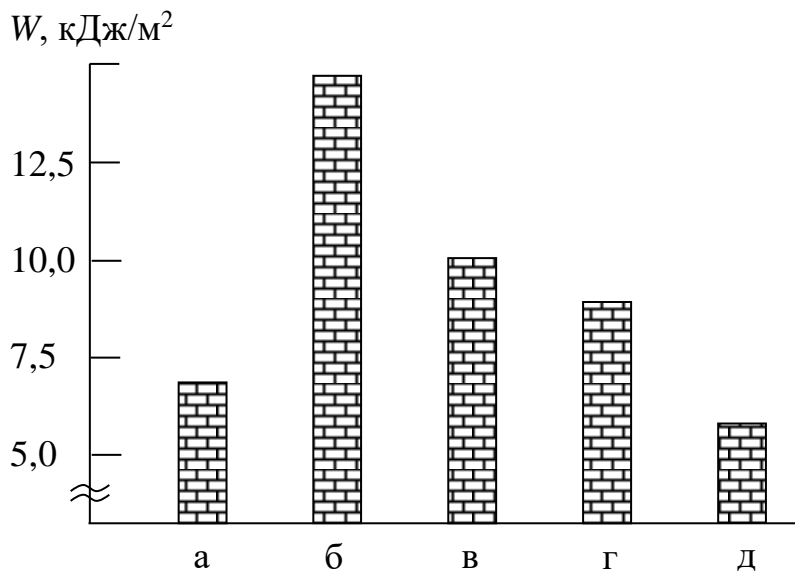


Рис. 3.5. Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) модифікатора фталіміду у матриці: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,25$ мас.ч.; в) $q = 0,50$ мас.ч.; г) $q = 1,00$ мас.ч.; д) $q = 2,00$ мас.ч.

Попередньо експериментально доведено (рис. 3.5), що показники ударної в'язкості вихідної епоксидної матриці становлять $W = 7,4$ кДж/м². Введення модифікатора за незначного вмісту ($q = 0,25$ мас.ч.) забезпечує підвищення міцності матриці при ударі у 2 рази (до $W = 14,7$ кДж/м²). Надалі збільшення вмісту фталіміду у епоксидній матриці призводить до монотонного погіршення міцності матеріалів при ударі. При цьому матриця із модифікатором у кількості $q = 2,00$ мас.ч. відзначається показниками міцності при ударі, які є меншими від вихідного матеріалу (ударна в'язкість такого КМ становить $W = 5,5$ кДж/м²). Можна констатувати, що оптимальним є введення модифікатора у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. Така модифікація забезпечує отримання матеріалу з максимальними, серед вибраного діапазону досліджуваних концентрацій, показниками руйнівних напружень при згинанні і ударною в'язкістю. При цьому модуль пружності такого матеріалу порівняно з вихідною епоксидною матрицею є дещо меншим.

3.2. Модифікована фталімідом епоксидна матриця для захисту засобів транспорту: теплостійкість і термічний коефіцієнт лінійного розширення.

Судна сучасного флоту завдяки значній автономності плавання відзначаються не лише надійністю деталей обладнання, але й їх ремонтоздатністю, у тому числі в умовах рейсу. У цьому плані актуальним є використання полімерних композитних матеріалів (КМ) і захисних покриттів на їх основі. Незважаючи на широкий спектр відомих на сьогодні полімерних композитів найбільш поширеними є антикорозійні адгезиви на основі епоксидних олігомерів. При формуванні таких матеріалів на стадії зшивання у зв'язувач вводять різного роду добавки, що забезпечує підвищення ступеня гелеутворення гетерогенних систем і, як наслідок, приводить до поліпшення їх властивостей [119-122]. При цьому слід зазначити, що сучасні судна піддаються впливу динаміки кліматичних навантажень внаслідок роботи у різних часових поясах у невеликому часовому проміжку. Це передбачає експлуатацію як корпусів суден, так машин і механізмів під впливом динаміки критичних

температур, що призводить до швидкого старіння устаткування. У першу чергу це стосується захисних антикорозійних покриттів, які піддаються впливу водночас динамічних механічних і термічних навантажень. Тому дослідження і аналіз теплофізичних властивостей полімерних покриттів за різних умов експлуатації, у тому числі під впливом теплового поля, є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

Авторами [118] показано, що перспективним при формуванні антикорозійних покриттів є використання зв'язувачів на основі епоксидних діанових олігомерів. Для покращення властивостей епоксидних матриць на попередній стадії їх формування вводять активні добавки. Перспективним є застосування модифікаторів, які містять активні до міжфазової взаємодії функціональні групи. Цікавим на наш погляд є застосування як модифікатора для епоксидної матриці фталіміду. Такий модифікатор відрізняється наявністю карбонільних та азотовмісних груп, які можуть бути активними до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру. Це дозволить поліпшити когезійні і, як наслідок, теплофізичні властивості антикорозійних адгезивів, що збільшить надійність засобів транспорту.

Зазначимо, що теплофізичні властивості досліджували у комплексі, тобто паралельно визначали теплостійкість (за Мартенсом), температуру склування і термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків на основі вихідної і модифікованих матриць. Експериментально встановлено (рис. 3.6), що теплостійкість вихідної немодифікованої епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення модифікатора за незначного вмісту (у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) приводить до суттєвого підвищення показників теплостійкості матеріалів. Показано (рис. 3.6), що у такому випадку формуються композити, у яких теплостійкість порівняно з вихідною матрицею збільшується від $T = 341$ К до $T = 354 \dots 356$ К. Надалі збільшення вмісту добавки призводить до монотонного зменшення показників теплостійкості КМ і за вмісту у епоксидній матриці фталіміду у кількості $q = 2,00$ мас.ч. формується матеріал, який характеризується теплостійкістю – $T = 352$ К. На наш погляд

поліпшення когезійних і, як наслідок, теплофізичних властивостей модифікованих КМ зумовлено зменшенням міжмолекулярного розподілу макромолекул у гомогенних системах внаслідок збільшення густини зшивання просторової сітки модифікованих матриць. Це зумовлено взаємодією при гелеутворенні композитів активних груп модифікатора з функціональними боковими групами епоксидного олігомеру, що приводить до поліпшення когезійних властивостей розроблених КМ.

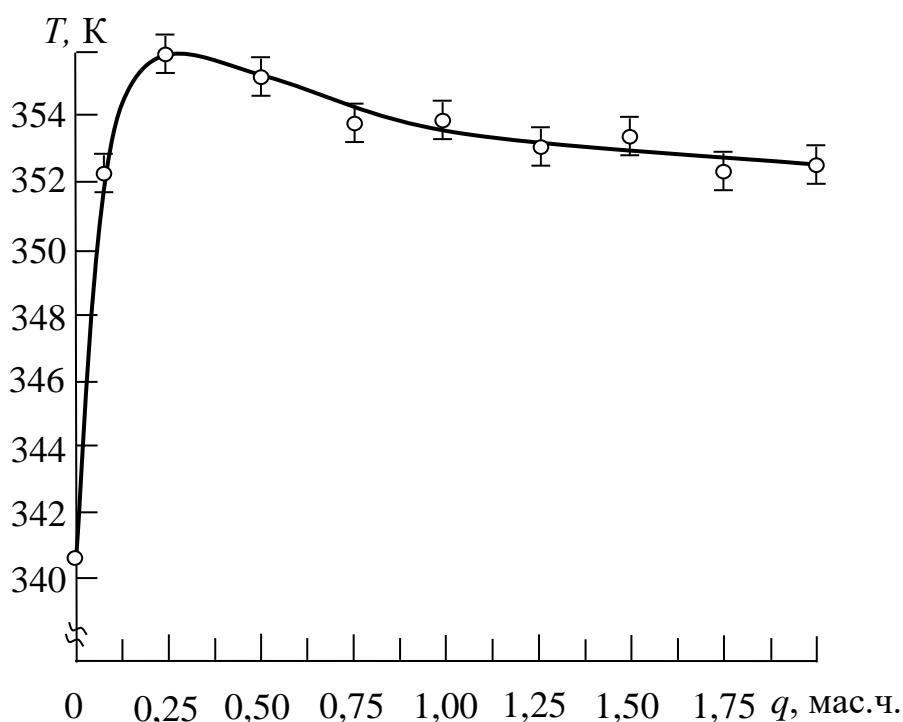


Рис. 3.6. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) КМ від вмісту модифікатора фталіміду

Надалі аналізували динаміку температури склування модифікованих КМ залежно від вмісту фталіміду. Доведено (рис. 3.7), що температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення добавки за гомеопатичного вмісту (у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) приводить до незначного підвищення температури склування модифікованих матриць (остання зростає від $T_c = 327$ К до $T_c = 329 \dots 331$ К). Однак, введення модифікатора фталіміду у кількості $q = 2,00$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу, який має найвищу серед

усього діапазону досліджуваних матеріалів температуру склування – $T_c = 336$ К. Отримані результати дослідження динаміки теплостійкості і температури склування КМ залежно від вмісту модифікатора не зовсім корелюють, адже найкращі показники теплостійкості КМ спостерігали для композитів, що містять добавку у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч., а найвищими показниками T_c відзначається матеріал з модифікатором за вмісту $q = 2,00$ мас.ч. Виходячи з цього, у роботі додатково досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення епоксидних композитів у різних температурних діапазонах випробувань.

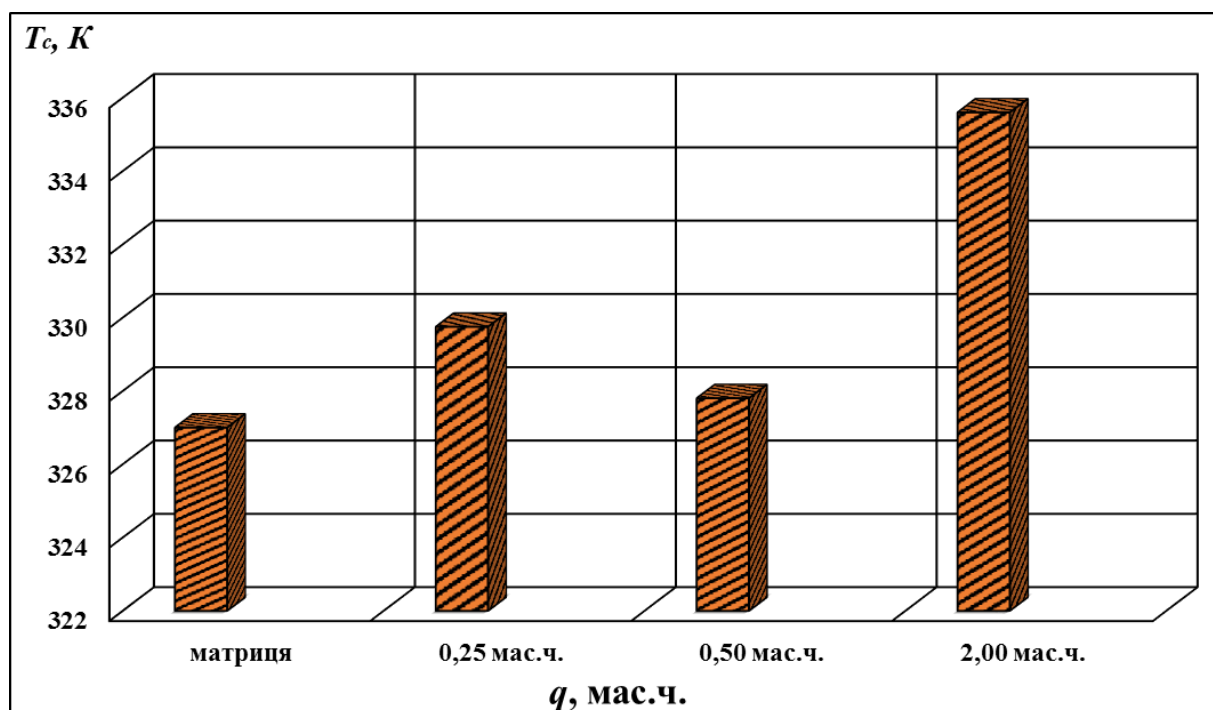


Рис. 3.7. Залежність температури склування КМ від вмісту модифікатора фталіміду

Експериментально встановлено (рис. 3.8, табл. 3.1), що у діапазоні температурних випробувань $\Delta T = 303 \dots 323$ К ТКЛР вихідної матриці становить $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Введення модифікатора забезпечує зменшення ТКЛР матеріалів у 2,3...2,6 разів, при цьому показники ТКЛР зменшуються до $\alpha = (2,4 \dots 2,7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналогічну картину спостерігали при дослідженні ТКЛР зразків у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 373$ К. Введення

фталаміду незалежно від концентрації приводить до зменшення ТКЛР КМ від $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (для епоксидної матриці) до $\alpha = (2,8...2,9) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Це свідчить про суттєвий вплив добавки на поліпшення теплофізичних властивостей матеріалів, які експлуатують за підвищених температур. При цьому важливим є аналіз результатів дослідження КМ у області температур, які вищі від температури склування композитів. Показано (табл. 3.1), що у діапазоні температурних випробувань $\Delta T = 303...423 \text{ K}$ ТКЛР вихідної матриці становить $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Максимальне зменшення ТКЛР спостерігали у даній температурній ділянці для зразків із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25...0,50 \text{ мас.ч.}$ Для таких матеріалів ТКЛР становить $\alpha = (4,4...4,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Збільшення вмісту модифікатора до $q = 2,00 \text{ мас.ч.}$ призводить до підвищення ТКЛР матеріалів до $\alpha = 5,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

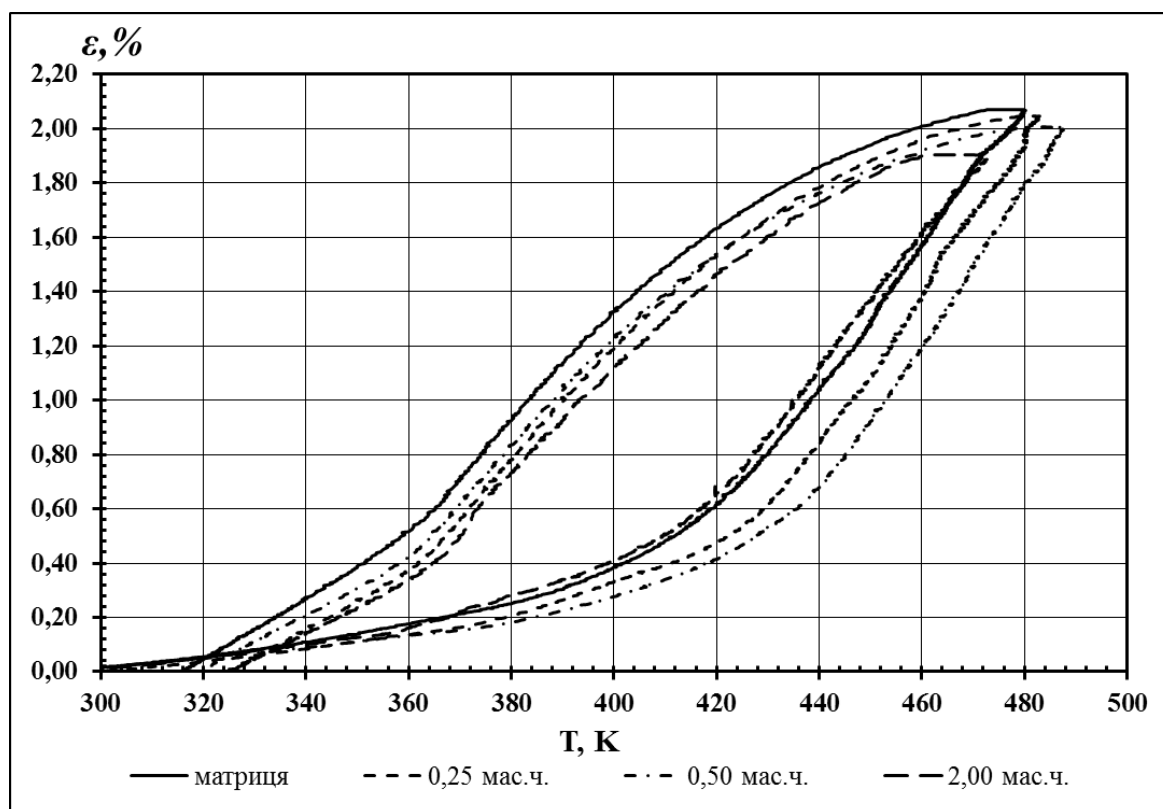


Рис. 3.8. Дилатометричні криві КМ із різним вмістом модифікатора фталіміду

Результати дослідження ТКЛР КМ у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К дозволили виявити наступне. ТКЛР вихідної і модифікованих матриць суттєво не відрізняється, позаяк значення знаходяться у межах – $\alpha = (10,0 \dots 11,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Це свідчить про руйнування за таких температур фізичних зв'язків як у вихідному, так і у модифікованих матеріалах.

На основі досліджень теплофізичних властивостей композитів у комплексі можна констатувати, що модифікатор суттєво впливає на структуру і характеристики матеріалів. При цьому вважали, що оптимальним є вміст добавки фталіміду у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

Таблиця 3.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
2	0,25	2,6	2,8	4,4	10,4
3	0,50	2,4	2,8	4,8	10,0
4	2,00	2,7	2,9	5,3	11,1

З метою підтвердження наведених вище випробувань додатково досліджували КМ методом ІЧ-спектроскопії. При цьому аналізували спектри вихідної матриці і КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,50$ мас.ч. (рис. 3.9). Наявні на спектрі матриці $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ та $918,12 \text{ cm}^{-1}$ смуги поглинання характерні для валентних коливань епоксидного кільця. Слід зазначити, що смуга поглинання при хвильовому числі $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ також може

характеризувати валентні коливання $-\text{CH}_2$. Смуга поглинання при $918,12 \text{ cm}^{-1}$ відсутня на спектрі композиту, а смуга поглинання при $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ зміщується до смуги, виявленої при хвильовому числі $2870,08 \text{ cm}^{-1}$, як зазначено у табл. 3.2. Встановлено зміщення смуги поглинання, яка характеризує наявність гідроксильних груп, від $1049,28 \text{ cm}^{-1}$ до $1037,70 \text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про взаємодію епоксидних груп зв'язувача з активними групами модифікатора.

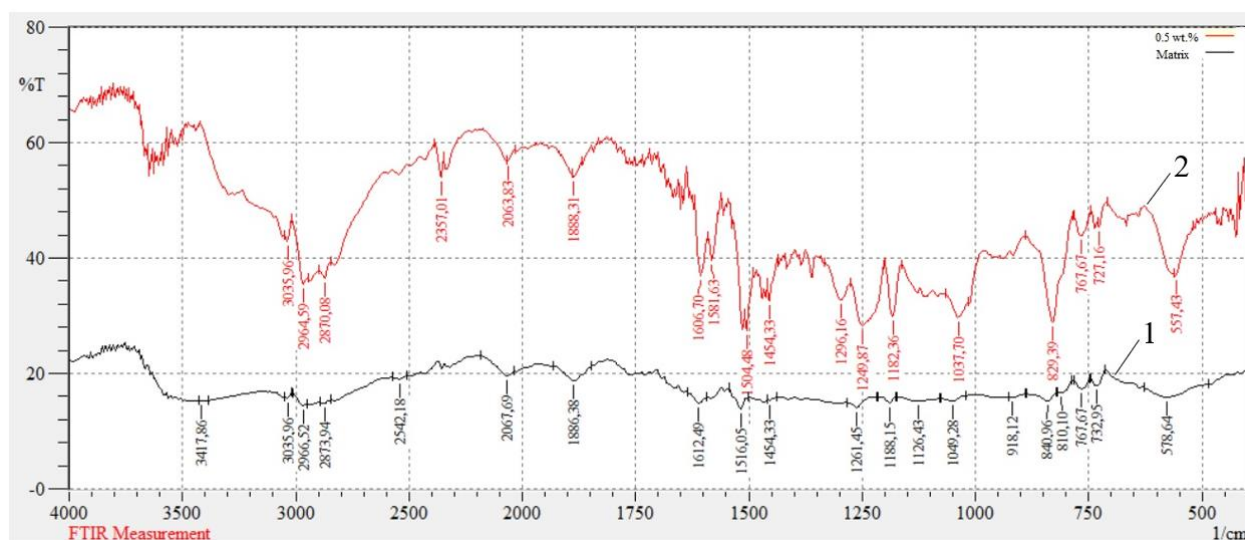


Рис. 3.9. ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів: 1 – епоксидна матриця; 2 – КМ за вмісту 0,50 мас.ч. модифікатора

Інтенсивні симетричні та асиметричні валентні коливання груп $-\text{CH}_2$ спостерігали при $2966,52 \text{ cm}^{-1}$ та $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. Водночас, відповідні деформаційні моди виглядають як менш інтенсивне поглинання при $1454,33 \text{ cm}^{-1}$. Вірогідно, що групи CH_2 утворюють частину основної сітки полімеру, а карбонільна група є частиною складноєфірного зв'язку, яка з'єднує активні центри наповнювача з основним ланцюгом макромолекул. Додатково на спектрі КМ відсутні смуги поглинання при хвильових числах $1126,43 \text{ cm}^{-1}$, $2542,18 \text{ cm}^{-1}$ та $3417,86 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{OH}-$ валентним коливанням та $-\text{CH}-$ валентним коливанням відповідно. Головна відмінність між спектрами спостерігається у ділянці смуг поглинання які відповідають $\text{C}-\text{H}$ коливанням розтягу ($2700 \dots 3100 \text{ cm}^{-1}$) та ароматичним $\text{C}-\text{H}$ коливанням деформації ($700 \dots 900 \text{ cm}^{-1}$).

Спектральні характеристики КМ

Характеристики смуги	матриця		КМ за вмісту 0,50 мас.ч. модифікатора	
	ν , см^{-1}	T , %	ν , см^{-1}	T , %
–С–Н– коливання в бензольному кільці	578,64	15,918	557,43	36,92
маятникові –СН– коливання, –NH– коливання, –NH ₂ коливання первинної аміногрупи	732,95	17,88	727,16	45,44
маятникові –СН– коливання, –NH– коливання, –NH ₂ коливання первинної аміногрупи	767,67	17,32	767,67	43,81
Коливання паразаміщеного ароматичного кільця бензолу	810,10	16,63	–	–
	–	–	829,39	28,84
	840,96	15,18	–	–
валентні коливання епоксидного кільця	918,12	15,85	–	–
вторинні гідроксильні групи	1049,28	15,20	1037,70	29,78
деформаційні коливання С–О–Н	1126,43	15,17	–	–
валентні коливання –С–С–, –С–N–, –С–O– груп	1188,15	14,94	1182,36	29,83
симетричні та асиметричні валентні коливання –СН ₂	1454,33	15,26	1454,33	32,58
Коливання бензольного кільця, С=C валентні коливання ароматичних кільцевих груп	1516,05	13,83	1504,48	27,38
С=O валентні коливання	–	–	1581,63	39,58
С=O валентні коливання	1612,49	14,77	1606,70	36,98
коливання потрійних С≡С, С≡N-груп	2067,69	19,53	2063,83	56,76
валентні коливання епоксидного кільця	2873,94	14,85	2870,08	36,55
–СН валентні коливання, симетричні та асиметричні валентні коливання –СН ₂	2966,52	14,42	2964,59	35,38
Коливання метиленових та метилових груп оксиранового циклу, валентні коливання –СН груп ароматичних циклів	3035,96	15,75	3035,96	42,97
–ОН– валентні коливання, –СН– валентні коливання	3417,86	15,17	–	–

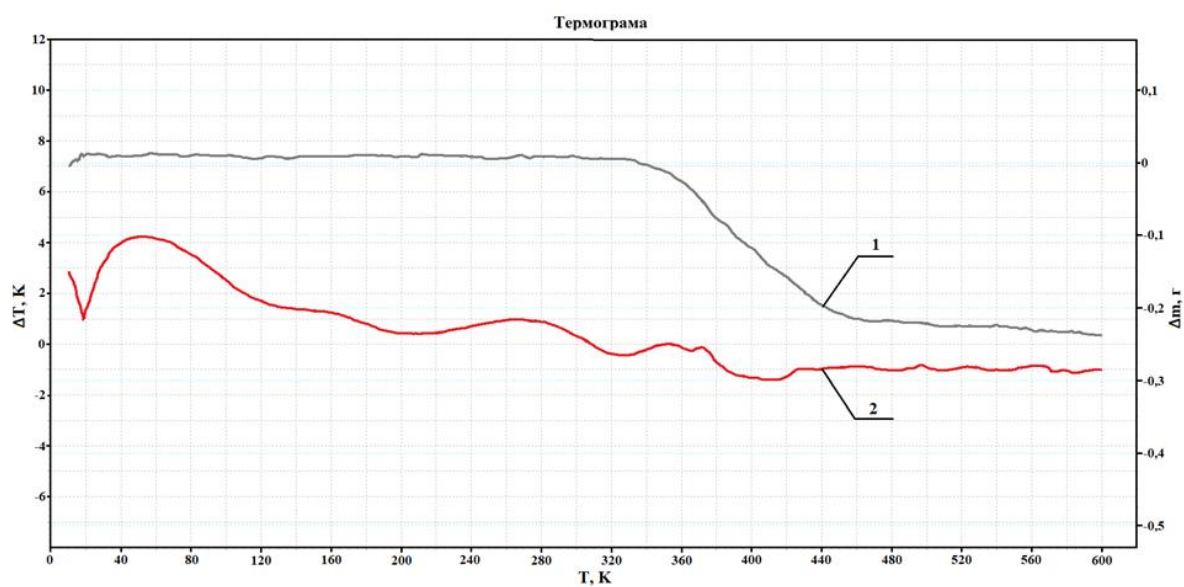
Інтенсивна смуга поглинання при $3035,96 \text{ см}^{-1}$ вказує на те, що ароматичні кільця заміщені вибірково. Аналіз ділянки при $700\dots900 \text{ см}^{-1}$ також надає інформацію щодо заміщення ароматичного кільця. Встановлено зниження інтенсивності смуг поглинання при $810,10 \text{ см}^{-1}$ та $840,96 \text{ см}^{-1}$ на спектрі КМ за вмісту $0,50 \text{ мас.ч.}$ наповнювача з подальшим утворенням широкої смуги поглинання при $829,39 \text{ см}^{-1}$.

На основі досліджень теплофізичних властивостей композитів у комплексі можна констатувати, що модифікатор суттєво впливає на структуру і характеристики матеріалів. При цьому вважали, що оптимальним є вміст добавки фталіміду у кількості $q = 0,25\dots0,50 \text{ мас.ч.}$ на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

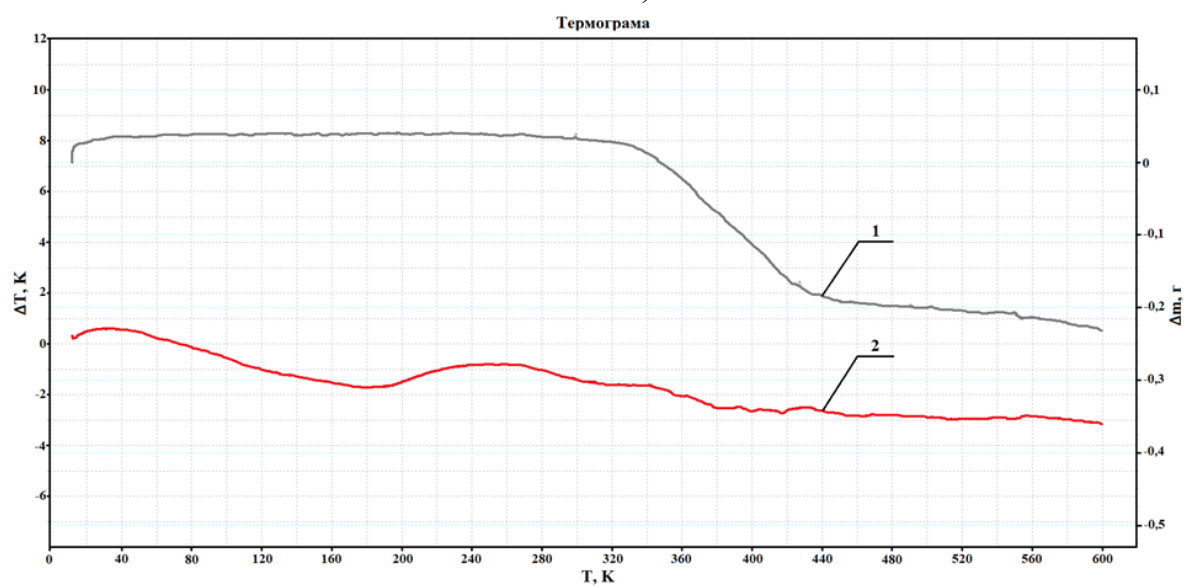
3.3. Дослідження процесів термодеструкції модифікованих композитів методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу

Значної уваги, як з наукової, так і з практичної точки зору слід приділяти вивченню та аналізу структурних процесів, що відбуваються в КМ, які знаходяться під впливом змінного теплового поля. Тому, у роботі досліджували і аналізували поведінку епоксидних композитів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3.10). Аналіз проводили у середовищі повітря. При дослідженні процесу руйнування зв'язків у модифікованій матриці обрано швидкість піднімання температури зразків $v = 10 \text{ К/хв.}$ При цьому вміст модифікатора змінювали у межах $q = 0,25\dots2,00 \text{ мас.ч.}$

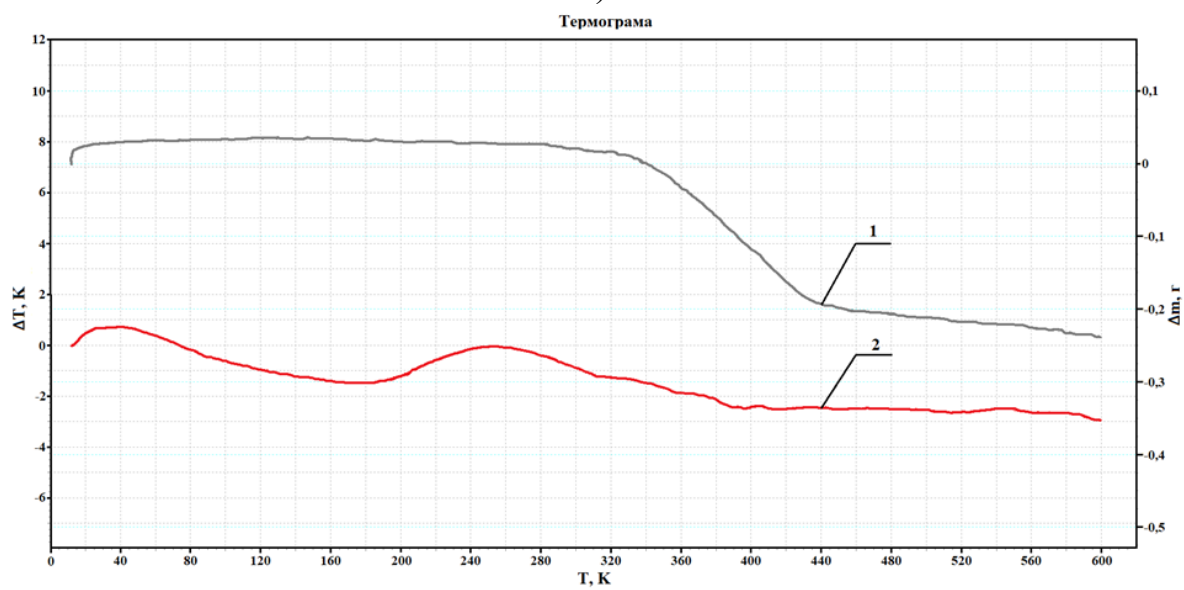
Відомо [123, 124], що на основі кривої ТГА (рис. 3.10, а-г, крива 1) за рахунок втрати маси зразків відносно еталону можна визначити температуру, при якій відбувається початок деструкції. Виходячи з досліджень матриці і КМ з фталімідом встановлено відсутність втрати маси (рис. 3.10, табл. 3.2) останніх у температурній області від $T = 303,0$ до $T_0 = 600,0\dots622,0 \text{ К}$ відповідно. Це свідчить про стабільність КМ зумовлену відсутністю суттєвих структурних перетворень в процесі нагрівання в вище зазначеному діапазоні та опосередковано вказує на незначний вміст вологи у досліджуваних зразках.



а)



б)



B)

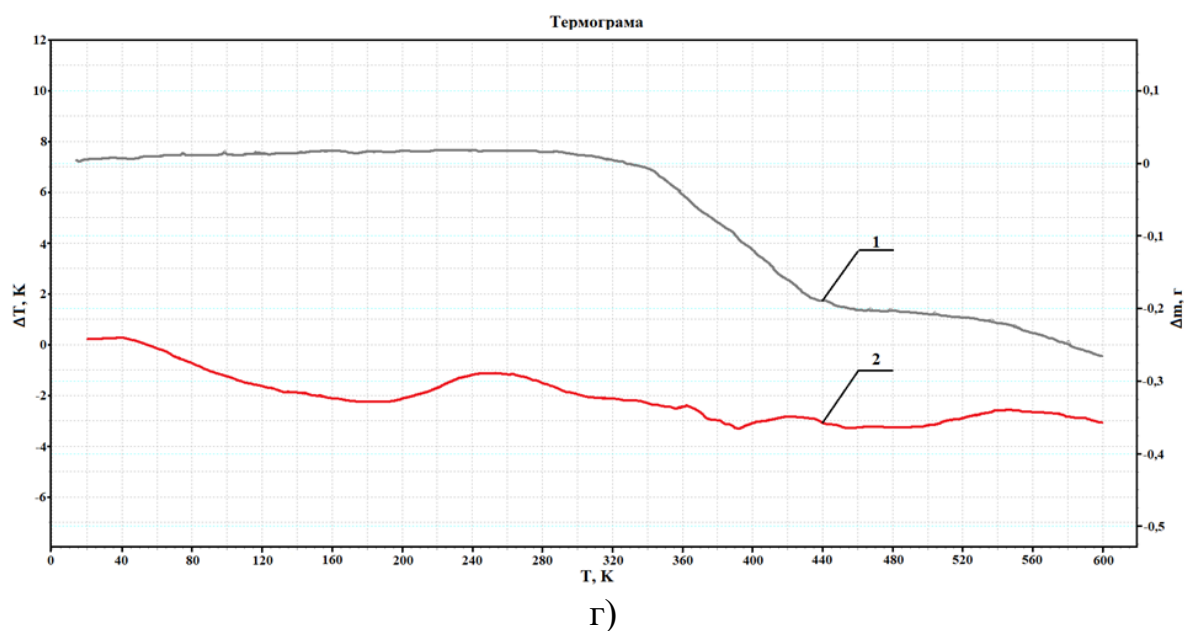


Рис. 3.10. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу для КМ із вмістом модифікатора фталіміду: а) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); б) 0,25 мас.ч.; в) 0,50 мас.ч.; г) 2,00 мас.ч.

Також слід зазначити, що на початковому етапі нагрівання зразків (від $T = 303,0$ до $T_0 = 600,0 \dots 622,0$ К) не спостерігали деструкції цих матеріалів. У той же час, встановлена температура, при якій даний процес починає відбуватись. Доведено, що втрата маси матриці і модифікованих КМ починається при температурі $T_0 = 600,1 \dots 622,6$ К із закінченням процесу в наступному діапазоні - $T_K = 734,0 \dots 764,6$ К. Відносна втрата маси для всіх модифікованих зразків КМ, а також матриці становить $\varepsilon_m = 65,3 \dots 73,3\%$ (табл. 3.2), де різниця між мінімальним і максимальним значенням складає $\Delta\varepsilon_m = 8,0\%$. При цьому, модифіковані КМ мають несуттєву різницю між даними показниками ($\Delta\varepsilon_m = 2,4\%$), що з однієї сторони свідчить про позитивний вплив добавки на матрицю у вигляді рівномірного механізму перебігу деструктивних процесів, а з другої, - вказує на мінімальний характер залежності від концентрації останньої, на параметр ε_m . Оскільки початкова температура деструкції (T_0) характеризується стартовим етапом руйнування в середині-хімічних зв'язків матеріалу, вважали цей процес визначальним параметром, що

обмежує експлуатацію розроблених КМ. На основі експериментальних даних встановлено, що найменшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 600,1$ К) характеризується епоксидна матриця. При цьому, максимальним вищезазначеним показником ($T_0 = 622,6$ К) відзначаються КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. (табл. 3.2). Як видно з результатів дослідження, різниця між матрицею і модифікованим КМ становить майже $\Delta T_0 = 23$ К, що (навіть в межах похибки експерименту) говорить про суттєвий позитивний вплив добавки на початкову температуру деструкції. Слід підкреслити, що збільшення концентрації модифікатора у зв'язувачі до $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до поступового зменшення показників даної характеристики і становить $T_0 = 614,9$ та $608,7$ К відповідно. Однак зауважимо, що навіть найнижчі показники модифікованих КМ мають кращі за матрицю характеристики (табл. 3.2).

Таблиця 3.10

Термостійкість КМ, модифікованих фталімідом

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
матриця	600,1	619,3	626,4	645,8	734,0	73,3
0,25	622,6	630,1	637,6	650	751,5	65,3
0,50	614,9	625,3	633,4	648,7	742,9	67,3
2,00	608,7	620,2	628,8	642,9	764,6	67,7

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

Отже, вищеписані результати дослідження підтверджують стійкість модифікованого матеріалу до впливу температурного поля. Вважали, що отримані дані свідчать про утворення щільної просторової сітки модифікованого полімеру, яка утворюється, в першу чергу, внаслідок рівномірного розподілу модифікатора в об'ємі зразків, та за рахунок

структурних елементів самої добавки. Зменшуючи, таким чином, інтенсивність рухливості основного ланцюга, макромолекул і сегментів модифікатора та епоксидного зв'язувача, приводять до руйнування меншої кількості зв'язків в структурі розроблених КМ.

Паралельний аналіз ДТА-кривої (рис. 3.10, а-г, крива 2) у наведеному вище діапазоні температур ($T = 298 \dots 873$ К) додатково дозволив встановити екзотермічні ефекти. В процесі аналізу відповідних кривих екзоефекти встановлено при нагріванні КМ у наступному температурному діапазоні - $\Delta T = 450,2 \dots 460,0$ К (табл. 3.3). При цьому слід підкреслити, що одним із найважливіших показників є максимальне значення даного параметру (T_{max}). Так як, зміщення піка екзотермічного ефекту у область високих температур передбачає збільшення термостабільності матеріалу в умовах впливу теплового поля, що зумовлено стійкістю фізико-хімічних зв'язків у КМ.

Таблиця 3.3

Температурні інтервали екзоефектів композитів згідно ДТА

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
матриця	460,0	659,0	199,0	3,05	518,0
0,25	450,7	690,8	240,1	1,94	526,1
0,50	450,2	688,6	238,4	2,48	526,9
2,00	454,9	665,2	210,3	2,21	525,6

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

Доведено, що максимальне значення екзоефекту характерне для усіх модифікованих композитів, а їх показники коливаються у діапазоні $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К з різницею, яка становить всього $\Delta T_{max} = 1,3$ К. Це з урахуванням похибки експерименту фактично одне значення, яке підкреслимо

більше від показників матриці ($T_{\max} = 518 \text{ K}$) на $\Delta T = 8,9 \text{ K}$. Слід зауважити що, отриманий результат абсолютно узгоджується з результатами випробувань на термостійкість, де втрата маси модифікованих зразків під дією підвищених температур показала подібну динаміку залежності – « $\varepsilon_m, \% - q, \text{ мас.ч.}$ ». Це доводить вище написане твердження про рівномірний механізм перебігу деструктивних процесів модифікованих КМ, та позитивний вплив добавки в цілому, а також підтверджує достовірність проведених експериментів.

На основі аналізу температур початку і закінчення екзо ефекту T_n і T_k (табл. 3.3) встановлено наступне: найкращі результати показників початкової температури екзо ефекту ($T_n = 460,0 \text{ K}$) характерні для епоксидної матриці. Однак, слід звернути увагу на результати дослідження КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$ Для такого матеріалу початкова температура екзо ефекту ($T_n = 450,7 \text{ K}$), порівняно з матрицею, є меншою на $\Delta T_n = 9,3 \text{ K}$. Проте, більша кінцева температура екзо ефекту (на $\Delta T_k = 31,8 \text{ K}$) та максимальне значення екзо ефекту (на $\Delta T_{\max} = 8,1 \text{ K}$). Відповідно, можна стверджувати про кращі теплофізичні властивості у комплексі даного композиту, порівняно з КМ, які містять модифікатор у кількості $q = 0,50 \dots 2,00 \text{ мас.ч.}$ Отже, за допомогою комплексної оцінки T_n і T_k (табл. 3.3), можна стверджувати, що КМ, який містить модифікатор фталімід у кількості $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$, характеризується найкращими теплофізичними властивостями серед усього діапазону досліджених матеріалів.

Додатково досліджували енергію активації, яка дозволяє оцінити ступінь зшивання епоксидних композитів, ефективність стабілізуючої дії модифікатора на їх структуру та є досить універсальним і точним критерієм стійкості КМ до термоокислюваної деструкції.

Як правило, ТГА є найкращим методом для таких визначень, оскільки відповідні зміни маси простіше виміряти, ніж пов'язані з ними теплові ефекти.

Слід підкреслити, що найбільш характерні реакції термоокислюючої деструкції в нашому випадку відбуваються в інтервалі температур $T = 573 \dots 713 \text{ K}$, що супроводжується втратою маси зразків у кількості

10 ... 50%. Виходячи з цього, а також відповідно до температурного інтервалу розташування екзотермічних піків діапазон аналізу ТГ-кривих для розрахунку енергії активації досліджуваних КМ прийнято на основі аналізу праць [125-127]. Задану ділянку діаграми з ТГ-кривими (рис. 3.10, а-г, крива 1) використовували для проведення розрахунків втрати маси зразка залежно від температури. Для цього на обраній температурній ділянці ТГ-кривих аналізували втрату маси зразків з інтервалом $T = 10$ К.

При цьому на ТГ-кривих знаходили спочатку значення маси зразка в кожному температурному діапазоні і переводили в відсотки, використовуючи формулу (3.1) [128]:

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

де: m_n - початкова маса зразка при початковій температурі досліджень $T_1 = 573$ К ($m_n = \text{const}$), г;

Δm - втрата маси зразка, г.

Масу зразка при початковій температурі, відповідно до рекомендацій методики, брали у вигляді 100%.

Отримані дані наведено в табл. 3.4 і табл. 3.5.

Розрахунок E заснований на математичній обробці кривої термічного аналізу з використанням досить точного для полімерів методу подвійного логарифмування Бройдо і виконується за формулою (3.2) [128]:

$$\ln \left(\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right) = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3.2)$$

де Δm – втрати маси зразка, % при кожній з температур у інтервалі розкладання речовини; $R = 8,31 \cdot 10^3$ кДж/(моль·К) – універсальна газова постійна.

Результати обробки дериватограм вихідної матриці і модифікованих
фталімідом КМ

T, К	Маса зразків, г			
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.			
	матриця	0,25	0,50	2,00
573	0,352	0,34	0,32	0,31
583	0,353	0,33	0,32	0,31
593	0,351	0,33	0,32	0,31
603	0,349	0,32	0,31	0,30
613	0,344	0,31	0,30	0,29
623	0,337	0,30	0,29	0,28
633	0,327	0,28	0,27	0,26
643	0,310	0,25	0,25	0,24
653	0,290	0,23	0,23	0,22
663	0,273	0,21	0,20	0,20
673	0,261	0,19	0,18	0,18
683	0,249	0,16	0,16	0,16
693	0,237	0,14	0,14	0,14
703	0,225	0,13	0,12	0,12
713	0,213	0,12	0,08	0,11

Умовою застосування методу Бройдо є перший порядок реакції розкладання, що справедливо для багатьох полімерів [128]. Втрата маси речовини є процесом 1-го порядку ($n = 1$), якщо дотримується лінійність залежності $\ln(100 / (100 - \Delta m))$ від зворотної температури $1000/T$, К⁻¹.

Знаючи втрату маси (Δm) зразка при температурі T , графічно будували пряму, в якій E висловлювали за тангенсом кута нахилу логарифмічною залежності Δm від зворотної температури T [128]. Тоді значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою (3.3):

$$E = -R \cdot \operatorname{tg}(\varphi), \quad (3.3)$$

$\operatorname{tg}\varphi$ – кут нахилу лінеаризованих залежностей.

Таблиця 3.5

Результати досліджень вихідної матриці і КМ, наповнених модифікатором фталімідом

T, К	Зміна маси зразків (100-Δm), %			
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.			
	матриця	0,25	0,50	2,00
573	-14,77	-12,67	-6,90	-4,14
583	-15,06	-10,33	-5,86	-3,45
593	-14,49	-9,67	-5,86	-2,07
603	-13,92	-8,00	-3,79	0,69
613	-12,50	-4,67	-0,34	2,76
623	-10,51	0,47	4,48	7,59
633	-7,67	8,00	11,38	14,48
643	-2,84	16,33	17,93	22,41
653	2,84	23,00	24,83	27,93
663	7,67	30,33	33,10	34,48
673	11,08	37,67	40,69	41,38
683	14,49	46,00	48,28	48,62
693	17,90	53,67	55,86	55,17
703	21,31	58,33	62,76	62,07
713	24,72	61,33	75,86	65,52

Результати розрахунків значення подвійного логарифма зміни маси зразків наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Результати розрахунків значення подвійного логарифма зміни маси зразків

T, К	10 ³ /T, К	ln{ ln[100/(100-Δm)] }			
		Концентрація модификатора, q, мас.ч.			
		0	0,25	0,50	2,00
573	1,75	-	-	-	-
583	1,72	-	-	-	-
593	1,69	-	-	-	-
603	1,66	-	-	-	-4,97
613	1,63	-	-	-	-3,58
623	1,61	-	-5,36	-3,08	-2,54
633	1,58	-	-2,48	-2,11	-1,86
643	1,56	-	-1,72	-1,62	-1,37
653	1,53	-3,55	-1,34	-1,25	-1,12
663	1,51	-2,53	-1,02	-0,91	-0,86
673	1,49	-2,14	-0,75	-0,65	-0,63
683	1,46	-1,85	-0,48	-0,42	-0,41
693	1,44	-1,62	-0,26	-0,20	-0,22
703	1,42	-1,43	-0,13	-0,01	-0,03
713	1,40	-1,26	-0,05	0,35	0,06

У табл. 3.7 наведені результати обробки дериватограм (ТГ-криві) і параметрів, необхідних для розрахунку енергії активації КМ, наповнених модифікатором фталімідом. Їх обробку, яка полягає у виконанні математичного перетворення, виконували в програмі Excel. Нижче наведені графіки логарифмічної залежності Δm від зворотної температури $1000/T$ (рис. 3.11).

На підставі отриманих рівнянь, за допомогою діаграми, були розраховані значення енергії активації термоокислюючої деструкції E досліджуваних композитів.

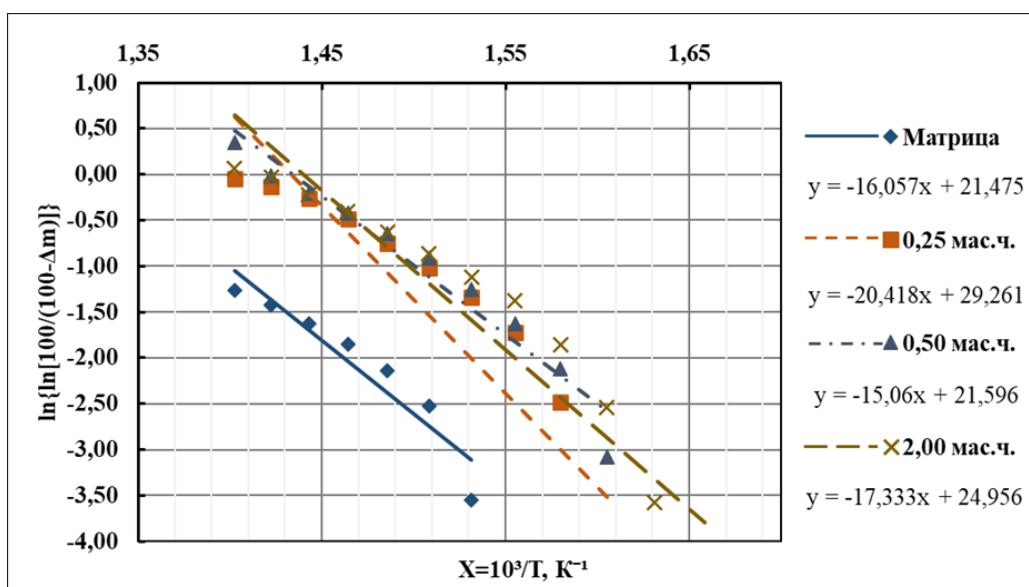


Рис. 3.11. Логарифмічна залежність Δt від зворотної температури $10^3/T$, K^{-1} при термічній деструкції КМ з модифікатором фталімідом

Аналітичні результати графічного визначення енергії активації наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Результати графічного визначення енергії активації E при термоокиснючій деструкції КМ з модифікатором

q , мас.ч.	X_H	X_K	X_i	Y_H	Y_K	Y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,5
0,25	1,605	1,403	0,202	0,615	-3,510	4,124	20,418	169,8
0,50	1,605	1,403	0,202	0,615	-2,575	3,042	15,060	125,2
2,00	1,658	1,403	0,255	0,638	-3,782	4,420	17,333	144,1

Експериментально встановлено, що енергія активації деструктивних процесів епоксидної матриці становить $E = 133,5 \pm 0,2$ кДж / моль (табл. 3.7, рис. 3.11). Введення модифікатора фталіміду в кількості $q = 0,25$ мас.ч. суттєво збільшує значення енергії активації термоокислюваної деструкції до $E = 169,8 \pm 0,2$ кДж/моль і є максимальним серед отриманих показників.

Підкреслимо, що отримані результати за даної концентрації модифікатора повністю корелюють з експериментальними показниками тепло і термостійкості (табл. 3.6, 3.7) ключові параметри, яких також мають найкращі результати. Це підтверджує достовірність усього комплексу проведених експериментів і свідчить про оптимальну взаємодію реакційноздатних макромолекул модифікатора з активними групами олігомеру, що приводить до формування найбільш стабільних термостійких внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків у композитах саме за такої концентрації добавки.

Подальше введення модифікатора в кількості $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до зниження значення енергії активації і становить $E = 144,1 \dots 125,2 \pm 0,2$ кДж / моль, яке, відзначимо, не значно менше, ніж у вихідної матриці. Слід відмітити, що отримані показники також корелюють з загальною динамікою кількісного впливу модифікатора на теплофізичні властивості КМ і підтверджують вище написані висновки стосовно даного ефекту.

3.4. Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу.

На сьогодні дослідження, пов'язані із застосуванням модифікаторів при формуванні полімерних матеріалів розвиваються досить активно. При введенні їх у епоксидний зв'язувач істотно змінюються структура полімерів, а отже і адгезійні, фізико-механічні, антикорозійні і технологічні властивості. Це зумовлено хімічною активністю поверхні модифікаторів, обумовленою значною кількістю хімічних зав'язків, які при зшиванні, впливають на основні параметри, такі як швидкість перебігу фізико-хімічних процесів, рухливість і деформованість олігомерних макроланцюгів, упорядкованість їх структури, утворення вільних радикалів у структурі полімеру. Водночас, для чіткого розуміння процесів і закономірностей структуроутворення модифікованих епоксикомпозитів, стандартизованих методів дослідження властивостей полімерів не достатньо. У цьому плані перспективним є використання сучасних

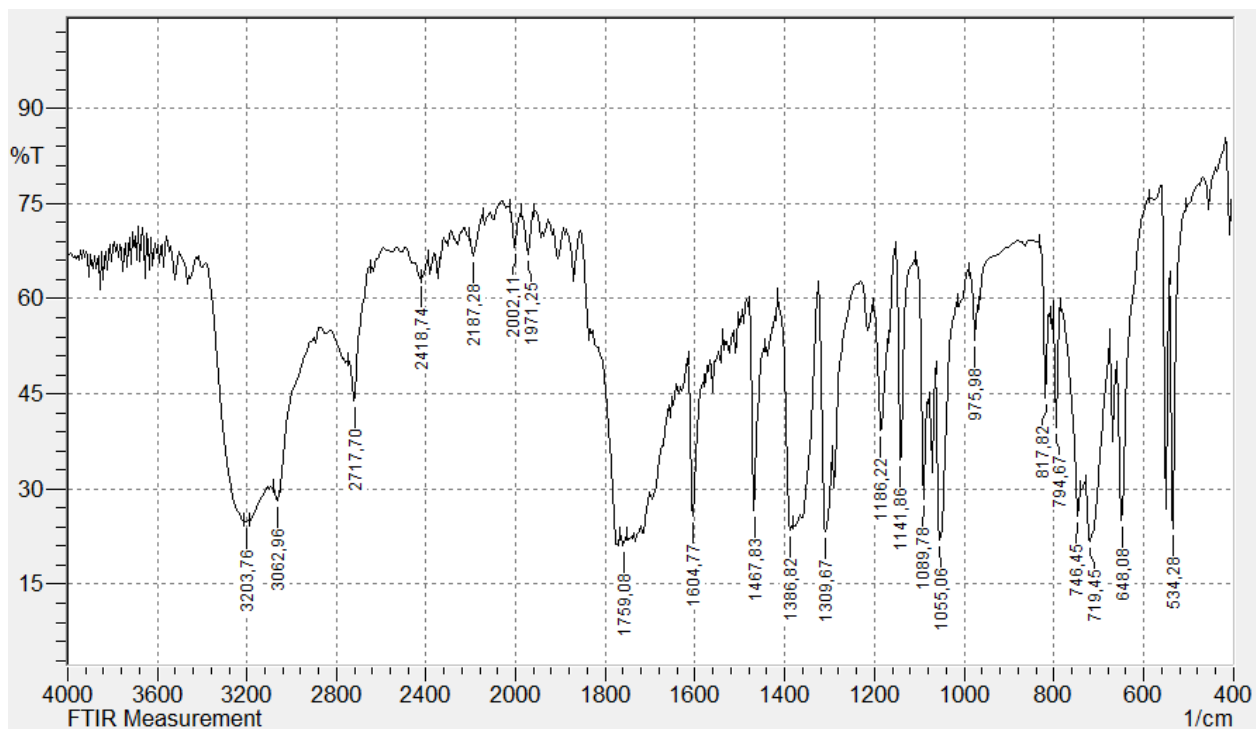
методів дослідження структури полімерів, зокрема методу ІЧ-спектрального аналізу.

Попередньо визначали хімічну активність поверхні модифікатора фталіміду, тобто наявність активних груп в його структурі методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 3.12). Характерні смуги поглинання у діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$, які відповідають функціональним групам модифікатора наведено у табл. 3.8.

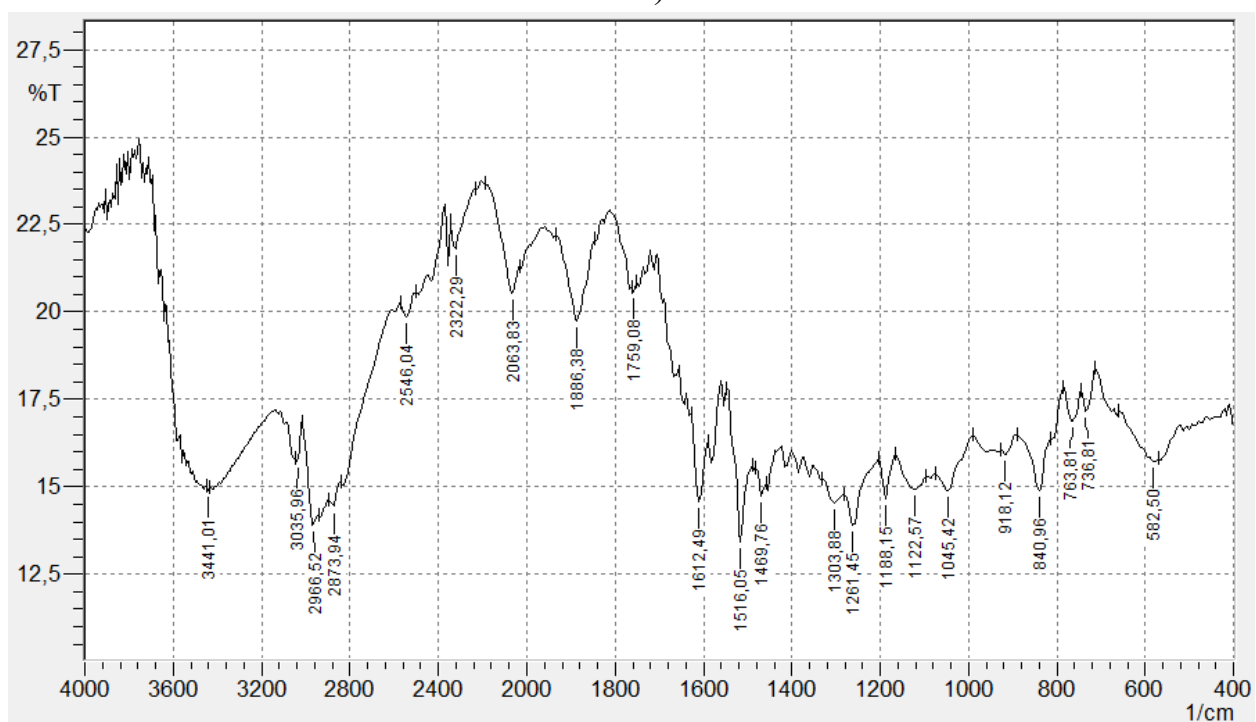
Для встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні полімерного матеріалу проводили ІЧ-спектральний аналіз вихідної і модифікованої епоксидної матриці. Виходячи з попередніх досліджень когезійної міцності полімерних матеріалів, вважали за доцільне проводити ІЧ-спектральний аналіз модифікованої матриці із вмістом модифікатора $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$ На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул полімеру (рис. 3.12). Слід зауважити, що ці смуги є ідентичними, однак після введення модифікатора більшість з них (табл. 3.9) зміщуються за частотою і характеризуються збільшеною інтенсивністю пропускання ($T, \%$) та відносною площею піку ($S, \%$). Це свідчить про різну кількість хімічних зв'язків у полімері, а, отже, і зміну ступеня зшивання розроблених композитів.

Для модифікованої матриці смуга поглинання при $\nu = 582 \text{ см}^{-1}$ зміщується у бік менших хвильових чисел (відносно епоксидної матриці) на $\Delta\nu = 21 \text{ см}^{-1}$. При цьому суттєво збільшується основний параметр – площа піку на $\Delta S = 23\%$, що свідчить про збільшення кількості бензольних кілець у полімері. Особливої уваги слід звернути на смуги поглинання при $\nu = 736 \dots 763 \text{ см}^{-1}$, які відповідають амінним групам, що безпосередньо впливають на перебіг процесу полімеризації. Незначні зміщення даних смуг свідчить про підвищену рухливість макромолекул інгредієнтів модифікованого зв'язувача при полімеризації. А збільшення їх інтенсивності підтверджує раніше висловлене

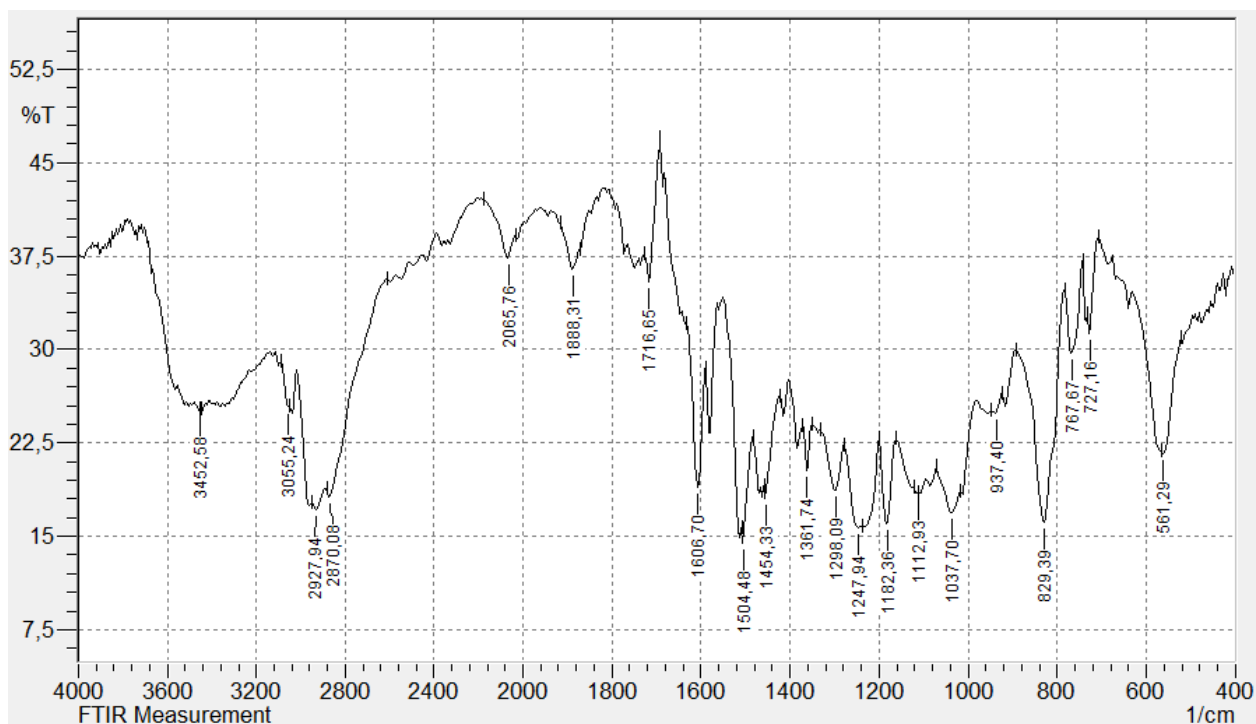
припущення про збільшення ступеня зшивання модифікованого матеріалу, порівняно з вихідним, за рахунок активації азотовмісних груп.



a)



б)



в)

Рис. 3.12. ІЧ-спектри у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$: а – ІЧ-спектр модифікатора фталіміду; б – ІЧ-спектр епоксидної матриці; в – ІЧ-спектр композиту із вмістом модифікатора $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$

Для модифікатора фталіміду додатково спостерігали присутність розщепленої смуги при $\nu = 648 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.12, а), тоді як у сформованому матеріалі (модифікованій матриці) смуга зникає. Це опосередковано вказує про взаємодію функціональних аміногруп модифікатора з активними центрами твердника ПЕПА та епоксидного зв'язувача при його зшиванні. Також спостерігали збільшення інтенсивності смуг поглинання та відносної площі піків при $\nu = 840 \dots 1612 \text{ см}^{-1}$, що вказує на збільшення $-\text{NH}-$, $-\text{CH}-$, $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ і епоксидних груп, оскільки вони легко взаємодіють один з одним та утворюють тривимірну структуру полімеру.

Особливої уваги слід звернути на динаміку зміни кількості карбонільних $\text{C}=\text{O}$ груп ($\nu = 1759 \text{ см}^{-1}$). У вихідному матеріалі, тобто самому модифікаторі переважає значка кількість $\text{C}=\text{O}$ груп, про що свідчить основний параметр – $S = 101,0\%$ (табл. 3.8). Для епоксидної матриці кількість $\text{C}=\text{O}$ груп є найменшою ($S = 7,9\%$), проте введення модифікатора за вмісту $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$ забезпечує

підвищення кількості C=O груп у 2 рази ($S = 15,3\%$) та зміщення смуги поглинання у бік менших хвильових чисел на $\Delta\nu = 43 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3.9).

Таблиця 3.8

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектрального аналізу модифікатора фталіміду

Групи, що відповідають характеристичним смугам поглинання	Хвильове число, ν , cm^{-1}	Інтенсивність, T , %	Відносна площа піка, S , %
-СН-група, бензольні і ароматичні кільця	534	23,7	9,5
аміни: $-\text{NH}_2$; $\text{CH}_2\text{-NH}_2$	648	25,0	18,9
	719	21,7	26,5
	794	39,7	4,6
деформаційні коливання С-Н-груп	975	53,5	4,7
С-С- зв'язки ароматичного кільця	1055	22,0	19,1
	1089	28,3	9,5
	1141	34,6	11,3
валентні коливання -С-О- груп	1186	39,3	10,7
	1309	23,3	15,4
	1386	23,5	12,8
аміди: $(\text{C}(=\text{O})\text{NH}-)$	1467	26,6	12,5
аміди: $(\text{C}(=\text{O})\text{NH}-)$	1604	25,7	14,5
валентні коливання карбонільних С=О груп	1759	21,0	101,0
маятникові коливання С-Н- груп	1971	63,0	4,5
валентні коливання С-N- груп	2418	63,0	7,0
валентні коливання С-Н- груп	2717	44,0	26,5
коливання О-Н- груп	3062	28,0	16,4
валентні коливання -NH- груп	3203	24,7	13,9

Таблиця 3.9

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектрального аналізу
вихідної і модифікованої епоксидних матриць

Характеристики смуги		ІЧ-спектри вихідної і модифікованої матриці ($q = 0,25$ мас.ч. фталіміду)			
		Вихідна матриця		Модифікована матриця	
Група	ν , см^{-1}	T , %	S , %	T , %	S , %
-CH ₂ -група, пара бензол	582	15,7	69,8	Зміщення → $\Delta\nu = 21 \text{ см}^{-1}$	
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH ₂ ; CH ₂ -NH ₂	736	17,1	23,3	Зміщення → $\Delta\nu = 9 \text{ см}^{-1}$	
	763	16,8	32,3	Зміщення ← $\Delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$	
-NH-, -CH-маятникові коливання, -C-C-валентні коливання, первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂ , епоксидцикл,	840	14,8	61,7	Зміщення → $\Delta\nu = 11 \text{ см}^{-1}$	
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксидцикл, первинні аміни: -NH ₂	1261	14,5	63,7	Зміщення → $\Delta\nu = 14 \text{ см}^{-1}$	
-NH- деформаційні коливання, вторинні аміни: -HN-R, CH-NH-CH, CH ₂ -HN-CH ₂	1516	13,4	47,0	Зміщення → $\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1}$	
-NH- деформаційні коливання, -C=C-, -C=N-валентні коливання, -NH ₂ первинні аміни: -CH ₂ -NH ₂ , аміди: -CO-NH ₂	1612	14,5	31,1	Зміщення → $\Delta\nu = 6 \text{ см}^{-1}$	
валентні коливання карбонільних C=O груп	1759	20,5	7,9	Зміщення → $\Delta\nu = 43 \text{ см}^{-1}$	
валентні коливання епоксидної групи	1886	19,7	57,6	Зміщення ← $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$	
-C≡N- валентні коливання, алкінна група: -C≡C-H	2063	20,5	101,0	Зміщення ← $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$	
-CH- валентні коливання, метиловий радикал CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -	2966	13,8	60,5	Зміщення → $\Delta\nu = 39 \text{ см}^{-1}$	
-OH, -NH- валентні коливання	3441	14,8	12,7	Зміщення ← $\Delta\nu = 11 \text{ см}^{-1}$	

Вважали, що за таких умов відбувається реакція взаємодії, тобто приєднання і зшивання макроланцюгів модифікатора із макроланцюгами епоксидного олігомеру у процесі полімеризації. Додатково встановлено збільшення інтенсивності смуг поглинання модифікованої матриці в діапазоні хвильових чисел $\nu = 1886 \dots 3441 \text{ см}^{-1}$, які характерні для епоксидних, алкінних і метиленових груп та валентних коливань -ОН груп.

Отже, встановлена взаємодія функціональних груп модифікатора та епоксидного олігомеру під час структуроутворення матеріалів на молекулярному рівні забезпечує синергічний ефект поліпшення когезійної міцності розроблених метеріалів за визначеного вмісту фталіміду ($q = 0,25 \text{ мас.ч.}$).

3.5. Висновки

3.5.1. Доведено, що при введенні модифікатора фталіміду у кількості $q = 2,0 \text{ мас.ч.}$ на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,7 \text{ МПа}$, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1 \text{ МПа}$. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,9 разів, а залишкові напруження при цьому зменшуються у 1,3 рази. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні адгезійного шару для захисних покриттів.

3.5.2. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100 \text{ мас.ч.}$), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10 \text{ мас.ч.}$), модифікатор фталімід ($q = 0,25 \text{ мас.ч.}$). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників фізико-механічних властивостей композитів:

- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0 \text{ МПа}$ до $\sigma_{32} = 62,1 \text{ МПа}$;

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 14,7$ кДж/м².

Зазначимо, що модуль пружності такого матеріалу зменшується порівняно з вихідною епоксидною матрицею від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,2$ ГПа. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні поверхневого шару для захисних покриттів.

3.5.3. Для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор фталімід у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У такому випадку формуються матеріали, у яких порівняно з немодифікованою матрицею показники теплостійкості збільшуються від $T = 341$ К до $T = 354 \dots 356$ К. Вважали, що поліпшення когезійних і, як наслідок, теплофізичних властивостей модифікованих матриць зумовлено зменшенням міжмолекулярного розподілу макромолекул у гомогенних системах внаслідок збільшення густини зшивання просторової сітки матеріалів. Це зумовлено взаємодією при гелеутворенні композитів активних груп модифікатора з функціональними боковими групами епоксидного олігомеру, що приводить до поліпшення когезійних властивостей розроблених композитів.

3.5.4. Обґрунтовано, що модифікування епоксидного зв'язувача фталімідом у кількості $q = 2,00$ мас.ч. забезпечує максимальне зростання температури склування матеріалу від $T_c = 327$ К (для вихідної епоксидної матриці) до $T_c = 336$ К. Слід акцентувати увагу на відсутність кореляції динаміки теплостійкості і температури склування композитів від вмісту модифікатора, адже найкращі показники теплостійкості спостерігали для композитів, що містять добавку у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч., а найвищими показниками T_c відзначається матеріал з модифікатором за вмісту $q = 2,00$ мас.ч. Виходячи з цього у роботі додатково досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення епоксидних композитів у різних температурних діапазонах випробувань.

3.5.5. За результатами дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) розроблених композитів доведено, що у діапазоні температурних випробувань $\Delta T = 303 \dots 323$ К введення модифікатора фталіміду у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. приводить до зменшення ТКЛР матеріалів у 2,3...2,6 разів. Можна стверджувати, що такий вміст часток є оптимальним для формування композитів з поліпшеними теплофізичними властивостями. Додатково встановлено, що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К, які вищі за температуру склування матеріалів, найменшим значенням ТКЛР характеризуються ці ж композити із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. При цьому формується матеріал, ТКЛР якого у 2,1...2,3 разів менший порівняно з епоксидною матрицею (ТКЛР зменшується від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha = ((4,4 \dots 4,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})$).

3.5.6. Методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджено термостійкість розроблених композитів. Встановлено, що відносна втрата маси для усіх зразків модифікованої матриці у діапазоні температур $\Delta T = 600,1 \dots 622,6$ К складає $\epsilon_m = 65,3 \dots 73,3\%$. При цьому, модифіковані композити мають несуттєву різницю між даними показниками яка складає усього $\Delta \epsilon_m = 2,4\%$, що вказує на мінімальний вплив кількості добавки відносно значення ϵ_m .

3.5.7. Показано, що початкова температура деструкції (T_0) є визначальним параметром, який обмежує експлуатацію розроблених матеріалів. Найбільшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 622,6$ К) порівняно з вихідною матрицею ($T_0 = 600,1$ К) характеризується матеріал з кількістю модифікатора $q = 0,25$ мас.ч. Максимальне значення екзоефекту становить $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К для композитів, наповнених модифікатором фталімідом у кількості $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч. Однак, за допомогою комплексної оцінки T_n і T_k було обрано оптимальний діапазон вмісту модифікатора у епоксидній матриці – $q = 0,25$ мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними показниками термостійкості: початкова температура екзоефекту – $T_n = 450,7$ К;

кінцева температура – $T_k = 690,8$ К, максимальне значення екзоэффекту – $T_{max} = 526,1$ К.

3.5.8. На основі термогравіметричної кривої визначено енергію активації епоксикомпозитних матеріалів із різним вмістом модифікатора фталіміду. Визначено, що введення модифікатора в кількості $q = 0,25$ мас.ч. суттєво збільшує значення енергії активації термоокислюваної деструкції до $E = 169,8 \pm 0,2$ кДж / моль і є максимальним серед отриманих показників

3.5.9. Аналіз ІЧ-спектрів полімерних матриць (вихідної і модифікованої) дозволяє констатувати, що при введенні модифікатора за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. змінюється надмолекулярна організація структури, а це зумовлює активацію і взаємодію макромолекул фталіміду з макромолекулами компонентів зв'язувача.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ МІКРОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ТРАНСПОРТНОЇ ГАЛУЗІ

Розвиток різних галузей промисловості, у тому числі і транспортної, передбачає розширення сфер застосування конструкційних функціональних полімерних матеріалів. Важливим для антикорозійного захисту технологічного устаткування, у тому числі і деталей транспортних машин, є використання полімерних епоксидних композитних покриттів. Забезпечення відповідності між властивостями матеріалів, що застосовують у механізмах і конструкціях, у складних умовах їх експлуатації є сьогодні однією з найсуттєвіших проблем технологічного прогресу. Сучасний рівень розвитку виробництва передбачає у першу чергу врахування економічного чинника, обумовленого необхідністю розробки нових ефективних функціональних матеріалів. При цьому необхідно врахувати новітні підходи, які ґрунтуються на оптимізації компонентів матеріалів конкретного функціонального призначення. Водночас таку оптимізацію проводять за кількома критеріями, такими як адгезійна міцність, залишкові напруження, руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість.

На сьогодні потенційні можливості відомих полімерних матеріалів реалізовані далеко не повною мірою, що обумовлено недостатнім аналізом фізико-хімічних процесів при їх експлуатації і руйнуванні. На наш погляд, лише підхід, який передбачає аналіз властивостей матеріалів у комплексі, забезпечить формування нових градієнтних композитів з наперед заданими поліпшеними як адгезійними, так і когезійними характеристиками.

4.1. Дослідження впливу синтезованої залізо-карбідної шихти на адгезійні і механічні властивості епоксидних композитів для деталей транспортних машин

Авторами [123] показано, що створення нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками є неможливим без розуміння механізму

взаємодії на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» та «полімерна матриця – наповнювач», що є основою реалізації хімічних та фізичних зв'язків, які визначають довговічність матеріалів. Для реалізації наведеного вище у полімерний зв'язувач вводять активні до взаємодії дисперсні частки наповнювача. Важливим є наявність на поверхні добавок активних груп, які під час полімеризації матриці формують значну кількість зв'язків на одиницю об'єму полімеру. У цьому плані важливим є попередня активація наповнювача. У працях [97-99] показано, що перспективним є використання синтезованих (у тому числі і високовольтним електроіскровим розрядом) порошоків із частками незначної дисперсності. Враховуючи це, важливим є проведення дослідження стосовно визначення оптимального вмісту синтезованої високовольтним електророзрядом дисперсної залізо-карбідної шихти при формуванні захисних полімерних покриттів для поліпшення адгезійних і механічних властивостей деталей транспортної галузі.

Експериментально встановлено, що адгезійна міцність при відриві модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,8$ МПа (рис. 4.1). Введення у епоксидний зв'язувач часток ($d = 15...18$ мкм) синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ) приводить до монотонного збільшення показників адгезійної міцності композитів. Показано (рис. 4.1, крива 1), що максимум на кривій залежності «адгезійна міцність при відриві – кількість наповнювача» спостерігали за вмісту часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20. За такого наповнення адгезійна міцність матеріалу збільшується від $\sigma_a = 24,8$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 44,7$ МПа. Надалі збільшення вмісту часток призводить до погіршення адгезійних властивостей епоксидних композитів. Доведено (рис. 4.1), що збільшення кількості часток до $q = 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 сприяє формуванню композитного матеріалу (КМ), у якого показники адгезійної міцності зменшуються від $\sigma_a = 44,7$ МПа (для КМ із вмістом наповнювача – $q = 0,5$ мас.ч.) до $\sigma_a = 33,2$ МПа. Виходячи з наведених експериментальних результатів дослідження вважали, що надалі збільшувати кількість СЗКШ у

епоксидному композиті не є доцільним, позаяк адгезійні властивості матеріалів монотонно погіршуються.

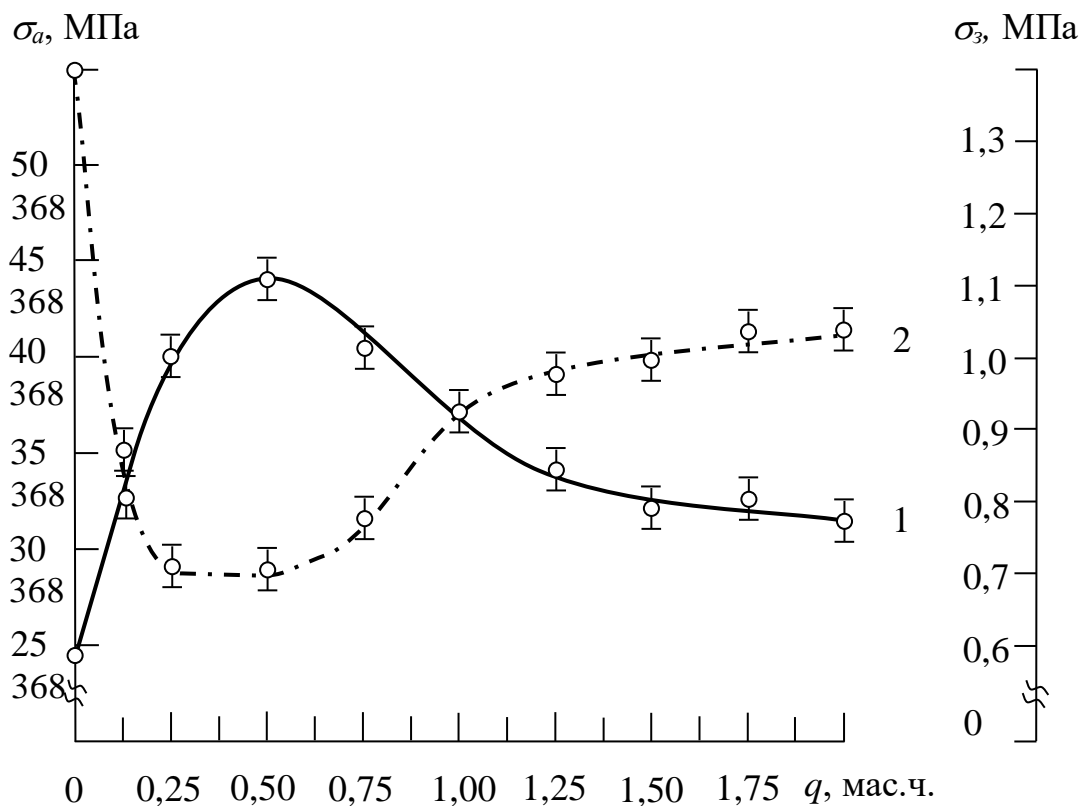


Рис. 4.1. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту часток СЗКШ: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Отримані результати експерименту дозволяють стверджувати про ефективність використання синтезованої високовольтним електричним розрядом залізо-карбідної шихти для формування КМ на основі епоксидного зв'язувача. Авторами [97-99] показано, що перед синтезом часток наповнювача на початковому етапі формували механічну суміш порошоків за наперед заданого вмісту: Fe (75 %) + Ti (25 %). У процесі високовольтного електричного розряду згідно визначених режимів утворюється синтезований порошок, який містить компоненти наступного складу: Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe₃C (5 %). У даній роботі доведено поліпшення адгезійних характеристик матеріалів у результаті наповнення епоксидного олігомеру активними

дисперсними частками. Припускали, що активні центри Fe, TiC і Fe₃C, які містяться як у об'ємі, так і на поверхні дисперсної фази у процесі полімеризації взаємодіють із сегментами та боковими групами (ОН-, СН-, С=О) епоксидного олігомеру. При цьому зростає ступінь зшивання тривимірної сітки полімеру, що забезпечує поліпшення адгезійних властивостей КМ. Крім того, авторами [97-99] доведено, що на поверхні часток після синтезу локалізуються ділянки карбідів титану і заліза, які в основному і є активаторами створення фізичних і хімічних міжфазових зв'язків при структуроутворенні матеріалів. Водночас зазначимо, що максимальну кількість хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру спостерігали за критичного вмісту дисперсних часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20. Цим пояснюють найвищі показники адгезійної міцності композитів за такого вмісту наповнювача серед усієї гама досліджуваних матеріалів.

Відомо [123], що залишкові напруження у полімерних композитах є одним із визначальних критеріїв довговічності захисних, у тому числі антикорозійних, покриттів, особливо у транспортній галузі. Тому у контексті адгезійних випробувань вважали за необхідне дослідити величину залишкових напружень у сформованих покриттях залежно від вмісту синтезованої залізокарбідної шихти. Встановлено (рис. 4.1, крива 2), що вихідна епоксидна матриця відзначається залишковими напруженнями, величина яких становить $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення часток СЗКІШ за незначного вмісту ($q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) забезпечує зниження показників залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_3 = 0,7$ МПа. Надалі збільшення вмісту часток ($q = 0,7 \dots 2,0$ мас.ч.) призводить до збільшення величини залишкових напружень у захисних покриттях до $\sigma_3 = 0,8 \dots 1,0$ МПа. Проводячи аналогію динаміки адгезійної міцності і залишкових напружень залежно від вмісту часток можна стверджувати наступне. Найвищими показниками адгезійної міцності ($\sigma_a = 44,7$ МПа) серед усього спектру досліджуваних матеріалів відзначається композит, що містить наповнювач у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20.

Водночас такий матеріал відзначається найнижчими показниками залишкових напружень, які становлять $\sigma_z = 0,7$ МПа. Це свідчить про те, що розроблений композит і захисне покриття на його основі можна досить ефективно використовувати для підвищення експлуатаційних характеристик деталей, які працюють не лише при статичних, але й динамічних навантаженнях.

Отже, встановлено оптимальний вміст синтезованої залізокарбідної шихти для формування епоксидного захисного покриття з максимальними адгезійними характеристиками і незначними залишковими напруженнями. Доведено, що при введенні порошку у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 44,7$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 0,7$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,8 разів і зменшення залишкових напружень у 2,0 разів.

Слід зазначити, що цікавим з наукової і практичної точки зору є дослідження не лише адгезійних властивостей матеріалів та залишкових напружень залежно від вмісту часток СЗКШ, але й динаміки механічних характеристик від кількості активного наповнювача. Тому на наступному етапі проводили випробування фізико-механічних властивостей наповнених залізокарбідною шихтою епоксидних композитів. Зокрема, аналізували показники модуля пружності і руйнівних напружень при згинанні, а також ударну в'язкість розроблених матеріалів. Модуль пружності розраховували на основі кривих, наведених на рис. 4.2. Експериментально встановлено (рис. 4.3, крива 1), що модуль пружності модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $E = 2,8$ ГПа. Введення часток наповнювача за незначного вмісту ($q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч.) не приводить до зміни даної характеристики КМ, позаяк модуль пружності при згинанні становить $E = 2,6 \dots 2,8$ ГПа (показники знаходяться у межах похибки експерименту). Надалі збільшення вмісту часток від $q = 0,7$ мас.ч. до $q = 2,0$ мас.ч. призводить до погіршення показників пружних властивостей КМ. Зокрема, показано (рис. 4.3, крива 1), що за такого

наповнення модуль пружності КМ зменшується від $E = 2,8$ ГПа (для епоксидної матриці) до $E = 2,2 \dots 2,4$ ГПа. Зазначимо, що модуль пружності характеризує не лише пружні характеристики матеріалів, але й їх крихкість. Іншими словами високі показники модуля пружності опосередковано свідчать про підвищені значення залишкових напружень у матеріалах, значний напружений стан у їх структурі, що може бути причиною передчасного руйнування композитів особливо під дією навантажень ударного характеру. Виходячи з цього можна стверджувати, що ефективними матеріалами з точки зору показників модуля пружності є композити, наповнені частками СЗКШ у кількості $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

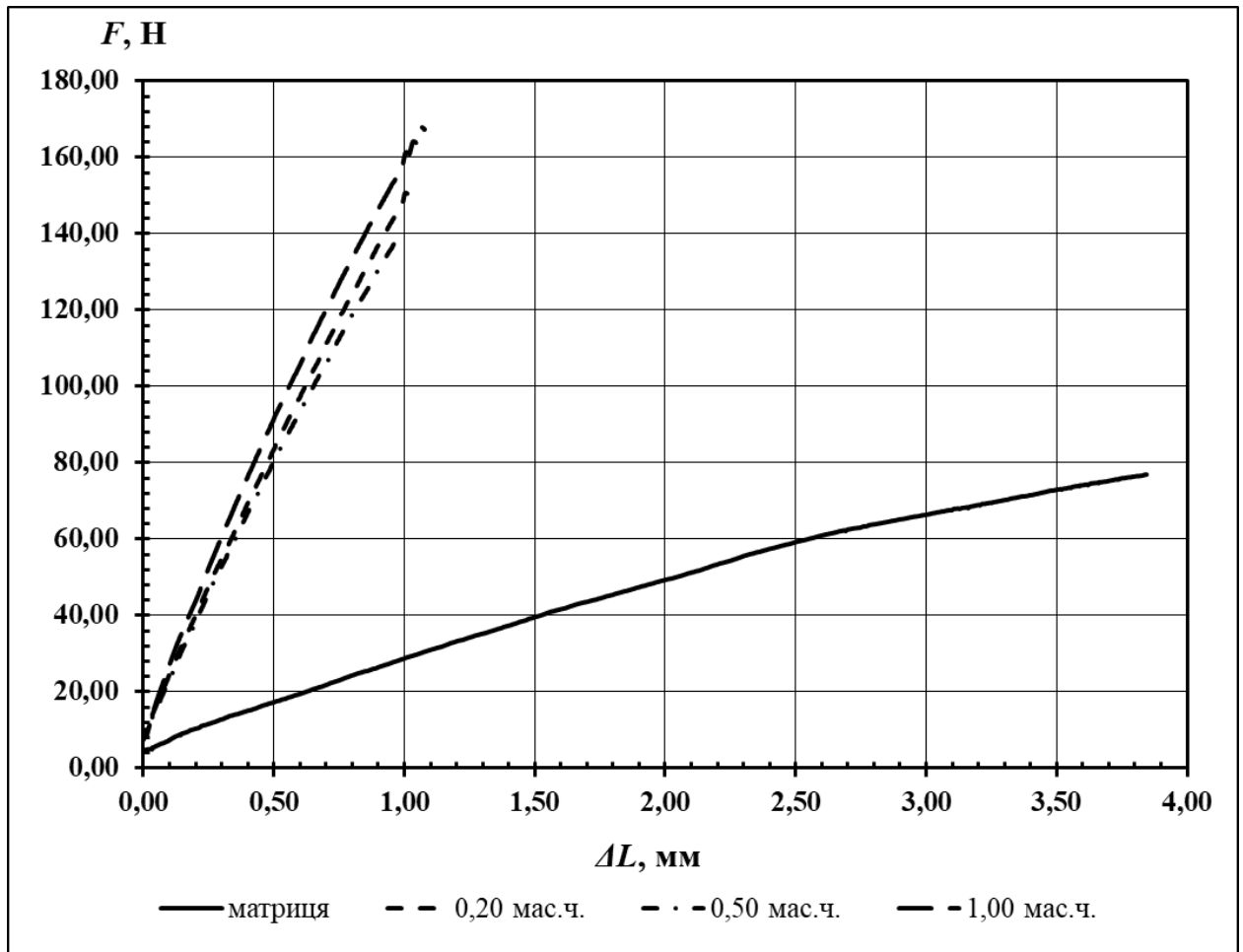


Рис. 4.2. Залежність прогину від величини сили навантаження при згинанні зразків

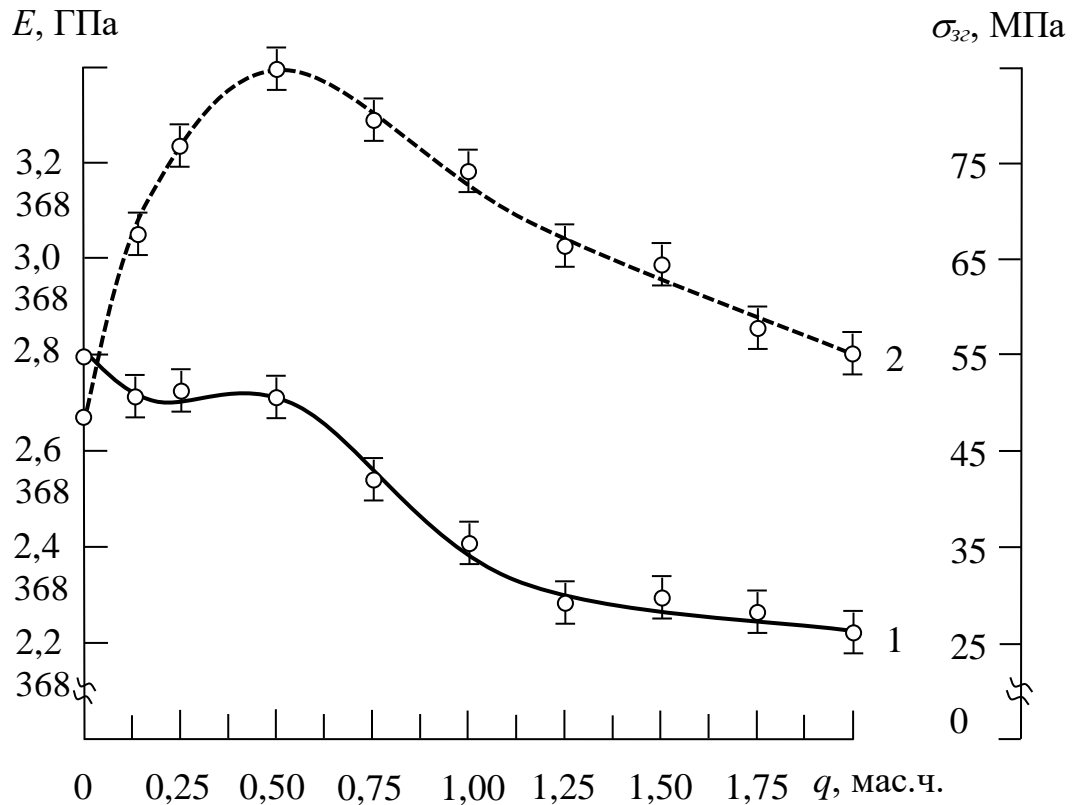


Рис. 4.3. Залежність фізико-механічних властивостей епоксидних КМ від вмісту наповнювача СЗКШ: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

За результатами досліджень динаміки руйнівних напружень при згинанні від кількості наповнювача можна констатувати наступне. Встановлено (рис. 4.3, крива 2), що величина руйнівних напружень при згинанні для модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Доведено, що введення часток СЗКШ за незначного вмісту ($q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20) приводить до монотонного збільшення величини руйнівних напружень від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для вихідної матриці) до $\sigma_{32} = 67,2 \dots 84,9$ МПа. При цьому максимум на кривій залежності «руйнівні напруження при згинанні – вміст наповнювача» спостерігали за вмісту синтезованої залізо-карбідної шихти у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Величина руйнівних напружень для такого матеріалу становить $\sigma_{32} = 84,9$ МПа. Надалі збільшення вмісту часток

призводить до погіршення когезійних властивостей композитів. Показано (рис. 4.3, крива 2), що наповнення КМ частками за вмісту $q = 0,7 \dots 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 призводить до зменшення показників руйнівних напружень від $\sigma_{32} = 84,9$ МПа (для матеріалів із вмістом СЗКШ – $q = 0,5$ мас.ч.) до $\sigma_{32} = 55,0 \dots 71,1$ МПа. На основі отриманих результатів можна констатувати наступне. Величина руйнівних напружень при згинанні опосередковано свідчить про пластичні властивості матеріалів. Як було показано вище, модуль пружності, який характеризує крихкість матеріалів, для композитів із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. майже не відрізняється від аналогічної характеристики для епоксидної матриці. Водночас показники руйнівних напружень при згинанні такого КМ майже у 2 рази є більшими, порівняно з аналогічними показниками для матриці. Виходячи з цього, можна стверджувати про ефективність введення добавки саме за такого вмісту для поліпшення пружно-пластичних властивостей композитів різного функціонального призначення.

Зауважимо, що однією із проблем сучасного матеріалознавства і транспортних технологій є створення матеріалів і захисних покриттів на їх основі, які можна експлуатувати в умовах впливу не лише статичних, але й навантажень ударного характеру. Тому вважали за необхідне дослідити ударну в'язкість матеріалів за різного вмісту наповнювача. Експериментально встановлено (рис. 4.4), що ударна в'язкість модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $W = 7,4$ кДж/м². При введенні у зв'язувач часток СЗКШ спостерігали екстремальну залежність на кривій « $W - q$ ». При цьому максимальні показники серед усього спектру досліджуваних матеріалів спостерігали для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Формування такого композиту забезпечує підвищення показників ударної в'язкості від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,0$ кДж/м². Надалі збільшення кількості часток призводить до зменшення показників ударної в'язкості епоксидних композитів.

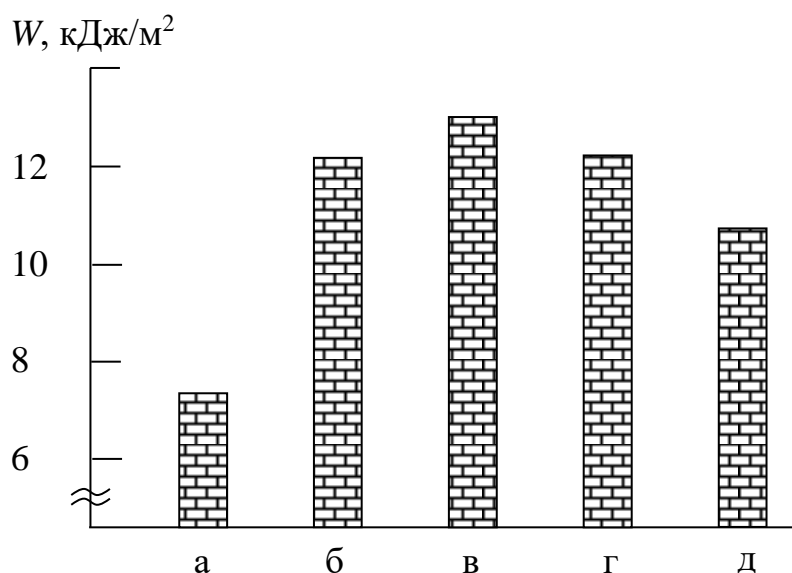


Рис. 4.4. Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) наповнювача СЗКШ у КМ: а) матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,2$ мас.ч.; в) $q = 0,5$ мас.ч.; г) $q = 1,0$ мас.ч.; д) $q = 1,5$ мас.ч.

З метою детального аналізу механізму руйнування матеріалів під впливом ударних навантажень додатково досліджували їх структуру зламу методом оптичної мікроскопії. Зазначимо, що аналізували поверхню зламу зразків з наперед вибраним, найбільш цікавим для нас, вмістом дисперсних часток у КМ: $q = 0,2$ мас.ч., $q = 0,5$ мас.ч., $q = 1,0$ мас.ч.

Показано (рис. 4.5, а), що руйнування зразків, наповнених частками СЗКШ за вмісту $q = 0,2$ мас.ч., відбувається за майже прямою лінією. Це є свідченням того, що матеріал не достатньо чинить опір зовнішнім навантаженням, а фронт поширення тріщин має прямолінійний характер. На поверхні зламу таких зразків помітна (рис. 4.5, б, в) сітка ліній сколювання, відмічені заглиблення і кратери, що є свідченням достатньо напруженого стану у таких системах. Можна стверджувати про невисоку надійність при експлуатації таких матеріалів.

Навпаки, для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. спостерігали криволінійний характер поверхні зламу (рис. 4.5, г). Це дозволяє стверджувати про підвищені когезійні характеристики композитів із наповнювачем за такого вмісту.

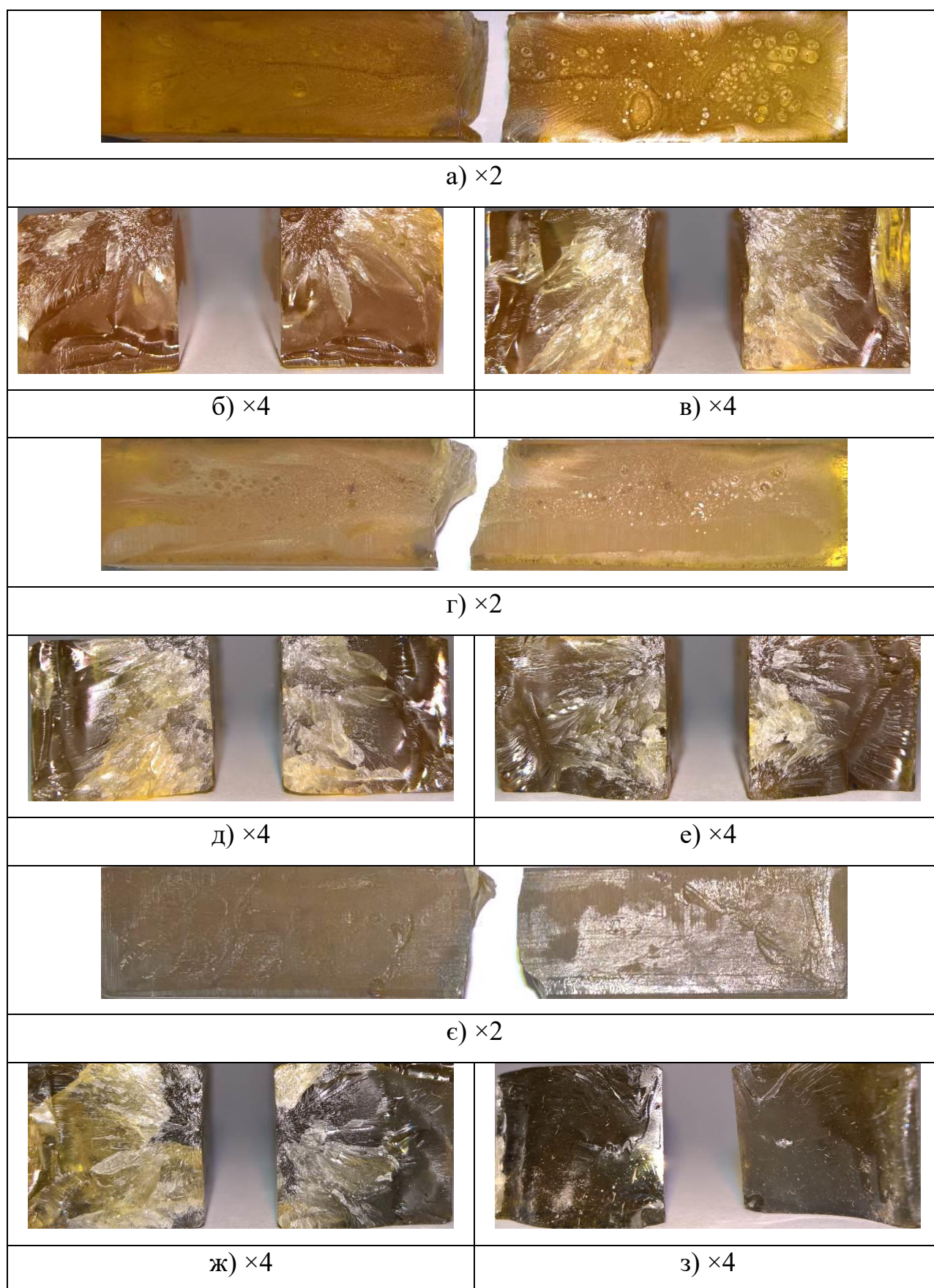


Рис. 4.5. Мікросвітлини зламу КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача СЗКШ, q , мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20: а-в) 0,2; г-є) 0,5; є-з) 1,0.

Наявність часток у таких КМ збільшує опір при поширенні тріщин під час удару, внаслідок чого траєкторія руйнування зразків є хвилеподібною. Додатковий аналіз світлин, показаних на рис. 4.5, д, е дозволяє констатувати про існування напруженого стану у таких системах, однак характер руйнування є в'язким, помітні пелюстковидні включення. Це дозволяє стверджувати про існування областей з поліпшеними показниками когезійної міцності, що передбачає збільшення довговічності таких матеріалів під час експлуатації в критичних умовах за впливу ударних навантажень.

Аналіз поверхні зламу зразків КМ з частками у кількості $q = 1,0$ мас.ч. дозволяє стверджувати про прямолінійний характер поширення тріщин під час руйнування матеріалів (рис. 4.5, є). Водночас слід зазначити, що поверхня зламу таких зразків відзначається щільно впакованою структурою (рис. 4.5, ж, з), а це свідчить про поліпшені когезійні властивості таких матеріалів. Можна стверджувати про доцільність використання таких композитів при експлуатації устаткування в умовах впливу навантажень ударного характеру.

4.2. Дослідження впливу синтезованої залізо-карбідної шихти на теплофізичні властивості епоксидних покриттів для транспортої галузі

Транспортна галузь є одним з провідних споживачів полімерних і синтетичних матеріалів. Практично усі полімерні композитні матеріали (КМ) транспортного призначення є складними композиціями у вигляді синтезованих хімічних сполук, наповнених добавками різної фізичної природи. Полімерні КМ у транспортній галузі все більше заміщають традиційні матеріали (метали, сплави, деревина). Порівняно з вихідною сировиною, вони мають переваги у властивостях завдяки високій міцності, легкості та еластичності. Крім того, вони відзначаються поліпшеними тепло-, електро- і гідроізоляційними властивостями. Епоксидні полімерні КМ додатково характеризуються підвищеними показниками корозійної тривкості і зносостійкості, що має велике практичне значення для збільшення міжремонтного періоду експлуатації деталей транспортних засобів.

Разом з численними позитивними властивостями, полімерні КМ мають наступні недоліки: здатність до старіння, низька теплостійкість, великий термічний коефіцієнт лінійного розширення, висока горючість, здатність генерувати на поверхні заряди статичної електрики. Одним із напрямків вирішення даної проблеми є формування полімерних КМ, що містять активні до міжфазової взаємодії дисперсні наповнювачі. При цьому дисперсні частки мають бути введенні у полімерний, у тому числі і епоксидний, зв'язувач за критичного вмісту за наперед заданими технологічними режимами полімеризації. Обов'язковою умовою є наявність на поверхні дисперсної фази активних центрів, які можуть створювати фізичні і хімічні зв'язки з макромолекулами епоксидного олігомеру. Лише за таких критеріїв можливо сформувати полімерний КМ, який у комплексі відрізняється поліпшеними експлуатаційними, у тому числі і теплофізичними, властивостями.

Виходячи з наведеного вище, актуальним є використання як наповнювача у епоксидних композитах синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ). Частки такої добавки повинні бути незначного розміру ($d = 15 \dots 20$ мкм). Аналіз зернистості часток наповнювача проводили за результатами дослідження, наведених на рис. 4.6.

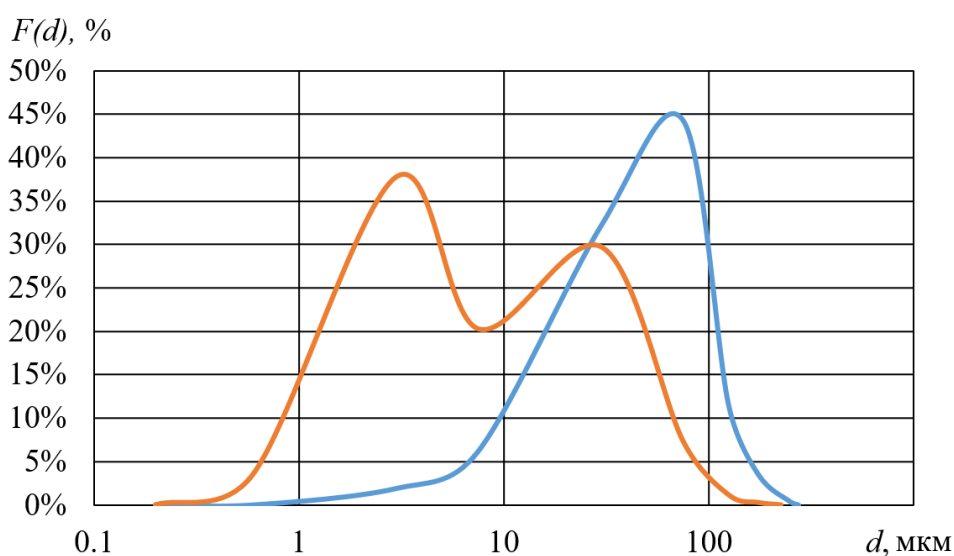


Рис. 4.6. Розподіл часток за розміром

Збільшена питома площа поверхні наповнювача, як наслідок, активує процеси міжфазової взаємодії та інтенсифікує швидкість зшивання матеріалів. Крім того, частки СЗКШ містять активні центри на поверхні, що передбачає збільшення когезійної міцності КМ. Остання є визначальною для покращення показників теплофізичних характеристик епоксидних композитів і захисних покриттів на їх основі.

Однією з найважливіших характеристик полімерних КМ, які працюють в умовах впливу теплового поля, є їх теплостійкість. Зазначимо, що теплостійкість (за Мартенсом) є характеристикою динаміки механічних властивостей матеріалів з підвищенням температури, які працюють під навантаженням. Виходячи з цього, на початковому етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) композитів із різним вмістом синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ). Експериментально встановлено (рис. 4.7, крива 1), що теплостійкість модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення у епоксидний зв'язувач часток СЗКШ за незначного вмісту ($q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20) забезпечує підвищення теплостійкості КМ від $T = 341$ К (для матриці) до $T = 351$ К. Максимум ($T = 364$ К) на кривій залежності теплостійкості від вмісту дисперсних часток СЗКШ спостерігали за вмісту наповнювача у кількості $q = 0,5$ мас.ч. Надалі збільшення кількості часток у КМ від $q = 0,7$ мас.ч. до $q = 2,0$ мас.ч. призводить до погіршення теплофізичних властивостей композитів, позаяк теплостійкість матеріалів зменшується від $T = 364$ К (для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч.) до $T = 352...359$ К.

Отримані результати дослідження можна пояснити впливом наповнювача на формування сіткової структури полімеру, особливо у поверхневих шарах навколо дисперсних часток. У праці [116] було показано, що навколо часток активного наповнювача формуються зовнішні поверхневі шари, у яких густина зшивання більша порівняно із аналогічним ступенем зшивання полімеру у об'ємі. На поверхні часток СЗКШ, як і у об'ємі, є активні центри Fe, TiC, Fe₃C (табл. 4.1). Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що саме вони при

структуруванні композитів взаємодіють з ОН-, СН-, С=О групами епоксидного олігомеру, забезпечуючи при цьому формування зовнішніх поверхневих шарів навколо дисперсних часток. З результатів дослідження теплостійкості КМ (рис. 4.7) видно, що введення часток за оптимального вмісту ($q = 0,5$ мас.ч.) забезпечує максимальне переведення полімеру у стан зовнішніх поверхневих шарів, а це поліпшує когезійні властивості КМ і, відповідно, показники теплостійкості. Вважали, що даний вміст наповнювача у КМ є критичним, оскільки збільшення кількості часток призводить до погіршення теплостійкості композитів.

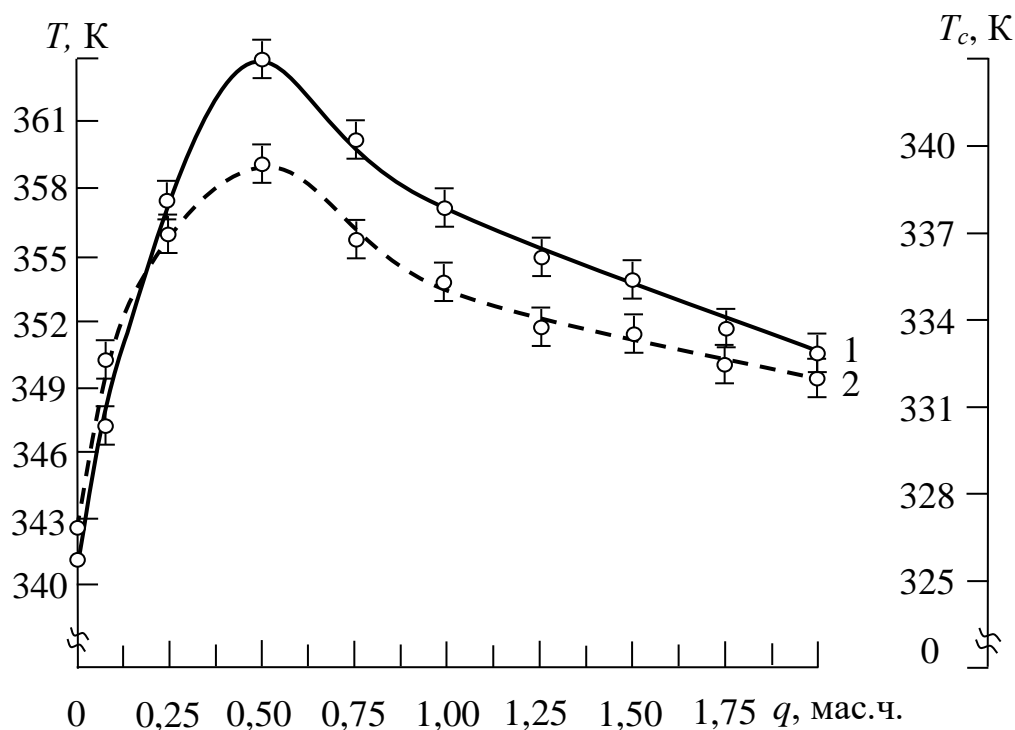


Рис. 4.7. Залежність теплофізичних властивостей епоксидних КМ від вмісту мікродисперсного наповнювача СЗКШ: 1 – теплостійкість (T); 2 – температура склування (T_c).

Аналогічно до попередніх випробувань у роботі аналізували динаміку температури склування КМ залежно від вмісту синтезованої залізо-карбідної шихти. Показано (рис. 4.7, крива 2), що температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення у епоксидний зв'язувач часток СЗКШ

за незначного вмісту забезпечує монотонне зростання T_c , причому максимум ($T_c = 338$ К) на кривій залежності « $T_c - q$ » спостерігали за вмісту наповнювача у КМ у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Надалі збільшення вмісту часток до $q = 2,0$ мас.ч. призводить до монотонного зменшення температури склування. Отже, як і при дослідженні динаміки теплостійкості від кількості наповнювача, встановлено критичний вміст часток ($q = 0,5$ мас.ч.) у КМ, коли температура склування є максимальною. Отримані результати випробувань теплостійкості і температури склування КМ залежно від вмісту часток СЗКШ корелюють, що свідчить про достовірність проведених експериментів.

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів. Визначали ТКЛР матеріалів за різного вмісту СЗКШ нижче і вище температури склування. Попередньо встановлено, що ТКЛР обробленої ультразвуком епоксидної матриці у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.8, табл. 4.2). При аналізі дилатометричних кривих встановлено, що ведення часток СЗКШ забезпечує зменшення ТКЛР КМ до $(\alpha = 2,3 \dots 2,7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При цьому мінімальними значеннями ТКЛР ($\alpha = (2,27 \dots 2,39) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) за даного температурного діапазону характеризуються композити, що містять частки наповнювача у кількості $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

У температурному діапазоні досліджень $\Delta T = 303 \dots 373$ К спостерігали наступне. Найменшими значеннями ТКЛР ($\alpha = 2,45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризується КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,2$ мас.ч. Введення наповнювача у зв'язує за вмісту $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. сприяє зменшенню ТКЛР від $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha = 2,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналогічні результати дослідження спостерігали для матеріалів у області температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К. Встановлено (табл. 4.2), що серед усього спектру досліджуваних матеріалів найнижчими показниками ТКЛР відрізняється композит, наповнений частками СЗКШ у кількості $q = 0,2$ мас.ч. Виконання такого КМ забезпечує зменшення ТКЛР порівняно з

епоксидною матрицею від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha = 4,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Для КМ, наповнених порошком СЗКШ у кількості $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч., спостерігали дещо вищі значення ТКЛР – $\alpha = 4,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

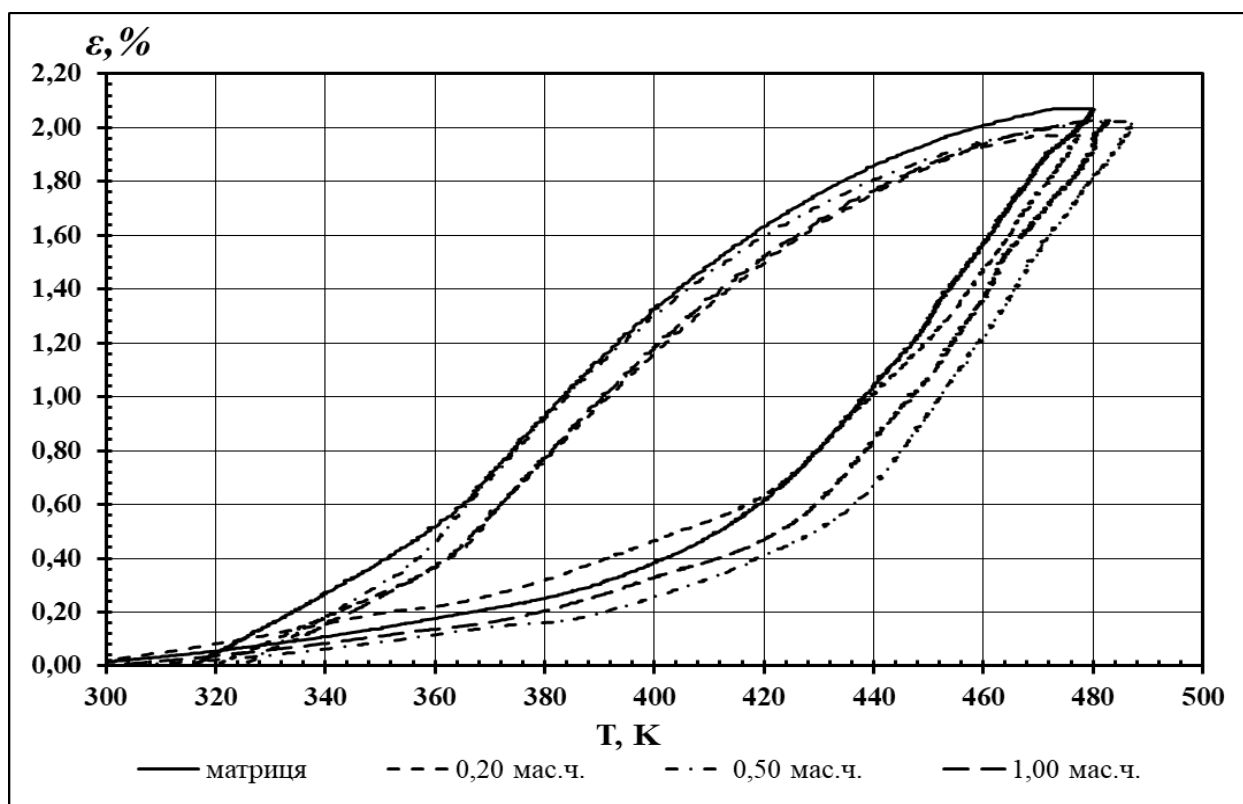


Рис. 4.8. Дилатометричні криві КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача СЗКШ: а) $q = 0,05$ мас.ч.; б) $q = 0,50$ мас.ч.; в) $q = 2,00$ мас.ч.

Таблиця 4.2

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст наповнювача СЗКШ, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T, \text{ K}$			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
2	0,2	2,27	2,45	4,00	9,53
3	0,5	2,39	2,84	4,60	9,73
4	1,0	2,69	2,83	4,61	10,05

Додатково аналізували параметри розширення зразків у області температур, які вищі за температуру склування – при $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Встановлено (табл. 4.2), що показники полімерної матриці і розроблених композитів практично не відрізняються, а значення ТКЛР знаходяться у межах $\alpha = (9,5 \dots 10,9) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Зазначимо, що це досить великі значення ТКЛР для полімерних матеріалів, тому їх використання за даного температурного діапазону не є доцільним.

На наступному етапі проведено дослідження ІЧ-спектрів модифікованої матриці та КМ за оптимального вмісту наповнювача (0,5 мас.ч.). На рис. 4.8, а, б наведено відповідні спектри. Наявні на спектрі матриці $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ та $918,12 \text{ cm}^{-1}$ смуги поглинання характерні для валентних коливань епоксидного кільця. Слід зазначити, що смуга поглинання при $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ також може характеризувати валентні коливання $-\text{CH}_2$. Смуга поглинання при $918,12 \text{ cm}^{-1}$ відсутня на спектрі композиту, а смуга поглинання $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ зміщується до смуги $2870,08 \text{ cm}^{-1}$, як зазначено в табл. 4.3. Встановлено зміщення вторинних гідроксильних груп від смуги поглинання $1049,28 \text{ cm}^{-1}$ до $1037,70 \text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про взаємодію епоксидних груп зв'язувача з активними групами наповнювача.

Інтенсивні симетричні та асиметричні валентні коливання $-\text{CH}_2$ спостерігали при $2966,52 \text{ cm}^{-1}$ та $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. Водночас, відповідні деформаційні моди виглядають як менш інтенсивне поглинання при $1454,33 \text{ cm}^{-1}$. Вірогідно, що групи CH_2 утворюють частину основної сітки полімеру, а карбонільна група є частиною складноефірного зв'язку, яка з'єднує активні центри наповнювача з основним ланцюгом макромолекули. Додатково на спектрі КМ відсутні смуги поглинання при $1126,43 \text{ cm}^{-1}$, $2542,18 \text{ cm}^{-1}$ та $3417,86 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням C-O-H , $-\text{OH}$ -валентним коливанням та $-\text{CH}$ -валентним коливанням відповідно. Головна відмінність між спектрами спостерігається в ділянці смуг поглинання, які відповідають C-H коливанням розтягу ($3100 \dots 2700 \text{ cm}^{-1}$). Встановлено зниження інтенсивності смуг поглинання при $810,10 \text{ cm}^{-1}$ та $840,96 \text{ cm}^{-1}$ на

спектрі КМ за вмісту 0,5 мас.ч. наповнювача з подальшим утворенням широкої смуги поглинання при $829,39\text{ см}^{-1}$.

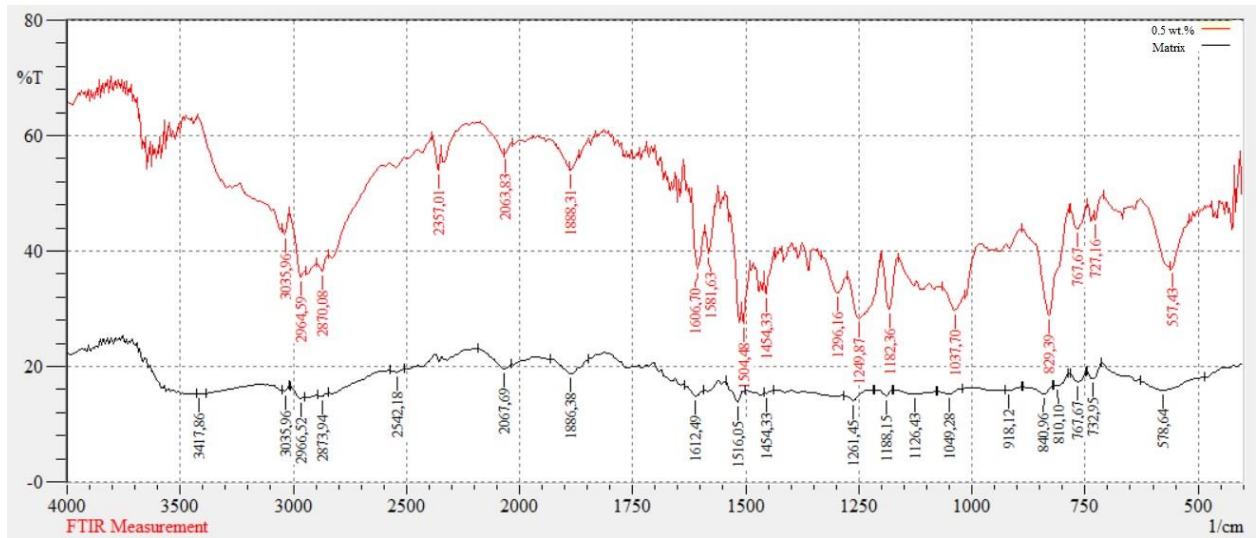


Рис. 4.8. ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів

З метою підтвердження наведених вище положень і експериментальних результатів дослідження теплофізичних властивостей у роботі додатково аналізували фрактограми зламу КМ. Встановлено (рис. 4.9, а, б), що на поверхні зламу епоксидних полімерних зразків, які містять наповнювач у кількості $q = 0,2$ мас.ч., присутні ділянки у формі пелюсток, без дрібних тріщин, які розділені великими лініями сколювання. Дані ділянки мають гладку поверхню, що вказує на рівномірність фронту поширення тріщин в структурі полімерної сітки. Це пов'язано із формуванням у полімері надмолекулярних утворень, структура яких характеризується незначною кількістю хімічних зв'язків і відповідно легко руйнується під впливом зовнішнього як механічного, так і теплового навантаження. Зміна напрямку переміщення тріщини потребує додаткової енергії. На поверхні зламу зразків, які містять наповнювач у кількості $q = 0,5$ мас.ч., відмічено ділянки з вираженим глибоким рельєфом (рис. 4.9, в, г). Наявність дефектів свідчить про формування неоднорідної структури на визначених ділянках, що свідчить про інтенсифікацію процесів структуроутворення таких композитів.

Спектральні характеристики КМ

Характеристики смуги	Матриця		КМ за вмісту 0,5 мас.ч. наповнювача		
	Група	ν , cm^{-1}	T , %	ν , cm^{-1}	T , %
–С–Н– коливання в бензольному кільці		578,64	15,918	557,43	36,92
маятникові -СН- коливання, -NH- коливання, -NH ₂ коливання первинної аміногрупи		732,95	17,88	727,16	45,44
маятникові -СН- коливання, -NH- коливання, -NH ₂ коливання первинної аміногрупи		767,67	17,32	767,67	43,81
Коливання паразаміщеного ароматичного кільця бензолу		810,10	16,63	–	–
		–	–	829,39	28,84
		840,96	15,18	–	–
деформаційні коливання С-О-Н		1126,43	15,17	–	–
валентні коливання -С-С-, -С-N-, -С-О- груп		1188,15	14,94	1182,36	29,83
симетричні та асиметричні валентні коливання –СН ₂		1454,33	15,26	1454,33	32,58
Коливання бензольного кільця, С=C валентні коливання ароматичних кільцевих груп		1516,05	13,83	1504,48	27,38
С=О валентні коливання		–	–	1581,63	39,58
С=О валентні коливання		1612,49	14,77	1606,70	36,98
коливання потрійних С≡С, С≡N-груп		2067,69	19,53	2063,83	56,76
–СН валентні коливання, симетричні та асиметричні валентні коливання –СН ₂		2966,52	14,42	2964,59	35,38
Коливання метиленових та метилових груп оксиранового циклу, валентні коливання –СН груп ароматичних циклів		3035,96	15,75	3035,96	42,97
–ОН– валентні коливання, –СН– валентні коливання		3417,86	15,17	–	–

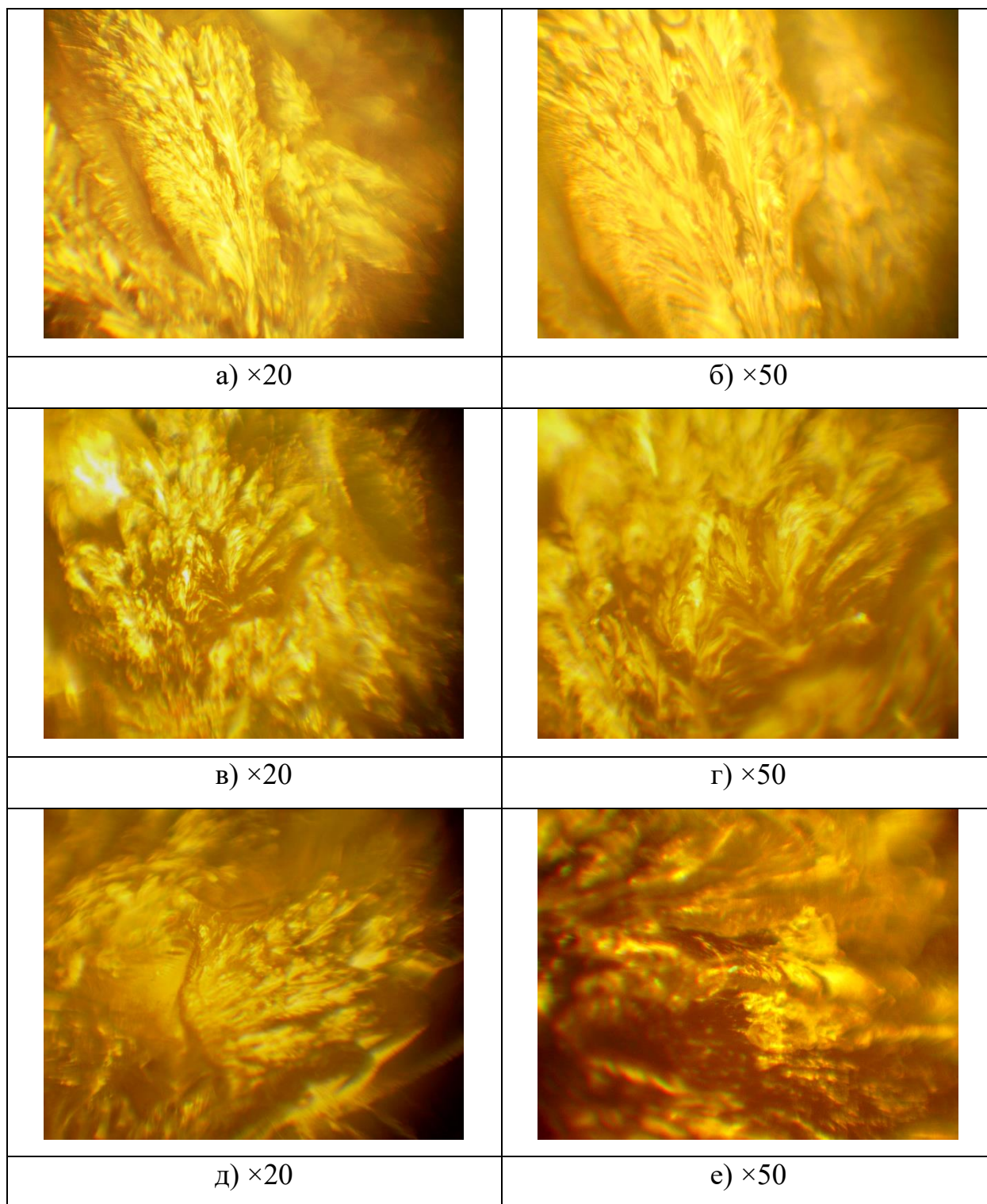


Рис. 4.9. Фрактограми зламу КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача СЗКШ, q , мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20:
а, б) 0,2; в, г) 0,5; д, е) 1,0.

Поява ділянок з неоднорідною структурою зумовлена активацією процесів міжфазової взаємодії у присутності часток наповнювача, що передбачає посилення впливу ендотермічних процесів у результаті формування хімічних зв'язків при зшиванні матеріалів. Наявність дрібних розгалужених ліній сколювання вказує на інтенсивне зшивання на межі поділу фаз «полімер – наповнювач».

Ділянки на фрактограмах зламу з чітко вираженою неоднорідною структурою спостерігали на поверхні зламу зразків, які містять наповнювач у кількості $q = 1,0$ мас.ч. (рис. 4.9, д, е). Наявність ступінчастих великих ліній сколювання та габаритних ділянок на поверхні зумовлена формуванням мікрообластей, які обумовлені агрегацією та недостатнім змочування часток наповнювача. Це вказує на локалізацію напруженого стану, що сприяє одночасній появі та поширенню тріщин у структурі під час дії механічного та теплового навантаження.

4.3. Властивості епоксидних композитів, наповнених фітиновою кислотою

Як було зазначено у попередніх параграфах даної роботи, важливим для покращення властивостей матеріалів, призначених для підвищення надійності і ремонту засобів транспорту, є використання хімічно-активних до міжфазової взаємодії дисперсних наповнювачів. У цьому плані цікавим є застосування як модифікуючої добавки дисперсних часток фітинової кислоти. Фітинова кислота є органічним екологічно чистим продуктом, активним до фізико-хімічної взаємодії з органічними і синтетичними речовинами, що, на наш погляд, поліпшить механічні і теплофізичні властивості захисних покриттів. Вважали, що завдяки активності поверхні часток і їх незначній дисперсності ($d = 8...10$ мкм) доцільно вводити у епоксидний олігомер добавку за гомеопатичного вмісту (у кількості 0,25...1,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Експериментально встановлено (рис. 4.10, а), що для вихідної епоксидної матриці адгезійна міцність становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Введення часток фітинової кислоти (ФК) у кількості $q = 0,25$ мас.ч. забезпечує підвищення адгезійної міцності при відриві до $\sigma_a = 31,5$ МПа. Надалі збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. призводить до зменшення показників адгезійної міцності КМ до $\sigma_a = 28,8 \dots 30,8$ МПа. Вважали, що це зумовлено наступним. Конформація фітинової кислоти стерично стабільна і має одну осьову і п'ять екваторіальних груп. При взаємодії під час структуроутворення КМ може відбуватися зміна конформації, в результаті чого утворюються п'ять осьових груп і одна екваторіальна. Подібне перетворення відбувається з функціональними групами при атомах фосфору, оскільки ці групи утворюють «хелатуючу клітку», стабілізовану катіонами. Саме стабілізація катіонами сприяє кристалізації фітинової кислоти в міо-конформації. Це забезпечує активну міжфазову взаємодію груп ФК і гідроксильними групами епоксидної смоли, що приводить до підвищення ступеня зшивання матриці і підвищення показників її адгезійної міцності.

Додатково досліджували фізико-механічні властивості модифікованих епоксидних композитів. Показано (рис. 4.10, б), що руйнівні напруження для епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення часток наповнювача за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. приводить до суттєвого збільшення показників даної характеристики, адже руйнівні напруження зростають у 1,7 разів (від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,3$ МПа). Надалі збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. зумовлює незначне погіршення когезійної міцності матеріалів, позаяк руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 76,4 \dots 80,3$ МПа. Крім того, за результатами дослідження модуля пружності розроблених матеріалів встановлено наступне. Введення добавки практично не впливає на показники даної характеристики матеріалів, оскільки модуль пружності епоксидних матеріалів залишається на рівні показника епоксидної матриці, який становить $E = 2,8$ МПа (рис. 4.10, в).

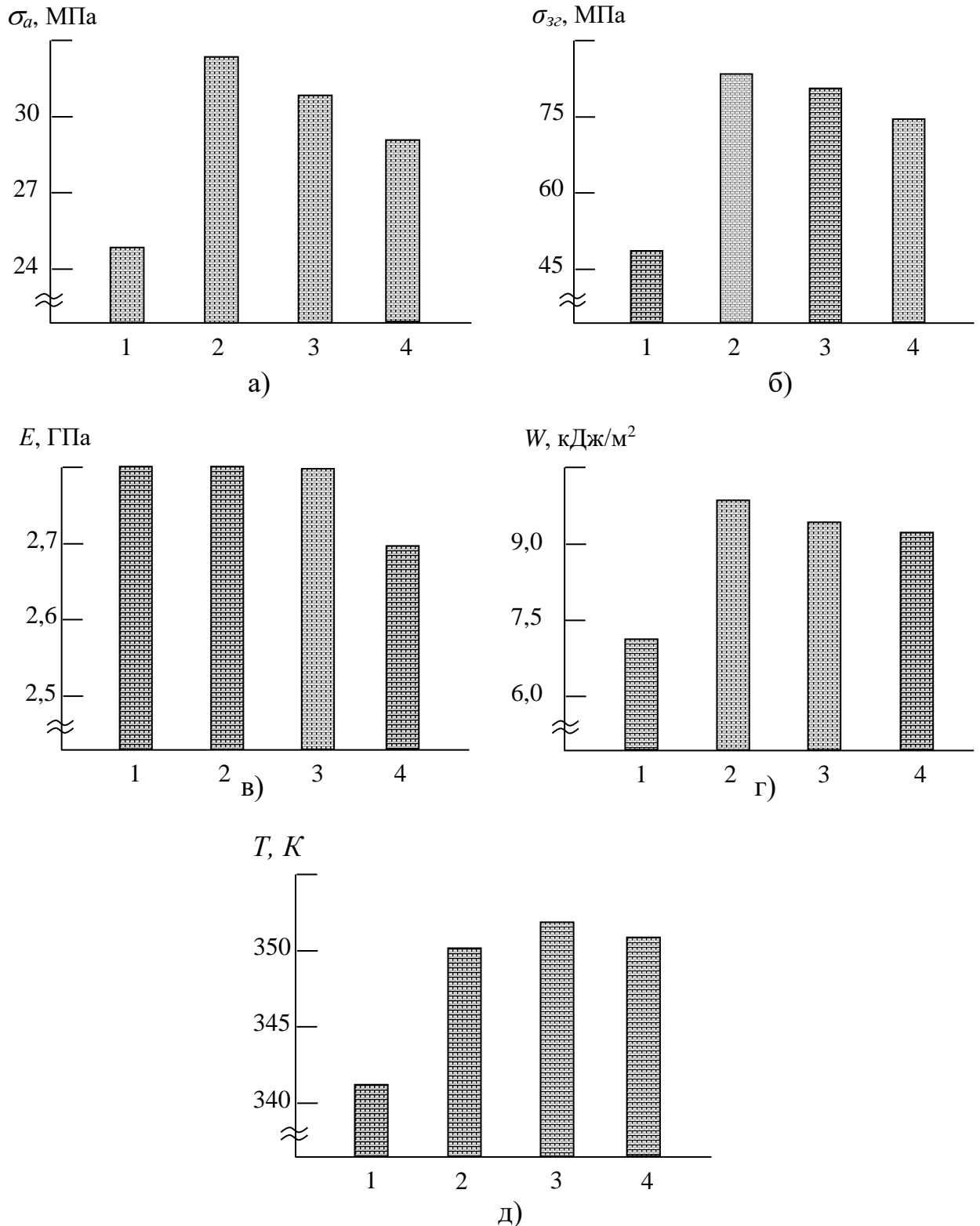


Рис. 4.10. Фізико-механічні властивості і теплостійкість модифікованих КМ залежно від вмісту фітинової кислоти: 1 – епоксидна матриця (контрольний зразок); 2 – 0,25 мас.ч.; 3 – 0,50 мас.ч.; 4 – 1,00 мас.ч.

а) адгезійна міцність при відриві, σ_a , МПа; б) руйнівні напруження при згинанні, σ_{3z} , МПа; в) модуль пружності при згинанні, E , ГПа; г) ударна в'язкість, W , кДж/м²; д) теплостійкість, T , К.

Перспективним з точки зору впровадження розроблених матеріалів у транспортній галузі є їх поліпшені показники міцності при ударі. Тому вважали за необхідне проведення досліджень ударної в'язкості епоксидних композитів з вибраним наповнювачем. Експериментально встановлено (рис. 4.10, г), що для епоксидної матриці ударна в'язкість становить $W = 7,4$ кДж/м². Введення активних часток наповнювача за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. забезпечує збільшення міцності композиту при ударі у 1,5 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² для вихідної матриці до $W = 10,9$ кДж/м²). Несуттєве зменшення ударної в'язкості КМ виявлено за збільшення вмісту добавки. Зокрема, при введенні у епоксидний олігомер часток ФК у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. формуються матеріали, які відзначаються наступними показниками ударної в'язкості – $W = 10,3 \dots 10,5$ кДж/м².

Епоксидні покриття чи об'єкти можуть застосовувати для відновлення деталей, які експлуатують за підвищених температур, тому важливим і актуальним є дослідження їх теплофізичних властивостей, зокрема теплостійкості. Виходячи з цього, на завершальному етапі аналізували показники теплостійкості (за Мартенсом) КМ залежно від кількості фітинової кислоти. Встановлено (рис. 4.10, д), що теплостійкість епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення часток наповнювача, незалежно від вмісту забезпечує підвищення теплостійкості матеріалів до $T = 350 \dots 352$ К. Можна констатувати, що фітинову кислоту можна використовувати за незначного вмісту у епоксидних композитах для поліпшення не лише фізико-механічних, але й теплофізичних властивостей матеріалів.

4.4. Розробка математичної моделі для оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів з метою відновлення засобів транспорту

Для оптимізації вмісту інгредієнтів при формуванні захисного покриття досліджено ударну в'язкість як одну із основних властивостей композитів з різним вмістом модифікатора і мікродисперсного наповнювача. Зазначимо, що

як модифікатор застосовано фталімід, а як мікродисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано синтезовану залізо-карбідну шихту (СЗКШ) наступного складу: Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe₃C (5 %). Для стандартизації, а також для спрощення розрахунків кожен компонент кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Фталімід	x_1	0,25	0,20	0,05	0,25	0,45
СЗКШ	x_2	0,50	0,30	0,20	0,50	0,80

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали тричі ($p = 3$) з метою виключення системних помилок (табл. 4.5). Для того, щоб матриця планування була ортогональною [129], вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

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

Розширена матриця планування повного факторного експерименту та його результати наведено у табл. 4.6.

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

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.2)$$

Коефіцієнти регресії визначали за формулою:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_{iu}^2}; \quad (4.3)$$

Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.5

Схема планування експерименту

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

У результаті при аналізі ударної в'язкості отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 15,80 - 0,12x_1 - 0,60x_2 - 1,45x_1^2 - 0,10x_2^2 - 0,18x_1x_2.$$

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

Таблиця 4.6

Результати дослідження ударної в'язкості КМ

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Ударна в'язкість, W , кДж/м ²
	x_1	x_2	y
1	0,05	0,20	14,8
2	0,45	0,20	14,9
3	0,05	0,80	14,0
4	0,45	0,80	13,4
5	0,25	0,50	15,9
6	0,45	0,50	14,2
7	0,05	0,50	14,4
8	0,25	0,80	15,0
9	0,25	0,20	16,3

Таблиця 4.7

Коефіцієнти рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
15,80	-0,12	-0,60	-1,45	-0,10	-0,18

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

де: S_{ui}^2 – дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів для $m = 3$;

m – кількість паралельних дослідів;

$S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій у рядках плану;

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

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

де: y_{im} - значення, отримане з кожного паралельного досліджу;

\bar{y}_i - середнє значення величини y , отримане при паралельних досліджах.

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

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

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

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

Значення дисперсій наведено у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

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

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_1$	0,02
2	S_{u2}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_2$	0,02
3	S_{u3}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	S_{u4}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_4$	0,02
5	S_{u5}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_5$	0,02
6	S_{u6}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	S_{u7}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_7$	0,06
8	S_{u8}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_8$	0,06
9	S_{u9}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_9$	0,06

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,15$$

$$\sigma^2 \{y\} = S_0^2 = 0,017.$$

Тоді розрахункове значення критерію Кохрена при 5 %-му рівні значущості:

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

$$G_{розр} = \frac{0,03}{0,15} = 0,2.$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [130] для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u_{max}}^2 = 0,03$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,2$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$.

Тобто, виконується умова:

$$G_{розр} = 0,2 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.9).

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 4.10) за формулою:

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

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [131, 132]. При цьому визначали табличний (t_m) і розрахунковий критерій (t_p) критерії Стьюдента (табл. 4.10).

Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості матеріалів

№ дослідду	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²			Середнє значення, W , кДж/м ²
	1	2	3	
1	14,8	14,9	14,7	14,8
2	14,9	14,8	15,0	14,9
3	14,1	13,9	14,0	14,0
4	13,5	13,3	13,4	13,4
5	15,8	15,9	16,0	15,9
6	14,1	14,3	14,2	14,2
7	14,6	14,3	14,3	14,4
8	15,2	14,9	14,9	15,0
9	16,2	16,5	16,2	16,3

Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стьюдента, яке становить $t_T = 2,1$.

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

Причому:

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

Розрахункові значення критерію Стьюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{12p}, t_{11p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти рівняння регресії $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}$ є значущими. Розрахункове значення t_{22p} є меншим від t_T , тому коефіцієнт b_{22} не є значущим. У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 15,80 - 0,12x_1 - 0,60x_2 - 1,45x_1^2 - 0,18x_1x_2$$

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

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,002	t_{0p}	355,84
2	$S_{b_1}^2$	0,003	t_{1p}	2,21
3	$S_{b_2}^2$	0,003	t_{2p}	11,38
4	$S_{b_{11}}^2$	0,008	t_{11p}	15,88
5	$S_{b_{22}}^2$	0,008	t_{22p}	1,10
6	$S_{b_{12}}^2$	0,004	t_{12p}	2,70

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [132]:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{a0}; f_y)} \quad (4.11)$$

де $S_{u \max}^2 = 0,03$ – розрахункове значення дисперсії адекватності:

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

$S_y^2 = 0,017$ – дисперсія відтворення;

Тоді: $F_p = 1,8$.

$F_{(0,05; f_{a0}; f_u)}$ – табличне значення критерію Фішера при 5 %-му рівні значущості ($f_1 = N - (k + 1) = 9 - (5 + 1) = 3$, $f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$). Тоді: $F_{(t)} = 3,16$ [131, 132].

Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (4.11). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

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

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

де: q_i - значення i -го фактора експерименту, q_{i0} - значення нульового рівня, Δq_i - інтервал варіювання [132].

Підставивши дані значення згідно формули (4.13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$W = 14,25 + 19,00q_1 - 1,27q_2 - 36,25q_1^2 - 2,92q_1q_2$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак, з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (ударна в'язкість) від будь-якого фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.11-4.13.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ) на показники ударної в'язкості є вищим порівняно з модифікатором (згідно з картою Парето).

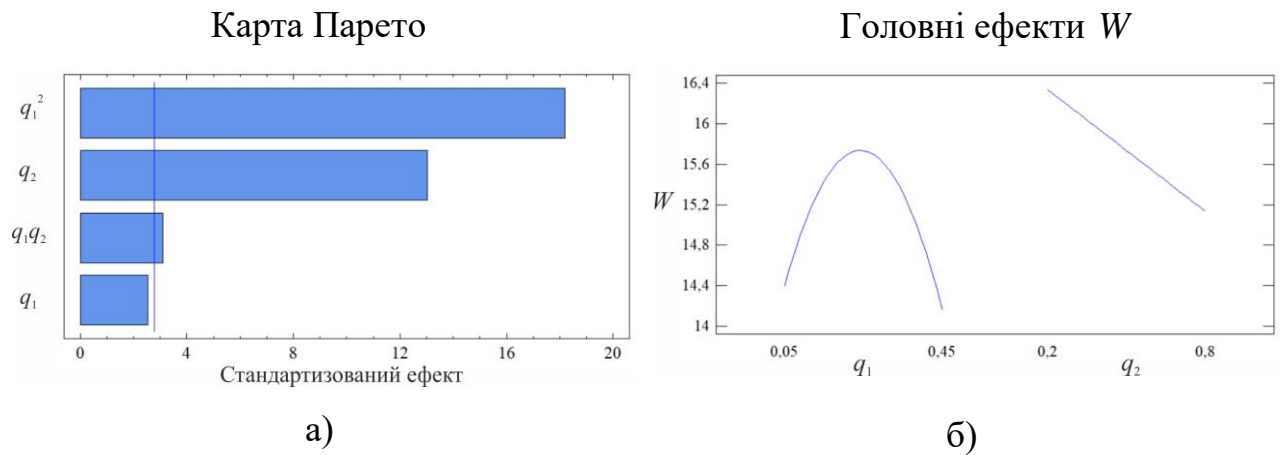
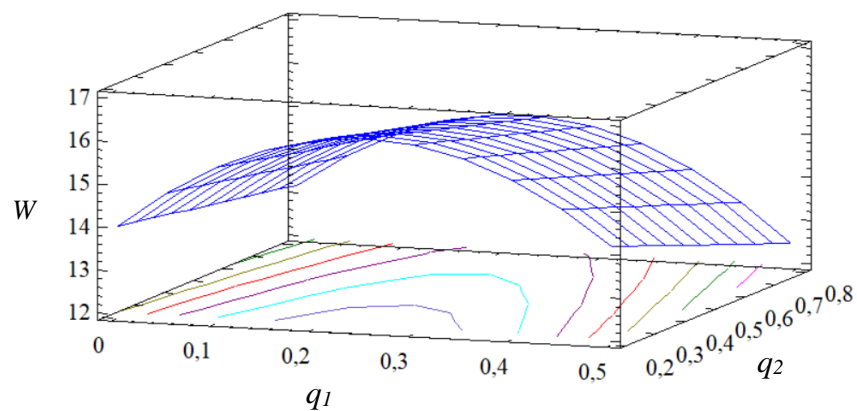
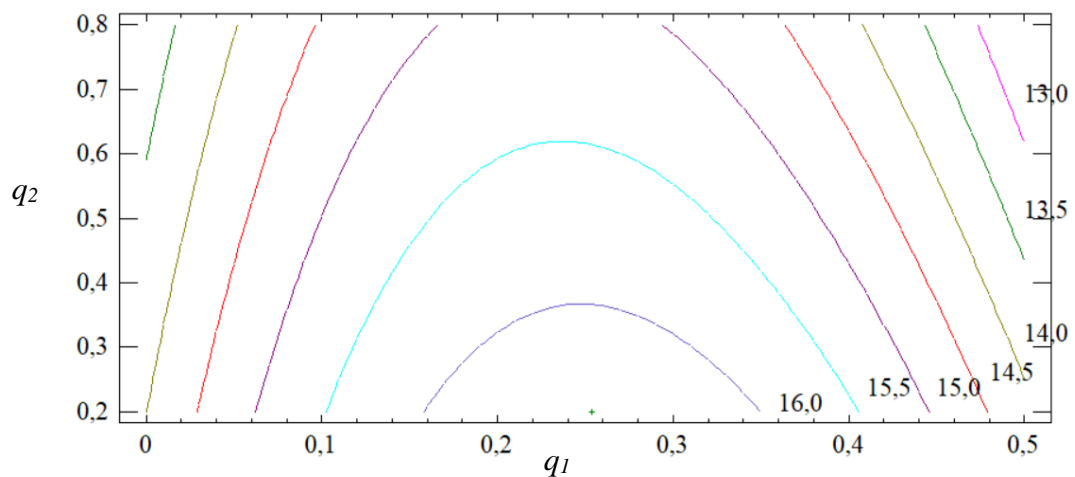
Рис. 4.11. Карта Парето (а) і головні ефекти W (б)Рис. 4.12. Розрахункова поверхня відгуку $W = f(q_1, q_2)$ 

Рис. 4.13. Контури розрахункової поверхні відгуку

Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники ударної в'язкості має розроблений епоксидний композит за наступного вмісту добавок: фталімід – 0,25 мас.ч., СЗКШ – 0,20...0,50 мас.ч. ($W = 15,9...16,3$ кДж/м²).

4.5. Корозійна стійкість розроблених матеріалів у агресивних середовищах

Для протикорозійного захисту засобів водного транспорту досліджували антикорозійні властивості розроблених і відомих полімерних КМ на основі модифікованого епоксидного зв'язувача з дисперсними наповнювачами, вміст яких встановили попередньо (розділ 3, розділ 4).

Зазначимо, що епоксидний зв'язувач формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер (ЕД-20) : твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) – 100 : 10. Випробовували чотири склади антикорозійних композитів і покриттів на їх основі:

- КМ 1 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв'язувач : модифікатор фталімід : мікродисперсний наповнювач у вигляді синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ) наступного складу: Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe₃C (5 %) ($d = 15...20$ мкм) : мікродисперсний наповнювач у вигляді фітинової кислоти ($d = 8...10$ мкм) – 100 : 0,25 : 0,20 : 0,25);

- КМ 2 (композит формували за наступного співвідношення компонентів – зв'язувач : модифікатор фталімід : мікродисперсний наповнювач у вигляді синтезованої залізо-карбідної шихти (СЗКШ) наступного складу: Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe₃C (5 %) ($d = 15...20$ мкм) : мікродисперсний наповнювач у вигляді фітинової кислоти ($d = 8...10$ мкм) – 100 : 0,25 : 0,50 : 0,25);

- КМ 3 – відоме корозійностійке епоксидне покриття для захисту технологічного устаткування суден [133];

- КМ 4 – відоме корозійностійке епоксидне покриття для захисту бортів і надбудов суден [134].

Корозійні дослідження зразків проводили у два етапи. На першому етапі корозійну тривкість захисних покриттів досліджували імпедансним методом, в результаті чого аналізували зміну опору і ємності зразків у часі під впливом середовища морської води. Для вимірювання питомого опору і ємності захисних покриттів використовували прилад RCL-метр типу E7-22.

Експериментально встановлено (рис. 4.14), що після 30 діб витримки покриттів в умовах впливу агресивного середовища найвищими показником питомого опору ($\rho = 23,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) відзначається матеріал КМ 1. Аналогічно паралельно досліджували ємність розроблених і відомих матеріалів. Доведено (рис. 4.15), що за однакових умов випробувань найменшими ($C = 32 \times 10^2 \text{ пФ}/\text{см}^2$) показниками електричної ємності характеризується зразок на основі матеріалу КМ 1, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Найкращі показники корозійної стійкості даного матеріалу можна пояснити в першу чергу оптимальним поєднанням інгредієнтів у епоксидній матриці. Зокрема, введення у полімер за гомеопатичного вмісту модифікатора, активної до міжфазової взаємодії синтезованої залізо-карбідної шихти, а також антиоксиданта, корозійностійкого і екологічно чистого порошку фітинової кислоти забезпечує максимальне підвищення ступеня гелеутворення епоксидної матриці. Такий матеріал є бар'єром до проникнення агресивного середовища, що підтверджено вище результатами експериментальних досліджень.

Дещо гірші результати отримали при дослідженні матеріалу КМ 2. Для такого композиту після випробувань у морській воді отримали наступні значення опору та ємності: $\rho = 23,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $C = 32 \times 10^2 \text{ пФ}/\text{см}^2$. На наш погляд, це зумовлено дещо надмірною кількістю мікродисперсного наповнювача фітинової кислоти у матеріалі, що призводить до формування напруженого стану у структурі композиту. Відповідно, це погіршує когезійні властивості матеріалу у часі, що й позначається на його антикорозійних характеристиках.

Для порівняння за аналогічних умов досліджували корозійні характеристики відомих і широко впроваджених на сьогодні матеріалів [133, 134] на епоксидній основі, які використовують на сьогодні для захисту проти корозії засобів транспорту. Показано (рис. 4.14, рис. 4.15), що для таких матеріалів (КМ 3, КМ 4) отримано наступні характеристики корозійної стійкості: $\rho = 14,5 \dots 16,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $C = (43 \dots 49) \times 10^2 \text{ пФ}/\text{см}^2$.

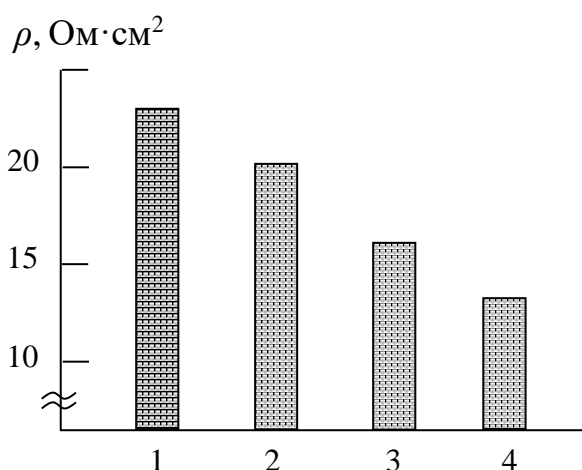


Рис. 4.14. Значення питомого опору захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивному середовищі морської води: 1 – КМ 1; 2 – КМ 2; 3 – КМ 3; 4 – КМ 4.

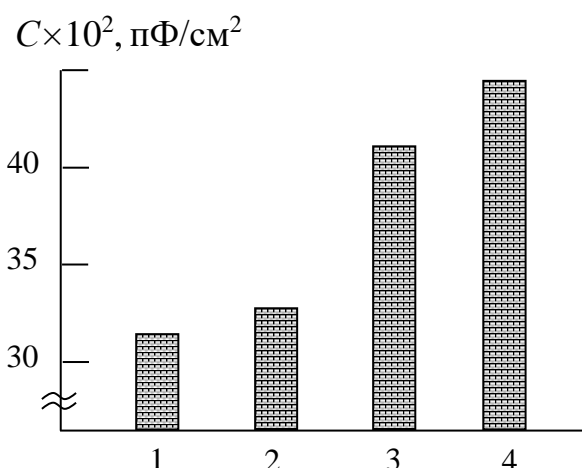


Рис. 4.15. Значення ємності захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивному середовищі морської води: 1 – КМ 1; 2 – КМ 2; 3 – КМ 3; 4 – КМ 4.

Можна констатувати, що у роботі розроблено матеріал (КМ 1) на основі модифікованої епоксидної матриці, наповненої активними дисперсними частками за оптимального вмісту, який у 1,4...1,6 разів (за показниками питомого опору) і у 1,3...1,5 разів (за показниками електричної ємності) має кращі антикорозійні властивості порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого матеріалу для

підвищення антикорозійних характеристик деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та теплового поля.

Корозійну тривкість захисних покриттів додатково визначали шляхом занурення зразків у наступні агресивні середовища: нафта, бензин, морська вода, річкова вода. Зразки з розміром $60 \times 10 \times 10$ мм витримували у агресивних середовищах впродовж часу $t = 720$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К.

Результати дослідження показують високі експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів. Зокрема, встановлено (табл. 4.10), що найвищою корозійною стійкістю (під якою у даному випадку розуміли зміну маси зразків після їх витримки у агресивних середовищах) відзначається матеріал КМ 1. Для нього зміна маси після витримки у середовищах становить $1,6 \dots 1,8$ %. При цьому зазначимо, що для зразка з КМ 2 втрата маси у вибраних середовищах є несуттєво, але дещо вищою і становить $1,7 \dots 2,0$ %. Отримані результати дослідження добре узгоджуються з наведеними вище результатами випробувань даних матеріалів щодо опору і ємності, що свідчить про їх достовірність.

Таблиця 4.10

Корозійна стійкість КМ після витримки у агресивних середовищах впродовж часу $t = 720$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К

Агресивне середовище	Зміна маси зразків, %			
	КМ 1	КМ 2	КМ 3	КМ 4
Нафта	1,6	1,7	2,3	2,5
Бензин	1,7	1,7	2,3	2,6
Морська вода	1,7	1,8	2,2	2,8
Річкова вода	1,8	2,0	2,7	2,9

Примітка. КМ 1, КМ 2 – розроблені матеріали;

КМ 3 – композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія) [133];

КМ 4 – композит Intershield 300 (International, Великобританія) [134].

При порівнянні результатів дослідження зміни маси розроблених і відомих матеріалів у агресивних середовищах можна констатувати наступне. Набухання у середовищах нафти, бензину, морської і річкової води зразків з розробленого матеріалу КМ 1 становить 1,6...1,8 %, що є меншим у 1,4...1,6 разів порівняно з відомими і широко поширеними покриттями у світовому флоті. При цьому найагресивнішим з усього спектру досліджуваних середовищ є річкова вода. На наш погляд, це зумовлено наявністю достатньої кількості забруднень механічного, хімічного і біологічного характеру, що у комплексі суттєво впливає на старіння та динаміку руйнування усіх без виключення досліджуваних у даній роботі матеріалів.

4.6. Склад, технологія формування антикорозійного покриття і його впровадження у водному транспорті

У результаті проведених у даній роботі досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних, антикорозійних властивостей і структури розроблено епоксикомпозитний матеріал і захисне покриття на його основі для ремонту та захисту поверхонь засобів водного транспорту. Впровадження розроблених матеріалів заплановано на суховантажних судах, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ «річка – море».

Антикорозійний полімеркомпозитний матеріал (АПМ). Основне призначення – поліпшення антикорозійних властивостей засобів морського та річкового транспорту. АПМ – матеріал на основі епоксидної матриці, модифікатора та двокомпонентного мікродисперсного наповнювача. Розроблений матеріал відзначається поліпшеними адгезійними властивостями та незначними залишковими напруженнями. Розроблений матеріал має високі показники фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної стійкості, а термін його експлуатації – 5...7 років.

Технологія формування епоксидних композитів полягає у наступному. На початковому етапі необхідно підігрівати епоксидну смолу до температури $T = 353 \pm 2$ К, витримувати її у тепловому полі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв.

Далі гідродинамічно суміщають смолу з модифікатором і мікродисперсним наповнювачем впродовж $\tau = 10 \pm 0,1$ хв, після чого проводять ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв. Після охолодження суміші до кімнатної температури ($\tau = 60 \pm 5$ хв) вводять твердник і перемішують композицію впродовж $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Температурно-часові параметри процесу термообробки показано на рис. 4.16.

Нанесення захисного розробленого захисного покриття на основі ПКМ 1 на суднові конструкції виконують методом пневматичного розпилення адгезиву з товщиною 0,1...0,3 мм, що дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність, фізико-механічні властивості і корозійну тривкість захисних покриттів.

Зазначимо, що якість підготовки захисної поверхні значною мірою визначає надійність і довговічність захисного покриття. Підготовка поверхні полягає в обезжирюванні та видаленні різних забруднень, окалини, іржі методом піскоструминної обробки.

До епоксидної смоли додають наповнювачі у відповідних співвідношеннях та проводять їх гідродинамічне суміщення. Після гідродинамічного змішування компонентів вводять твердник безпосередньо перед нанесенням композиції на поверхню деталі.

Покриття з АПМ містить наступні компоненти, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор фталімід	0,2...0,4
- наповнювачі:	
- синтезована залізо-карбідна шихта (Fe (70 %) + TiC (25 %) + Fe ₃ C (5 %)) ($d = 15...20$ мкм)	0,1...0,3
- фітинова кислота (8...10 мкм)	0,2...0,4

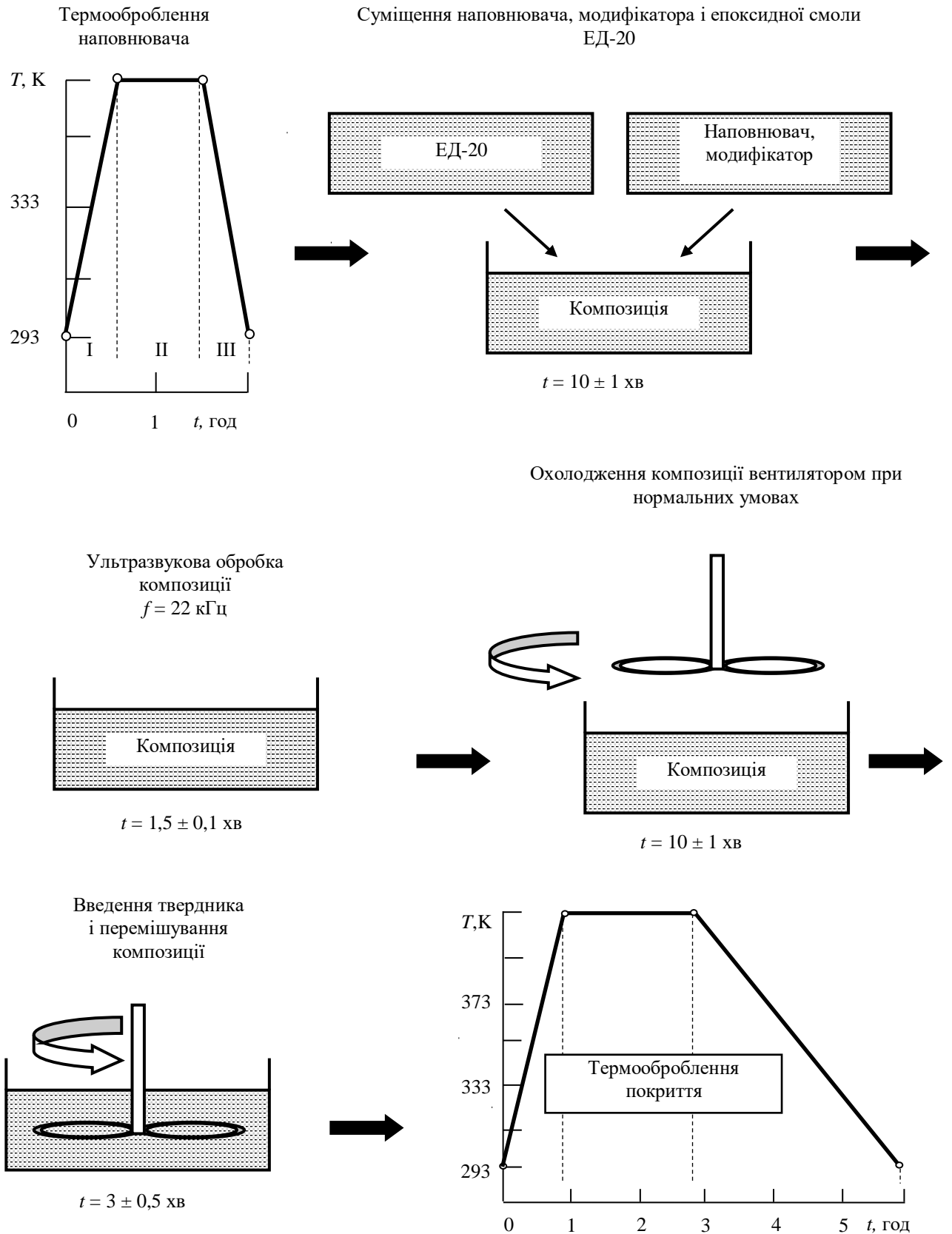


Рис. 4.16. Технологічна схема формування захисних покриттів

Результати порівняльних випробувань фізико-механічних, теплофізичних властивостей, корозійної стійкості розробленого і відомих матеріалів та захисних покриттів на їх основі свідчать про високі експлуатаційні характеристики та доцільність використання нових композитів для попередження корозії засобів водного транспорту (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Порівняльні показники властивостей розробленого і відомих композитів

Показник	АПМ	КМ 1	КМ 2
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	47,7	33,2	30,0
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	84,9	64,8	58,4
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	14,7	7,4	6,8
Теплостійкість, T , К	364	347	350
Корозійна тривкість (опір покриття впродовж 30 діб витримки у морській воді), ρ , Ом·см ²	23,4	16,8	14,5
Вартість композиту, у.о./кг	5,4	6,8	8,4

Примітка. АПМ – розроблений матеріал;

КМ 1 – епоксидний композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія);

КМ 2 – епоксидний композит Intershield 300 (International, Великобританія).

Розроблені композитні матеріали, покриття і технологію їх формування та нанесення впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що дозволяє відмовитись від використання традиційних і відомих покриттів (додат. А.1). Це в подальшому забезпечує отримання значного економічного ефекту.

4.7 Розрахунки показників ресурсу судна в рейсі

Розрахунок економічних показників ресурсу суховантажу «JOSCO TAIZHOU» на переході порт Річардс Бей (Richards Bay), Південно-Африканська Республіка – порт Вішакхатнам (Visakhapatnam), Індія з вантажем 54482 т вугілля навалом виконується для фактичного завантаження судна відповідно до рейсового завдання та довідкової інформації щодо умов

експлуатації судна. При виконанні розрахунку витрат судна за рейс, останній розглядається як послідовність таких основних етапів: завантаження судна, відхід або відбуксирування від причалу, перехід з порту завантаження до порту вивантаження, підхід до причалу та швартування, вивантаження тощо.

Вихідні дані для розрахунку економічних показників.

Вихідні дані для розрахунку економічних показників роботи судна наведені у табл. 4.12. Використано дані з нормативних документів під час реального рейсу судна.

Таблиця 4.12

Вихідні дані для розрахунку економічних показників

Назва показника	Позначення	Одиниця виміру	Значення показника
1	2	3	4
Загальна кількість вантажу	P	т	54482
Фрахтова ставка за 1 т вантажу	f	\$/т	15,50
Загальний час рейсу	t_p	діб	15,03
Ходовий час у вантажу	t_x	діб	12,80
Час стоянки	$t_{ст}$	діб	2,23
Добові витрати важкого палива із високим вмістом сірки на ходу	$q_{вж}$	т / добу	32
Добові витрати легкого палива із низьким вмістом сірки на ходу (на стоянці) у районах, де це вимагається	$q_{LS} (q^{ct}_{LS})$	т / добу	31 (3,10)
Добові витрати мастила на ходу (на стоянці)	$q_M (q^{ct}_M)$	т / добу	3,20 (0,32)
Ціна 1 т палива із високим вмістом сірки	$Ц_{вж}$	\$	413
Ціна 1 т палива із низьким вмістом сірки	$Ц_{LS}$	\$	616
Ціна 1 т мастила	$Ц_M$	\$	3997
Балансова вартість судна	C	\$	10500000
Мінімально допустимі строки корисного використання судна	ξ	років	5

Чисельність екіпажу	Ч	осіб	22
Добові витрати на харчування одного члену екіпажу	$V_{\text{хар}}^{\text{доб}}$	\$ / добу	12
Навігаційні витрати (вода, буксири, карти, книги, керівництва тощо)	$V_{\text{нав}}$	\$	11772,95
Добові витрати на страхування судна	$V_{\text{стр}}^{\text{доб}}$	\$ / добу	550,50
Збори у портах заходу судна (корабельний, доковий, санітарний, лоцманський, маяковий, каналний)	$V_{\text{порт}}^{\text{завант}}$	\$	22297,75
	$V_{\text{порт}}^{\text{вивантаж}}$		18019,45

Ціна 1 т палива із високим вмістом сірки та ціна 1 т палива із низьким вмістом сірки відповідає реальній вартості палива сортів IFO 180 та MGO для регіону Південної Африки на час рейсу (лютий – березень 2020 року).

Витрати судна розподіляються на постійні і змінні залежно від відношення їх до елементів часу рейсу. До постійних експлуатаційних витрат судна відносяться: витрати на утримання екіпажу, витрати на амортизацію, витрати на ремонт, витрати на постачання, навігаційні витрати, портові збори, витрати з агентування судна, витрати на страхування тощо. Їх наведено у табл. 4.13 і 4.14.

Таблиця 4.13

Розрахунок витрат на заробітну плату екіпажу на місяць

№ з/п	Посада	Чисельність, осіб	Зарплата на місяць, \$	Разом, \$
1	2	3	4	5
1	Капітан	1	8805,11	8805,11
2	Старший помічник	1	5776,60	5776,60
3	Другий помічник	1	3505,22	3505,22
4	Боцман	1	1962,92	1962,92
5	Кок	1	1850,76	1850,76
6	Матрос 1 класу	5	1626,42	8132,11
7	Матрос 2 класу	4	1402,09	5608,35
8	Старший механік	1	7795,61	7795,61
9	Другий механік	1	4879,26	4879,26
10	Моторист	4	1469,39	5877,55
11	Електромеханік	2	5923,38	11846,75
Разом		22	66040,24	

Витрати на утримання екіпажу

Назва показника	Позначення і формули	Значення показника
1	2	3
Витрати на харчування екіпажу за рейс, \$	$V_{\text{хар}}^p = V_{\text{хар}}^{\text{доб}} \times Ч \times t_p$	$12 \times 15,03 \times 22 = 3967,92$
Витрати на зарплату екіпажу за рейс, \$	$V_{\text{зп}}^p = \frac{\sum V_{\text{зп}}^p \times t_p}{30}$	$(66040,24 \times 15,03) / 30 = 33086,16$
Нарахування на зарплату, \$	$V_{\text{н.зп}}^p = 0,22 \times V_{\text{зп}}^p$	$33086,16 \times 0,22 = 7278,95$
Сумарні витрати на утримання екіпажу, \$	$V_{\text{утр.ек}}^p = V_{\text{хар}}^p + V_{\text{зп}}^p + V_{\text{н.зп}}^p$	$3967,92 + 33086,16 + 7278,95 = 44333,03$

До складу витрат на утримання екіпажу відносяться: витрати на зарплату, харчування, а також нарахування на зарплату. Витрати на заробітну плату екіпажу, а також витрати на утримання екіпажу цього судна, розраховані у відповідних таблицях. Величина амортизаційних відрахувань за рейс, \$, для цього судна визначається за відповідною формулою:

$$V_{\text{ам}}^p = \frac{C \times t_p}{\xi \times 365};$$

$$V_{\text{ам}}^p = (10500000 \times 15,03) / (5 \times 365) = 86473,97 \$.$$

Витрати на ремонт за рейс цього судна, які залежать від його призначення, а також від типу і потужності енергетичної установки, складуть 3 % від балансової вартості судна, визначаються далі за відповідною формулою:

$$V_{\text{рем}}^p = \frac{0,03 \times C \times t_p}{365};$$

$$V_{\text{рем}}^p = (0,03 \times 10500000 \times 15,03) / 365 = 12971,10 \$.$$

Слід врахувати, що для даного судна з метою поліпшення антикорозійних властивостей корпусу, палуби, металевих платформ і надбудов використано розроблене у роботі модифіковане епоксидне корозійностійке покриття на основі епоксидного олігомеру та дисперсних наповнювачів. Матеріал має високі показники адгезійних властивостей, що у процесі експлуатації попереджує утворення підплівкової корозії, а термін його експлуатації – 5...7 років. Використання даного матеріалу, порівняно з традиційним, дозволило підвищити корозійну стійкість устаткування у 2 рази. Відповідно витрати на ремонт за рейс цього судна складуть $3/2 = 1,5$ % від балансової вартості судна.

Тоді

$$V_{\text{рем}}^p = (0,015 \times 10500000 \times 15,03) / 365 = 6485,55 \$.$$

Витрати на техпостачання за рейс цього судна, які складають 2 % від балансової вартості судна, визначаються далі за відповідною формулою:

$$V_{\text{постач}}^p = \frac{0,02 \times C \times t_p}{365};$$

$$V_{\text{постач}}^p = (0,02 \times 10500000 \times 15,03) / 365 = 8647,40 \$.$$

До портових зборів за рейс ($V_{\text{порт}}^p$) відносяться корабельні, каналні, причальні, якірні, маякові, санітарні тощо, розраховуються вони за формулою:

$$V_{\text{порт}}^p = V_{\text{порт}}^{\text{завант}} + V_{\text{порт}}^{\text{вивантаж}};$$

$$V_{\text{порт}}^p = 22297,75 + 18019,45 = 40317,20 \$.$$

До витрат з агентування цього судна у рейсі ($V_{\text{ар}}^p$) відносять: витрати на зв'язок, автотранспорт, медичні послуги, огляд судна тощо. Ці витрати складають у більшості випадків до 10 % сумарних витрат на утримання екіпажу, тому розраховуються за формулою:

$$V_{\text{ар}}^p = 0,10 \times V_{\text{утр.ек}}^p = 4433,30 \$.$$

Витрати на страхування у рейсі, які залежать від балансової вартості цього судна, його віку і навігаційної практики враховуються у сумі 650,50 \$ на добу. Тому витрати на страхування за рейс визначаються далі за відповідною формулою:

$$V_{\text{стр}}^p = V_{\text{стр}}^{\text{доб}} \times t_p;$$

$$V_{\text{стр}}^p = 650,50 \times 15,03 = 8274,02 \$.$$

Сумарні постійні експлуатаційні витрати за рейс для цього судна визначаються нижче за відповідною формулою:

$$V_{\text{пост}}^p = V_{\text{утр.ек}}^p + V_{\text{ам}}^p + V_{\text{рем}}^p + V_{\text{постач}}^p + V_{\text{нав}}^p + V_{\text{порт}}^p + V_{\text{ар}}^p + V_{\text{стр}}^p;$$

$$\begin{aligned} V_{\text{пост}}^p &= 11772,95 + 44333,03 + 86473,97 + 6485,55 + 8647,40 + \\ &+ 40317,20 + 4433,30 + 8274,02 = 210737,42 \$. \end{aligned}$$

Непрямі (адміністративно-управлінські) витрати цього судна визначаються з урахуванням встановленого нормативу 6 % від суми постійних експлуатаційних витрат судна за формулою:

$$B_{\text{непр}}^p = B_{\text{пост}}^p \times 0,06;$$

$$B_{\text{непр}}^p = 210737,42 \times 0,06 = 12644,25 \$.$$

Загальні постійні експлуатаційні витрати для цього судна за рейс, \$, розраховуються за формулою:

$$\sum B_{\text{пост}}^p = B_{\text{непр}}^p + B_{\text{пост}}^p ;$$

$$\sum B_{\text{пост}}^p = 210737,42 + 12644,25 = 223381,67 \$.$$

До змінних витрат судна відносяться витрати на паливо, змашувальні і обтиральні матеріали, бункерування судна тощо. Витрати на паливо залежать від нормативу витрат палива, його сорту та ціни. У роботі береться до уваги те, що коефіцієнт, що враховує витрати на змашувальні і обтиральні матеріали, бункерування судна становить $k_{3M} = 1,025$, це судно відповідно до маршрутного аркушу не було на маршруті у районах, де вимагається використання палива з низьким вмістом сірки, але порти завантаження й розвантаження знаходяться у подібних районах (англ. Emission Control Areas – ECA). Тому змінні витрати судна розраховуються нижче за відповідною формулою:

$$\begin{aligned} \sum B_{\text{змін}}^p &= (t_X - 0) \times k_{3M} \times (q_{\text{ВЖ}} \times \Pi_{\text{ВЖ}} + q_M \times \Pi_M) + \\ &+ 0 \times k_{3M} \times (q_{\text{LS}} \times \Pi_{\text{LS}} + q_M \times \Pi_M) + \\ &+ 2,23 \times k_{3M} \times (q_{\text{LS}}^{\text{CT}} \times \Pi_{\text{LS}} + q_M^{\text{CT}} \times \Pi_M); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum B_{\text{змін}}^p &= (12,80 - 0) \times 1,025 \times (32 \times 413 + 3,20 \times 3997) + \\ &+ 0 \times 1,025 \times (31 \times 616 + 3,20 \times 3997) + \\ &+ 2,23 \times 1,025 \times (3,10 \times 616 + 0,32 \times 3997) = 349803,42 \text{ \$}. \end{aligned}$$

Загальні експлуатаційні витрати цього судна за рейс, \$, визначаються за формулою:

$$\sum B_{\text{екс}}^p = \sum B_{\text{пост}}^p + \sum B_{\text{змін}}^p ;$$

$$\sum B_{\text{екс}}^p = 223381,67 + 349803,42 = 573185,09 \text{ \$}.$$

Собівартість перевезення однієї тони навалочного вантажу у даному рейсі, \$ / т, визначається за формулою:

$$S_T = \frac{\sum B_{\text{екс}}^p}{P} ;$$

$$S_T = 573185,09 / 54482 = 10,52 \text{ \$ / т}.$$

Оцінка фінансових результатів роботи судна в рейсі.

Для оцінки фінансових результатів роботи цього судна в рейсі розраховуються такі показники як балансовий прибуток, валові доходи за рейс, чистий прибуток, рівень дохідності та рентабельність роботи судна за рейс. Валовий дохід за рейс цього судна, \$, розраховується за формулою:

$$F = f \times P = 844464,66 \text{ \$}.$$

Балансовий прибуток за рейс, \$, розрахований нижче за формулою:

$$\Pi_6^p = F - \sum B_{\text{екс}}^p ;$$

$$\Pi_6^p = 844464,66 - 573185,09 = 271279,57 \$.$$

Чистий прибуток від роботи цього судна за рейс з урахуванням податку, який у 2020 році становить 18 %, \$, розраховується за формулою:

$$\Pi_4^p = 0,82 \times \Pi_6^p ;$$

$$\Pi_4^p = 0,82 \times 264404,90 = 216812,01 \$.$$

Рівень дохідності роботи цього судна за рейс розраховується нижче за формулою:

$$РД = \frac{F}{\sum B_{\text{екс}}^p} ;$$

$$РД = 844464,66 / 573185,09 = 1,47.$$

Виходячи з того, що $РД > 1$, можна зробити висновок: експлуатація суховантажу «JOSCO TAIZHOU» на переході порт Річардс Бей (Richards Bay), Південно-Африканська Республіка – порт Вішакхатнам (Visakhapatnam), Індія з вантажем 54482 т вугілля навалом є прибутковою. Рентабельність експлуатації суховантажу «JOSCO TAIZHOU» на переході порт Річардс Бей (Richards Bay), Південно-Африканська Республіка – порт Вішакхатнам (Visakhapatnam), Індія розраховується за відповідною формулою нижче:

$$Рент = \frac{\Pi_6^p}{\sum B_{\text{екс}}^p} \times 100 ;$$

$$Рент = (271279,57/573185,09) \times 100 = 47 \%$$

На рентабельність експлуатації судна впливають умови Договору морських перевезень (англ. Voyage Charter), відповідно до яких відбувається транспортування вантажу вугілля навалом суховантажем та закріплюється рівень фрахтової ставки за одну тонну вантажу. Завдяки непоганому рівню фрахтової ставки за одну тонну вантажу, яка прописана в умовах рейсового чартеру, експлуатація суховантажу «JOSCO TAIZHOU» на переході порт Річардс Бей (Richards Bay), Південно-Африканська Республіка – порт Вішакхапатнам (Visakhapatnam), Індія з вантажем 54482 т вугілля є прибутковою і рентабельність роботи судна складає 47 %.

Чистий прибуток від експлуатації суховантажу «JOSCO TAIZHOU» склав 216812,01 \$. Розраховані економічні показники експлуатації суховантажу «JOSCO TAIZHOU» наведено у таблиці 4.15.

Для підвищення рентабельності експлуатації суховантажу «JOSCO TAIZHOU» можна рекомендувати оптимізацію швидкості судна і використання розробленого покриття, що дозволить підвищити антикорозійні властивості бортів та надбудови і, відповідно, збільшити його міжремонтний ресурс експлуатації.

План управління енергоефективністю судна.

Відповідно до Резолюції ММО МЕРС.203(62) «Поправки до Додатку до Протоколу 1997 року про зміну Міжнародної конвенції щодо запобігання забрудненню з суден 1973 року, зміненої Протоколом 1978 року до неї (включення правил енергоефективності для суден у Додаток VI до Конвенції МАРПОЛ)» враховані наступні вимоги (табл. 4.16).

По-перше, на судні має бути у наявності Судновий план управління енергоефективністю (англ. SEEMP – Ship Energy Efficiency Management Plan).

По-друге, має бути виконана оцінка достатності наявної потужності для забезпечення маневреності судна в несприятливих погодних умовах; також має бути встановлений коефіцієнт, що враховує стан моря у рівнянні розрахунку

конструктивного коефіцієнта енергоефективності (англ. EEDI – Energy Efficiency Design Index).

Таблиця 4.15

Економічні показники суховантажу «JOSCO TAIZHOU»

Назва показників	Умовні позначення або формули	Значення показників
1	2	3
Валовий дохід за рейс, \$	F	844464,66
Загальні експлуатаційні витрати судна за рейс, \$	$\sum V_{\text{екс}}^p = \sum V_{\text{пост}}^p + \sum V_{\text{змін}}^p$	573185,09
Загальні постійні експлуатаційні витрати, \$	$\sum V_{\text{пост}}^p = V_{\text{непр}}^p + V_{\text{пост}}^p$	223381,67
Сумарні постійні експлуатаційні витрати за рейс, \$	$V_{\text{пост}}^p$	210737,42
Витрати на утримання екіпажу, \$	$V_{\text{утр.ек}}^p$	44333,03
Витрати на амортизацію, \$	$V_{\text{ам}}^p$	86473,97
Витрати на ремонт, \$	$V_{\text{рем}}^p$	6485,55
Витрати на техпостачання, \$	$V_{\text{постач}}^p$	8647,40
Навігаційні витрати, \$	$V_{\text{нав}}$	11772,95
Збори у портах відходу і приходу, \$	$V_{\text{порт}}^p$	40317,20
Витрати з агентування судна, \$	$V_{\text{аг}}^p$	4433,30
Витрати на страхування судна, \$	$V_{\text{стр}}^p$	8274,02
Непрямі витрати судна, \$	$V_{\text{непр}}^p$	13033,38
Змінні витрати судна, \$	$\sum V_{\text{змін}}^p$	349803,42
Собівартість перевезення однієї тони вантажу, \$ / т	S_T	10,52
Балансовий прибуток за рейс, \$	Π_6^p	271279,57
Рівень доходності	$РД$	1,47
Рентабельність роботи судна за рейс, %	$Рент$	47
Чистий прибуток судна за рейс, \$	Π_4^p	216812,01

Окремі заходи SEEMP даного суховантажу «JOSCO TAIZHOU»

Заходи SEEMP	Реалізація заходу SEEMP	Відповідальні особи на судні
1	2	3
<p>Оптимальне використання рульового пристрою судна і автоматичної системи управління курсом судна (адаптивного авторульового).</p>	<p>1. У режимі керування за маршрутом використання електронної картографічної навігаційної інформаційної системи (ЕКНІС) нового покоління Japan Radio Co. JAN-901B, якою оснащений суховантаж «JOSCO TAIZHOU» (ECDIS + адаптивний авторульовий + датчик кутової швидкості тощо), що у комплексі дає більш досконале проходження маршруту.</p> <p>2. Використання диференціальної GPS.</p> <p>3. Відключення адаптивного авторульового або дуже ретельне налаштування його параметрів під час шторму або підходу до порту / виходу з порту.</p>	<p>Капітан, вахтовий помічник капітана.</p>
<p>Догляд за корпусом даного судна.</p>	<p>1. Огляд корпусу даного судна у доці кожні 5 років.</p> <p>2. Покриття корпусу даного судна за новою технологією.</p> <p>3. Щорічна перевірка на плаву стану корпусу даного судна.</p> <p>4. Очищення та полірування корпусу даного судна кожні 5 років.</p>	<p>Технічний суперінтендант компанії.</p>
<p>Технічне обслуговування пропульсивної системи судна</p>	<p>1. Технічне обслуговування відповідно інструкціям виробника та графіку планового технічного обслуговування.</p> <p>2. Використання моніторингу стану ГД.</p> <p>3. Коригування витрат мастила.</p>	<p>Старший механік, технічний суперінтендант компанії.</p>

	<p>4. Використання автоматизованих систем моніторингу двигуна судна.</p> <p>5. Оптимізація тиску у циліндрах шляхом регулювання змінного моменту уприскування.</p> <p>6. Ретельна перевірка кожні 5 років з метою завчасного виявлення дефектів.</p>	
Оптимізація швидкості судна.	1. Поступове збільшення швидкості судна під час виходу з порту і поступове зменшення швидкості судна під час заходу у порт, що сприяє меншому зношенню деталей ГД судна.	Капітан, старший механік.
Оптимізована потужність на валу.	1. Експлуатація при постійній частоті обертання валу – використання автоматичних систем управління двигуном судна для контролю цієї швидкості.	Капітан, старший механік.
Оптимальний диферент даного судна.	1. Використання спеціальних комп'ютерних програм, наприклад SeaTrim, для вибору оптимального диференту при заданих швидкості та посадці даного судна.	Капітан, старший помічник капітана.
Оптимальним баласт для даного судна.	<p>1. Розрахунок заздалегідь баластних операцій для портів відходу, приходу, проміжних ділянок маршруту.</p> <p>2. Використання мінімальної із можливих кількості баласту без збитку для морехідних якостей даного судна.</p>	Капітан, старший помічник капітана.

По-третє, для кожного судна має бути визначений досягнутий коефіцієнт енергоефективності (англ. EEOI – Energy Efficiency Operational Indicator). EEOI розраховується за відповідною формулою:

$$EEOI = \frac{\sum_j FC_j \times C_{F_j}}{m_{cargo} \times D};$$

де: j – тип палива;

FC_j – маса палива j -типу, яке було використане у рейсі, т;

C_{F_j} – коефіцієнт маси CO_2 у масі палива j -типу;

m_{cargo} – кількість вантажу, т;

D – протяжність маршруту, милі;

$$EEOI = \frac{472 \times 3,114 + 7 \times 3,151}{54482 \times 4328,380} = 6,326 \times 10^{-6} \frac{\text{T}_{\text{CO}_2}}{\text{T} \times \text{мили}}$$

4.8. Висновки

4.8.1. У роботі встановлено оптимальний вміст мікродисперсного наповнювача синтезованої високовольтним електророзрядом залізо-карбідної шихти ($d = 15 \dots 18$ мкм) при формуванні епоксидного захисного покриття з поліпшеними адгезійними, когезійними властивостями і незначними залишковими напруженнями для збільшення ресурсу експлуатації деталей транспортних машин. Встановлено, що при введенні часток залізо-карбідної шихти у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 44,7$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 0,7$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,8 разів і зменшення залишкових напружень у 2,0 разів. Доведено, що активні центри Fe, TiC і Fe_3C , які містяться як у об'ємі, так і на поверхні дисперсної фази у процесі полімеризації взаємодіють із сегментами та боковими групами (ОН-, СН-, С=О) епоксидного олігомеру. При цьому зростає ступінь зшивання тривимірної сітки полімеру, що забезпечує поліпшення адгезійних властивостей композитів. Це зумовлено тим, що на поверхні часток після синтезу локалізуються ділянки карбідів титану і заліза, які в основному і є активаторами створення фізичних і хімічних міжфазових зв'язків при структуроутворенні матеріалів.

4.8.2. Встановлено, що введення часток порошкової шихти у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує

формування матеріалу з наступними властивостями: модуль пружності при згинанні – $E = 2,7$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 84,9$ МПа, ударна в'язкість – $W = 13,0$ кДж/м². Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею підвищення показників руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості у 1,8 разів, при цьому модуль пружності при згинанні практично не змінюється.

4.8.3. Методом оптичної мікроскопії доведено, що для композитів із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. спостерігали криволінійний характер поверхні зламу. Це дозволяє стверджувати про підвищені когезійні характеристики матеріалів із наповнювачем за такого вмісту. Наявність часток у такому композиті збільшує опір при поширенні тріщин під час удару, внаслідок чого траєкторія руйнування зразка є хвилеподібною. Додатковий аналіз світлин дозволяє констатувати про існування напруженого стану у таких системах, однак характер руйнування є в'язким, помітні пелюстковидні включення. Це дозволяє стверджувати про існування областей поліпшеними показниками когезійної міцності, що передбачає збільшення довговічності таких матеріалів під час експлуатації в критичних умовах впливу ударних навантажень.

4.8.4. При формуванні епоксидних композитних матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями у зв'язувач доцільно вводити у вигляді наповнювача синтезовану порошкову залізо-карбідну шихту у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Формування такого матеріалу дозволяє підвищити теплостійкість (за Мартенсом) порівняно з обробленою ультразвуком епоксидною матрицею від $T = 341$ К до $T = 364$ К, а температуру склування від $T_c = 327$ К до $T_c = 338$ К. Вважали, що це зумовлено формуванням зовнішніх поверхневих шарів у полімері навколо часток дисперсного наповнювача, які відзначаються підвищеним ступенем зшивання. Передбачали, що активні центри Fe, TiC, Fe₃C на поверхні часток взаємодіють з OH-, CH-, C=O групами епоксидного олігомеру при структуроутворенні композитів. У результаті підвищується

ступінь гелеоутворення матеріалів, що забезпечує покращення теплофізичних властивостей розроблених композитів.

4.8.5. Експериментально встановлено, що найменшими показниками термічного коефіцієнту лінійного розширення серед усього спектру досліджуваних діапазонів температур відзначаються матеріали, які містять наповнювач у кількості $q = 0,2$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Доведено, що формування такого композиту забезпечує зменшення ТКЛР порівняно з епоксидною матрицею у 2,5...2,7 разів. Зокрема, відзначено зменшення ТКЛР:

- у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К від $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ до $\alpha = 2,3 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$;

- у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373$ К від $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ до $\alpha = 2,5 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$;

- у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ до $\alpha = 4,0 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

4.8.6. Додатково аналізували параметри розширення зразків у області температур, які вищі за температуру склування – при $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Встановлено, що показники полімерної матриці і розроблених композитів практично не відрізняються, а значення ТКЛР знаходяться у межах $\alpha = (9,5 \dots 10,9) \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Зазначимо, що це досить великі значення ТКЛР для полімерних матеріалів, тому їх використання за даного температурного діапазону не є доцільним.

4.8.7. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), наповнювач фітинова кислота ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- адгезійної міцності – від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 31,5$ МПа;

- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,3$ МПа;

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 10,9$ кДж/м²;

- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 350$ К

Зазначимо, що модуль пружності такого матеріалу не змінюється порівняно з вихідною епоксидною матрицею і становить $E = 2,8$ ГПа. Отриманий композит доцільно використовувати для відновлення засобів транспорту, які експлуатують за звичайних та підвищених температур.

4.8.8. Методом математичного планування експерименту встановлено критичний вміст модифікатора і мікродисперсного наповнювача: модифікатор фталімід – 0,25 мас.ч., синтезована залізо-карбідна шихта – 0,20...0,50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості епоксидних композитів до $W = 15,9...16,3$ кДж/м². Отримані результати дозволяють створити матеріали з поліпшеними показниками фізико-механічних властивостей. Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик і відновлення засобів транспорту.

4.8.9. Розроблено антикорозійне епоксикомпозитне покриття для відновлення деталей технологічного устаткування морського та річкового транспорту. Встановлено, що найбільшим опором і найменшими показниками ємності характеризується захисне покриття на основі епоксидної матриці (100 мас.ч.) із вмістом добавок (модифікатор фталімід – $q = 0,25$ мас.ч., мікродисперсні наповнювачі: залізо-карбідна шихта – $q = 0,20$ мас.ч., фітинова кислота – $q = 0,25$ мас.ч.). Доведено, що після витримки у агресивному середовищі морської води зразків впродовж $\tau = 30$ діб питомий опір покриття становить $\rho = 23,4$ Ом·см², а показники його ємності – $C = 3200$ пФ/см². Доведено, що розроблений матеріал у 1,4...1,6 разів (за показниками питомого опору) і у 1,3...1,5 разів (за показниками електричної ємності) має кращі антикорозійні властивості порівняно з відомими світовими аналогами. Це є

свідченням необхідності використання розробленого матеріалу для підвищення антикорозійних характеристик деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та теплового поля.

4.8.10. Результати експериментальних досліджень дозволяють стверджувати, що найменше набухання спостерігали для зразків композиту, на основі епоксидної матриці (100 мас.ч.) із вмістом добавок (модифікатор фталімід – $q = 0,25$ мас.ч., мікродисперсні наповнювачі: залізо-карбідна шихта – $q = 0,20$ мас.ч., фітинова кислота – $q = 0,25$ мас.ч.). Набухання у середовищах нафти, бензину, морської і річкової води зразків з розробленого матеріалу становить 1,6...1,8 %, що є меншим у 1,4...1,6 разів порівняно з відомими і широко поширеними покриттями у світовому флоті. При цьому найагресивнішим з усього спектру досліджуваних середовищ є річкова вода. Це зумовлено наявністю достатньої кількості забруднень механічного, хімічного і біологічного характеру, що у комплексі суттєво впливає на старіння та динаміку руйнування полімерних матеріалів.

4.8.11. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. Встановлено на прикладі показників ресурсу суховантажу «JOSCO TAIZHOU», що сумарні постійні експлуатаційні витрати за рейс для цього судна зменшуються у 1,5 разів за рахунок використання розробленого полімерного антикорозійного покриття. На основі вибору нормативного параметру $B_{рем}^p$, який враховує витрати на ремонт за рейс судна залежно від його балансової вартості, доведено доцільність і необхідність використання захисного покриття з метою збільшення ресурсу за рахунок поліпшення антикорозійних властивостей корпусу, палуби, металевих платформ і надбудов. Матеріал має високі показники адгезійних властивостей, що у процесі експлуатації попереджує утворення підплівкової корозії, а термін його експлуатації – 5...7 років.

4.8.12. Високу ефективність застосування розробленого матеріалу підтверджено випробуваннями у виробничих умовах з метою підвищення показників корозійної тривкості деталей технологічного устаткування, які

експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ та динамічних навантажень. Новий композит і технологію його формування впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що забезпечує: підвищення фізико-механічних властивостей деталей технологічного устаткування у 1,5...1,7 разів, підвищення корозійної стійкості у 1,8...2,0 разів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна задача – підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання розроблених модифікованих антикорозійних захисних покриттів. Вирішення науково-технічної задачі полягає у розробці методу спрямованого керування процесами взаємодії між компонентами епоксидного полімеру, що дозволило створити новий клас композитних матеріалів і покриттів на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик, призначених для відновлення засобів водного транспорту. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. За результатами проведених експериментальних досліджень підтверджено можливість підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікатора і доведено, що при введенні фталіміду у кількості $q = 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,7$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,9 разів, а залишкові напруження при цьому зменшуються у 1,3 рази. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці для захисних покриттів засобів водного транспорту.

2. Розроблено метод збільшення ресурсу експлуатації деталей транспортних машин, який ґрунтується на використанні технології введення за оптимального вмісту мікродисперсного наповнювача синтезованої високовольтним електророзрядом залізо-карбідної шихти ($d = 15...18$ мкм) при формуванні епоксидного захисного покриття з поліпшеними адгезійними, когезійними властивостями і незначними залишковими напруженнями. Встановлено, що при введенні часток залізо-карбідної шихти у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: модуль пружності при згинанні – $E = 2,7$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 84,9$ МПа, ударна в'язкість –

$W = 13,0 \text{ кДж/м}^2$. Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з модифікованою ультразвуком епоксидною матрицею підвищення показників руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості у 1,8 разів, при цьому модуль пружності при згинанні практично не змінюється. Доведено, що активні центри Fe, TiC і Fe₃C, які містяться як у об'ємі, так і на поверхні дисперсної фази у процесі полімеризації взаємодіють із сегментами та боковими групами (ОН-, СН-, С=О) епоксидного олігомеру. При цьому зростає ступінь зшивання тривимірної сітки полімеру, що забезпечує поліпшення властивостей композитів. Це зумовлено тим, що на поверхні часток після синтезу локалізуються ділянки карбідів титану і заліза, які в основному і є активаторами створення фізичних і хімічних міжфазових зв'язків при структуроутворенні матеріалів.

3. Встановлено закономірності підвищення експлуатаційних характеристик засобів транспорту за рахунок формування покриттів з незначними показниками термічного коефіцієнту лінійного розширення внаслідок використання як наповнювача залізо-карбідної шихти у кількості $q = 0,2 \text{ мас.ч.}$ на $q = 100 \text{ мас.ч.}$ епоксидного олігомеру ЕД-20. Доведено, що формування такого композиту забезпечує зменшення ТКЛР порівняно з епоксидною матрицею у 2,5...2,7 разів.

4. Обґрунтовано, що для відновлення засобів морського та річкового транспорту, які експлуатують за звичайних та підвищених температур, необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100 \text{ мас.ч.}$), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10 \text{ мас.ч.}$), наповнювач фітинова кислота ($q = 0,25 \text{ мас.ч.}$). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- адгезійної міцності – від $\sigma_a = 24,8 \text{ МПа}$ до $\sigma_a = 31,5 \text{ МПа}$;
- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0 \text{ МПа}$ до $\sigma_{32} = 80,3 \text{ МПа}$;

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 10,9$ кДж/м²;
- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 350$ К.

5. Для відновлення деталей технологічного устаткування морського та річкового транспорту розроблено антикорозійне епоксикомпозитне покриття. Встановлено, що найбільшим опором і найменшими показниками ємності характеризується захисне покриття на основі епоксидної матриці (100 мас.ч.) із вмістом добавок (модифікатор фталімід – $q = 0,25$ мас.ч., мікродисперсні наповнювачі: залізо-карбідна шихта – $q = 0,20$ мас.ч., фітинова кислота – $q = 0,25$ мас.ч.). Доведено, що після витримки у агресивному середовищі морської води зразків впродовж $\tau = 30$ діб питомий опір покриття становить $\rho = 23,4$ Ом·см², а показники його ємності – $C = 3200$ пФ/см². Доведено, що розроблений матеріал у 1,4...1,6 разів (за показниками питомого опору) і у 1,3...1,5 разів (за показниками електричної ємності) має кращі антикорозійні властивості порівняно з відомими світовими аналогами. Це є свідченням необхідності використання розробленого матеріалу для підвищення антикорозійних характеристик деталей водного транспорту, які експлуатують в умовах впливу механічних навантажень та теплового поля.

6. Розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів для засобів транспорту у результаті комплексного впливу модифікатора фталіміду, мікродисперсного наповнювача синтезованої залізо-карбідної шихти та фітинової кислоти. Результати експериментальних досліджень дозволяють стверджувати, що найменше набухання спостерігали для зразків композиту на основі епоксидної матриці (100 мас.ч.) із вмістом добавок (модифікатор фталімід – $q = 0,25$ мас.ч., мікродисперсні наповнювачі: залізо-карбідна шихта – $q = 0,20$ мас.ч., фітинова кислота – $q = 0,25$ мас.ч.). Набухання у середовищах нафти, бензину, морської і річкової води зразків з розробленого матеріалу становить 1,6...1,8 %, що є меншим у 1,4...1,6 разів порівняно з відомими і широко поширеними покриттями у світовому флоті. При цьому найагресивнішим з усього спектру досліджуваних середовищ є річкова вода. Це зумовлено наявністю достатньої

кількості забруднень механічного, хімічного і біологічного характеру, що у комплексі суттєво впливає на старіння та динаміку руйнування полімерних матеріалів.

7. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. Встановлено на прикладі показників ресурсу суховантажу «JOSCO TAIZHOU», що сумарні постійні експлуатаційні витрати за рейс для цього судна зменшуються у 1,5 разів за рахунок використання розробленого полімерного антикорозійного покриття. На основі вибору нормативного параметру $B_{рем}^p$, який враховує витрати на ремонт за рейс судна залежно від його балансової вартості, доведено доцільність і необхідність використання захисного покриття з метою збільшення ресурсу за рахунок поліпшення антикорозійних властивостей корпусу, палуби, металевих платформ і надбудов. Доведено підвищення рентабельності експлуатації суховантажу «JOSCO TAIZHOU» на 47 % за рахунок оптимізації швидкості судна і збільшення його міжремонтного ресурсу експлуатації внаслідок використання розробленого покриття. Матеріал має високі показники адгезійних властивостей, що у процесі експлуатації попереджує утворення підплівкової корозії, а термін його експлуатації – 5...7 років.

8. Високу ефективність застосування розроблених матеріалів підтверджено випробуваннями у виробничих умовах з метою підвищення показників корозійної стійкості деталей технологічного устаткування, які експлуатують у водному транспорті в умовах впливу агресивних середовищ та динамічних навантажень. Нове покриття і технологію його формування впроваджено в ТОВ «Судноремонтний завод» (м. Маріуполь), що забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей деталей технологічного устаткування у 1,5...1,7 разів, а корозійної стійкості у 1,8...2,0 разів. Додатково розробки використовують у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Список використаних джерел:

1. Новиков В.В. Эксплуатационный ресурс судна: монография/ В.В. Новиков, Г.П. Турмов. Владивосток: Издательский дом Дальневост. федерал. ун-та. 2013. 200 с
2. Бибииков, М.М. Электрохимическая защита морских судов / М.М. Бибииков, Е.Я. Люблинский, Л.В. Поварова. Л.: Судостроение. 1971. 264 с.
3. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. Под ред. И.В. Семеновой. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.
4. Саакян, Л.С. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева. М.: Недра. 1988. 211 с.
5. Родюшкин, В.М. Исследования технического состояния материалов и конструкций методами акустического зондирования : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 01.02.06 / Родюшкин Владимир Митрофанович. – Нижний Новгород, 2008. 39 с.
6. Родькина А.В. Защита корпусных конструкций судов и плавучих технических сооружений от локальных коррозионно-механических разрушений: дис. к-та техн. наук: 05.08.03 / Анна Владимировна Родькина. Нижний Новгород. 2019. 177 с.
7. В.В. Огнева Анализ факторов, определяющих скорость изнашивания корпусов судов внутреннего и смешанного (река-море) плавания / В.В. Огнева, Е.Г. Бурмистров / Конгресс Международного форума «Великие реки». 2014 г., С. 317-321
8. Баранник В.П. Краткий справочник по коррозии. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1953. 454 с.
9. Кузнецов М.В. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник для вузов / М.В. Кузнецов, В.Ф. Новоселов, П.И. Тугунов, В.Ф. Котов. М.: Недра. 1992. 238 с.

10. Улиг Г.Г., Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин. Ленинград: Химия. 1989. 456 с
11. Максимаджи А.И. Оценка технического состояния корпусов морских судов/ А.И. Максимаджи, Л.М. Беленький, А.С. Брикер, А.Ю. Неугодов. Л.: Судостроение. 1982. 156 с.
12. Ашарин С.Н. Разработка критериев и методов защиты от коррозии морских газопроводов: диссертация кандидата Технические науки: 25.00.19 / Ашарин Сергей Николаевич / ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий. Газпром ВНИИГАЗ». 2018. 145 с.
13. ISO 15589-2:2012 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines - Second Edition. 2012. 59 p.
14. Манеров В.Б. Химия для вас. Лаки и краски в вашем доме / В.Б. Манеров, В.С. Каверинский, С.П. Ермилов, Ф.И. Прудниченко. М.: Химия. 1989. 208 с.
15. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие / Г.Н. Мальцева. - Пенза: Изд-во Пенз.гос. ун-та, 2000. 211 с.
16. Предеин, В.В. Влияние химического состава исходных компонентов экзотермических смесей и их соотношения на свойства получаемых термитных сплавов / В.В. Предеин, О.Н. Комаров, С.Г. Жилин, Е.Е. Абашкин // Сборник материалов третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». М.: ООО «Буки Веди», 2017. С. 332–335.
17. Путилова Е.А., Горкунов Э.С., Задворкин С.М., Вичужанин Д.И., Черномас В.В., Сапченко И.Г., Комаров О.Н. Структура и свойства листовой стали 30ГСЮ6, изготовленной по совмещенной технологии непрерывного литья и деформации металла в твердожидком состоянии// Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2013. № 2. С. 54-61.

18. Sapchenko, I.G. Features of Steel Mouldings Production in Graphitic Shell Molds / I.G. Sapchenko, O.N. Komarov, S.G. Zhilin // *Advanced Materials Research*. № 1040. pp. 854–857

19. Hu, C. Y., Kou, S. W., & Guo, J. J. The Application Research of Ship Metal Corrosion in Marine Environment. *Advanced Materials Research*. 936. 2014. 1091–1096.

20. Горбонос В. А. Защита от коррозии корпуса судов, балластных танков и систем // *Вологдинские чтения*. 2010. №78. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zaschita-ot-korrozii-korpusa-sudov-ballastnyh-tankov-i-sistem>

21. Червінська, Н. Р. Корозія. Захист металів від корозії. *Фізико-хімічна механіка матеріалів* 54. № 1. 2018. 140-142.

22. Хімічна корозія та захист металів: навчальний посібник / П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В.Т. Грицина. Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 216 с.

23. Чернишенко, Д., В. Горяной Нові методи захисту металів від корозії. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі*. Київський національний університет технологій та дизайну. 2018. С. 663-664

24. Алімов В.І., Дурягіна З.А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ "Східний видавничий дім". 2012. 328 с.

25. Журавльова, Л. О., Колодяжна, Л. Г., Покінтелиця, М. І. Фосфатування поверхні сталей при вібраційній механохімічній обробці. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. (4). 2010. С. 89-91. Retrieved із <https://visnyk.vntu.edu.ua/index.php/visnyk/article/view/625>

26. Вплив попереднього оксидування на механічні властивості феритної сталі за умови впливу кисневмісного свинцевого розплаву / О.І. Яськів, І.С. Кухар // *Вопросы атомной науки и техники*. 2015. № 5. С. 61-69.

27. Deng F. Тенденции развития технологий химического оксидирования стали. // *Diandu yu jingshi Plat, and Finish*, 1995, V. 17, № 1, P. 28-29

28. Чиркунов, А. А. и др. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами. *Электрохимия*. №55.2. 2019. 214-221.

29. Алексеев, В. И., Перкас, М. М., Юсупов, В. С., Лазаренко, Г. Ю. Механизм пассивации при коррозии металлов. *Журнал физической химии*, 87(8), 2013. С. 1391-1391.

30. Семенова І.В., Флоріанович Г.М., Хорошилов А.В. Корозія і захист від корозії М.; ФІЗМАТЛІТ. 2002. 336 с.

31. Хазанов, Л. Цинкование-основной способ защиты стали от коррозии. *Металлург*, №12, 2011. С. 99-101.

32. Чернявская, О. М., Чапаксин, И. В.. Цинкование как гальванический метод борьбы с коррозией. In *Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденция развития*. 2020. С. 224-227.

33. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2008. 252 с.

34. Савенко, В. І., Фіалко, Н. М., ХаїлАбуСал, А. А., Висоцька, Л. М. Ефективна боротьба з корозією металів екологічно чистими засобами. *Ways to Improve Construction Efficiency*, №32. 2014. С. 28-36.

35. Ремонт речных судов. Справочник. Под ред. А.Ф.Видецкого. М.: Транспорт. 1988. 431 с.

36. Лопырев Н.К. Технология судоремонта / Н.К. Лопырев., П.П. Немков, Ю.В. Сумеркин. М.: Транспорт, 1981. 286 с.

37. Guangzhi Zhang, "The protection measures and regular pattern of hull corrosion," *Chinese Journal of Ship Repairing*. vol. 16. May 2003. pp. 53-58.

38. Youlin Xu, "Application and development of the hull anticorrosion technology," *Chinese Journal of Ship Repairing*, vol. 21. July 2008. pp. 43-46.

39. Букетова, Н. М., Д. В. Житник, and В. Г. Кулінич Захисні епоксидні покриття функціонального призначення / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій до 60-річчя з дня заснування Тернопільського національного

технічного університету імені Івана Пулюя та 175-річчя з дня народження Івана Пулюя». 2020. С. 17-17.

40. Емельянов, М.Д., Э. В. Соминская. Применение композиционных материалов при ремонте корпусов морских судов / Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства. №48-49. 2017. С. 77-84.

41. Тихомиров, А. В. Прогрессивные технологические процессы применения полимеров в судостроении и судоремонте. Судостроение. №4. 2008. С. 48-50.

42. Cho, Soo Hyoun, Scott R. White, and Paul V. Braun. Self-healing polymer coatings. *Advanced Materials*. 21.6. 2009. С. 645-649.

43. Shaffer, E. O., F. J. McGarry, and Lan Hoang. Designing reliable polymer coatings. *Polymer Engineering & Science*. №36.18. 1996. P. 2375-2381.

44. Abass A. Olajire Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 269, 2018, Pages 572-606, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.053>.

45. C. Smith, T. Siewert, B. Mishra, D. Olson, A. Lassiegnе, *Coatings for Corrosion Protection : Offshore Oil and Gas Operation Facilities*. 2004. p. 334.

46. S. Guan, *New challenges and developments in pipeline coatings*. North American Pipelines, 2010. P. 30–33.

47. *Guides to good practice in corrosion control - Coating for the Protection Steelwork*, National Physical Laboratory (NPL), 2000.

48. F.B. Diniz, G.F. De Andrade, C.R. Martins, W.M. De Azevedo, A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel; *Prog. Org. Coat.* 76(5). 2013. P. 912-916.

49. C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, Y. Zhang, *Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection*; *Prog. Org. Coat.* 76 .2013. P. 1178–1183

50. A.W. Momber, M. Irmer, N. Gluck, *Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 1: Experimental*

set-up and corrosion protection performance, Cold Reg. Sci. Technol. №127 .2016a. P. 76–82.

51. A.W. Momber, M. Irmer, N. Gluck, Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 2: Surface status, hoarfrost accretion and mechanical properties, Cold Reg. Sci. Technol. №127. 2016b. P. 109–114

52. B. Ramezanzadeh, S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian, M.H.M. Moghadam, Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheme oxide, Corr. Sci. №103. 2016. P. 283-304

53. М.А. Маркевич, З. А. Кочиева, Е. П. Черных Получение и свойства эпоксифенольных покрытий на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных спиртами // ВМС. Серия Б. 1992. №8. С.49-54

54. Наибова Т. М., Алиева З. Н., Аббасова К. Г. Анतिकоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолоформальдегидных и эпоксидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2012. №11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/antikorrozionnyye-pokrytiya-na-osnove-modifitsirovannyh-fenoloformaldegidnyh-i-epoksidnyh-oligomerov>

55. Прохоров П. В., Тузова С. Ю. Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции // Успехи в химии и химической технологии. 2012. №4 (133). С. 73-76

56. Verma, S., Mohanty, S., & Nayak, S. K. A review on protective polymeric coatings for marine applications. Journal of Coatings Technology and Research. Vol. 16. 2019. P. 307-338. Doi:10.1007/s11998-018-00174-2

57. Букетов А. В. Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю / А. В. Букетов, М. Ю. Амелін, О. М. Безбах, Р. Ю. Негруца // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2018. № 2. С. 11-18. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vkhdtu_2018_2_3.

58. Sapronov, A., Buketov, A., Leshchenko, A., & Nigalatiy, V.. Антикоровийні покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту устаткування морського та річкового транспорту. Науковий вісник НЛТУ України, №26(5). 2016. 268-277. <https://doi.org/10.15421/40260542>

59. Катнов В. Е., Степин С. Н., and Вахин А. В.. "Влияние технологии получения эпоксидных лакокрасочных материалов на свойства наполненных покрытий" Вестник Казанского технологического университета, №14, 2011, pp. 63-66.

60. Левиев, Л. В. Антикоровийні покриття підвищеної хімічної стійкості / Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Минск : БГТУ, 2015. № 4 (177). С. 134-138. <https://cyberleninka.ru/article/n/antikorroziionnye-pokrytiya-povyshennoy-himstoykosti>

61. Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and Corrosion Protection]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 335 p.

62. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.

63. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

64. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Л. Баженов [и др.]. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 352 с.

65. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Л. Баженов [и др.]. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 352 с.

66. Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites: Part B 39. 2008. P. 933-961.

67. Dekkers MEJ, Heikens D. The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene-glass-bead composites. J Appl. Polym. Sci. 1983;28. P. 3809-3915.

68. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1994. 10. Ji XL, Jing JK, Jiang BZ. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2002; 42: P.983–993.

69. Noraiham Mohamad, Andanastuti Muchtar, Mariyam Jameelah, Ghazali Dahlan, Hj. Mohd, Che Husna Azhari. The Effect of Filler on Epoxidised Natural Rubber-Alumina Nanoparticles Composites. *European Journal of Scientific Research*. Vol.24 No.4 (2008), P.538-547.

70. E. Vassileva, K. Friedrich. Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites. II. Influence of Silane Coupling Agent Treatment on Mechanical Performance and Wear Resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101. 2006. pp. 4410–4417.

71. H. Ismail and H.H. Chia The effects of multifunctional additive and epoxidation in silica filled natural rubber compounds. *Poly. Test.*, 17, 1998, pp. 199–210.

72. Z. Guo, T. Pereira, O. Choi, Y. Wang and H. Thomas Hahn. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, P. 2800–2808.

73. Huinan Liu, Thomas J Webster. Mechanical properties of dispersed ceramic nanoparticles in polymer composites for orthopedic applications. *International Journal of Nanomedicine*. 2010:5. pp. 299–313.

74. Arroyo, M., Lopezmanchado, M., Valentin, J., & Carretero, J. Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites Science and Technology*. 2007. №67(7-8). pp. 1330–1339. Doi:10.1016/j.compscitech.2006.09.019 .

75. J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. *Materials Science and Engineering . A* 393. 2005. P. 1-11.

76. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // *Природа*. 2000. №7 (86) С. 22–30.

77. F. Caruso. Nanoengineering of Particle Surfaces. *Adv. Mater.* 2001.13. №1. P. 11-22.

78. Воронков, А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 92 с.

79. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Микитишин А.Г., Грубий І.М. Корозійна стійкість полімерних композитів (комплексний підхід та дослідження). Хімічна промисловість України. 2002. № 6. С. 25-30.

80. Еселев, А.Д. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов / А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. №10. С.16-26.

81. Амелін М.Ю. Забезпечення надійності транспортних засобів у контексті використання захисних полімерних нанокompозитних покриттів / М.Ю.Амелін // Наукові нотатки. Луцьк: ЛНТУ. Випуск 63. 2018. С. 14-21.

82. Сапронов О.О., Рожков О.С., Лещенко О.В., Голотенко О.С. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанотрубками. Науковий вісник ХДМА. 2014. №2 (11). С. 197-202.

83. Мишак В.Д., Семиног В.В., Гомза Ю.П. та ін. Епоксидні нанокompозити. Структура та властивості. Полімерн. журнал. 2008. Т. 30. № 2. С. 144-151.

84. Спиридонов, А.Г. Внутренние антикоррозионные покрытия. Защита промышленных трубопроводов от коррозии / А.Г. Спиридонов // Инженерная практика. - 2013. - №5. – С. 49.

85. Ходаковський О.В.Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки / О.В.Ходаковський, М.Ю.Амелін, В.М.Гусев, С.В.Якущенко, М.В.Брайло // Науковий вісник ХДМА. 2017. № 2 (17). С. 218-229.

86. 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.

87. Buketov A.V. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C₆₀ 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*. Vol. 9(2). 2018. P.157–177.
88. Швед Е.Н. и др. Эпоксидные композиции «холодного» ангидридного отверждения на основе ЭД-20. Пластические массы. 2011. № 10. С. 8-10.
89. Омельченко С.И. Эпоксидные смолы. Киев: Государственное издательство технической литературы. 1962. 104 с.
90. Букетов А.В., Сапронов О.О. Дослідження залежності властивостей епоксидних композитів від вмісту дисперсних наповнювачів з метою формування захисних покриттів для підйомно-транспортних механізмів. Підйомно-транспортна техніка. 2013. №3 (39). С. 92-107.
91. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. 660 с.
92. 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*. 2014. V. 49. N 5. P. 696-702.
93. Sapronov A.A., Ben A.P., Buketova N.N. Forming technology epoxy nanocomposites. *Международна научна конференция, Наука и экономика [«Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives»]*. Варна – Херсон, 2014. P. 49.
94. Сметанкін С.О., Нігалатій В.Д., Шарко О.В. та ін. Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. *Вісник ХНТУ*. 2015. № 4. С. 203-208.
95. Акимов А.В., Сапронов А.А., Шарко А.В. и др. Анализ структуры защитных покрытий для элементов энергетических установок на транспорте с целью обеспечения их надежности в процессе эксплуатации. *Вісник ХНТУ*. 2016. № 2. С. 64-72.

96. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B4>

97. Sizonenko O. Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge / O.Sizonenko, G.Baglyuk, A.Torpakov and other // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2012. – Vol 51, Issue 3. – P. 129-136.

98. Syzonenko O. Method of preparation of blend for aluminium matrix / O.Syzonenko, E.Shererii, S.Prokhorenko and other // Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials. – 2017. – Vol. 11, Issue 4. – P. 171-173.

99. Сизоненко О.Н. Моделирование и анализ электроразрядных процессов в слое порошка Ti в керосине / О.Н.Сизоненко, В.А.Трегуб, Э.И.Тафтай и др. // Вісник українського матеріалознавчого товариства. Київ. – 2014. – Вип. 7. – С. 55-61.

100. Torres J. Solution behaviour of myo-inositol hexakisphosphate in the presence of multivalent cations. Prediction of a neutral pentainagnesium species under cytosolic/nuclear conditions / J. Torres, S. Dominguez, M. F. Cerda, G. Obal, A. Mederos, R. F. Irvine, A. Diaz, C. Kremer // Journal of Inorganic Biochemistry. — 2005. - Vol. 99, N. 3. - P. 828-840.

101. Volkmann C. J. Conformational flexibility of inositol phosphates: Influence of structural characteristics / C. J. Volkmann, G. M. Chateaufneuf, J. Pradhan, A. T. Bauman, R. E. Brown, P. P. N. Murthy // Tetrahedron Letters. - 2002. - Vol. 43, N. 27. - P. 4853-4856.

102. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

103. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.

104. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака.- М.:Мир, 1983.-Ч.1.-384с.

105. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов / [Казацына Л.А., Куплетская Н.Б.]. – М: «Высш. школа», 1971. – 264 с.

106. Motamedi M. Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin / M.Motamedi, M.Attar, M.Rostami // Progress in Organic Coatings. - 2017. - V. 102. - P. 178-185.

107. Асланов Т.А. Эпоксидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе / Т.А.Асланов, И.М.Мемедли, И.Я. Ищенко [и др.] // Пластические массы. - 2005. - № 6. - С. 25-27.

108. Ayatollahi M.R. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond / M.Ayatollahi, E.Alishahi, S.Doagou-R, S.Shadlou // Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering. - 2012. - V. 43,N 8. - P. 3425-3430.

109. Jana S. Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers / S.Jana, G.Sui, W.Zhong // Journal of Adhesion Science and Tehnology. - 2009. - V.23, N 9. - P. 1281-1292.

110. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А.Михайлин. – С-Пб.: Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.

111. Букетов А.В. Дослідження впливу синтезованої високовольтним електророзрядом порошкової шихти на теплофізичні властивості епоксидних композитів для ремонту суден / А.В. Букетов, О.М. Сизоненко, О.М. Безбах, Н.М. Букетова, Є.В. Липян // Науковий вісник ХДМА. – 2019. – № 2 (21). – С. 142-153.

112. Букетов А.В. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених синтезованою порошковою титано-алюмінієвою шихтою / А.В.Букетов, О.М.Сизоненко, Р.Ю.Негруца, Є.В.Липян, А.С.Торпаков, Н.М. Букетова // Вісник ХНТУ. – 2019. - № 3 (70). – С. 22-29.

113. Букетов А.В. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованих 4,4'-метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів для транспортної галузі / А.В.Букетов, О.М.Безбах, Д.Г.Круглий, Н.М.Букетова, В.М.Яцюк // Наукові нотатки. - Луцьк: ЛНТУ. Вип. 66. – 2019.– С. 23-29.

114. Букетов А.В. Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту / А.В.Букетов, М.В.Брайло, О.С.Кобельник, С.В.Якущенко, А.В.Сапронова // Наукові нотатки. - Луцьк: ЛНТУ. Вип. 66. – 2019.– С. 30-36.

115. Букетов А.В. Вплив модифікаторів C13H12CL2N2TA C13H14N2 на механічні властивості епоксидної матриці / А.В.Букетов, В.Г.Кулініч, С.А.Сметанкін, Н.М.Букетова, В.М.Яцюк // Наукові нотатки. - Луцьк: ЛНТУ. Вип. 66. – 2019.– С. 37-45.

116. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Редько О.І. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості: монографія. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с.

117. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Левицький В.В., Долгов М.А. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі // Вісник ТДТУ.-2004.-№2.-С.52-59.

118. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Долгов М.А. Дослідження поведінки епоксикомпозитних покриттів в умовах напружено-деформованого стану після їх УФ-опромінення і магнітної обробки // Вісник ТДТУ.-2004.-№4.-С.36-45.

119. Taher A.A. Fyzyko-khymyua polymerov. - M.: Nauchnyy myr, 2007. - 573 s.

120. Vilens'kyu V.O. Doslidzhennya termomekhanichnykh ta teplofizychnykh vlastyvostry nanokompozytiv na osnovi poliepoksydu ta dyspersnykh napovnyuvachiv riznoyi pryrody / V.O.Vilens'kyu, V.L.Demchenko, YU.YU.Kercha, M.I.Shut // Fyzyka kondensovanykh vysokomolekulyarnykh system. - 2009. - Vyp. 13. - S. 18-23.

121. Kocherhyn YU.S. Kleevye kompozytsyy na osnove modyfytsyrovannykh époksydnykh smol / YU.S.Kocherhyn, T.A.Kulyk, T.Y.Hryhorenko // *Plastycheskiye massy*. - 2005. - № 10. -S. 9-16.

122. Voronkov A.H. Époksydnye polymerrastvory dlya remonta y zashchyty stroytel'nykh yzdelyy y konstruktsyy : uchebnoe posobyе / A.H.Voronkov, V.P. Yartsev // *Tambov : Yzd-vo Tamb. hos. tekhn. un-ta*, 2006. - 92 s.

123. Buketov, A.V, Zinchenko D.A., Smetankin S.O.: Temperature impact upon structural and thermal physical properties of epoxy composites modified with 4, 4-sulfonil bis (4, 1-phenylene) bis (n, n-diethyldithiocarbamate). *J. Hydrocarb. POWER Eng.* 3, 2, 52–64 (2016).

124. Сметанкін, С.О., Стухляк, Д.П., Яцюк, В.М., Барановський, В.С.: Теплофізичні властивості модифікованих 2, 4-діамінотолуеном епоксидних матриць. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2 (65), 41–55 (2018).

125. Ferapontov Y.A. A study of kinetics of topochemical processes in nonisothermal mode by derivatographic method / Y.A. Ferapontov, S.B. Putin, L.L. Ferapontova, P.Y. Putin // *Vestnik TSTU*. – 2009. - №4. - P. 207-212.

126. Buketov, A.V., Smetankin, S.A., Akimov, A.V., Kulinich, A.G.: Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* 26 (2), 403–411 (2019).

127. Zatsepin A.F. About assessment of apparent activation energy of exothermic processes on derivatographic data / A.F. Zatsepin, A.A. Fotiyev, I.A. Dmitriyev // *Magazine on inorganic chemistry*. – 1973. - №11. - P. 2883-2885.

128. Broido A.A. Simple sensitive graphical method of treating thermo gravimetric analyze data / A. A. Broido // *J. Polym. Sci.- Part A*. – 1969. – Vol. 7, №2. – P. 1761-1773.

129. Duleba B. Possibility of Increasing the Mechanical Strength of CarbonEpoxy Composites by Addition of Carbon Nanotubes / B. Duleba, F. Greškovič, E. Dulebová, T. Jachowicz // *Materials Science Forum : Surface Engineering and Materials in Mechanical Engineering*. – 2015. – Vol. 818. – P. 299-

302.

130. Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения, примеры и задачи): учебн.[для студ. высш.учеб.завед.] / А.Г.Бондарь, Г.А. Статюха // – К.: Вища школа, 1976. – 184 с.

131. Грушко И.М. Основы научных исследований: Учебник для технических вузов / И.М.Грушко, В.В. Попов и др.; под ред. В.И.Крутова, В.В. Попова // – М.: Высшая школа, 1989. – 400 с.

132. Математические методы планирования эксперимента / под ред. Пененко В.В. – Новосибирск: Наука, 1981. – 250 с.

133. https://international.brand.akzonobel.com/m/150ad14b3d9565b4/original/Intershield_300_rus_A4_20151012.pdf

134. https://www.jotun.com/Datasheets/Download?url=%2FTDS%2FTDS15360_Jotacote+Universal+N10_Rus_RU.pdf

ДОДАТКИ



АКАДЕМІЯ НАУК СУДНОБУДУВАННЯ УКРАЇНИ ACADEMY OF SCIENCE OF SHIPBUILDING OF UKRAINE

Реквизиты предприятия/Company details	
Наименование предприятия/company Name	АНСУ ГО
Счет предприятия в банке/The bank account of the company	26000053206576
Наименование банка/Name of the bank	JSC CB "PRIVATBANK", 1D HRUSHEVSKOHO STR., KYIV, 01001, UKRAINE
SWIFT Code банка/Bank SWIFT Code	PBANUA2X
Адрес предприятия/Company address	UA 54025 Миколаївська м Миколаївпросп Героїв України 6.9
IBAN Code	UA15326610000026000053206576
Банки-корреспонденты/correspondent banks	
Счет в банке-корреспонденте/Account in the correspondent bank	001-1-000080
SWIFT Code банка-корреспондента/SWIFT-code of the correspondent bank	CHASUS33
Банк-корреспондент/correspondent bank	JP Morgan Chase Bank, New York, USA
ИЛИ	
Счет в банке-корреспонденте/Account in the correspondent bank	890-0085-754
SWIFT Code банка-корреспондента/SWIFT-code of the correspondent bank	IRVT US 3N
Банк-корреспондент/correspondent bank	The Bank of New York Mellon, New York, USA



Президент д.т.н. Рижков С.С.

10 «вересня» 2020 року

АКТ № 1/09/2020

ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЧЕРНЯВСЬКОЇ Т.В.


Експертна комісія АНСУ встановила, що результати наукових досліджень автора, а саме: розроблений «Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів» є кращим за відомі світові аналоги аналогічного призначення використовувався при виконанні науково-дослідних (практичних) робіт у напрямку відновлення деталей засобів річкового та морського транспорту антикорозійними модифікованими захисними покриттями.

Реалізація методу шляхом виконання технології і використання складу за оптимального вмісту інгредієнтів захисного антикорозійного покриття дозволило збільшити у 2,0...2,3 рази надійність та міжремонтний період експлуатації устаткування.

Акт не є підставою для фінансових розрахунків.

Голова: Президент д.т.н. Рижков С.С.

ЗАТВЕРДЖУЮ

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

«08» вересня 2020 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційних досліджень Чернявської Т.В.

Комісія у складі: голови – в.о. декана суднової енергетики, к.т.н., доцента Акімова О.В. та членів: доцента кафедри транспортних технологій та механічної інженерії, к.т.н., доцента Сапронова О.О. і доцента кафедри транспортних технологій та механічної інженерії, к.т.н., доцента Браїла М.В. встановила, що результати наукових досліджень автора, а саме:

розроблений метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту;


удосконалена математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів для засобів транспорту використовувались при створенні курсу лекцій з дисциплін «Нові матеріали в техніці», «Інформаційні системи технічного забезпечення суден», а також при підготовці бакалаврів та магістрів із факультету суднової енергетики.

Також, результати дисертаційних досліджень Чернявської Т.В. впроваджені у науково-дослідних роботах: «Закономірності створення антикорозійних і зносостійких полімерних нанокомпозитів для відновлення засобів водного та наземного військового транспорту» (№ д.р. 0119U103636) та «Дослідження і розробка нових матеріалів та технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д.р. 0117U000443 22i/17), які виконувались у Херсонській державній морській академії, де автор приймав участь як виконавець.

Акт не є підставою для фінансових розрахунків.

Голова:

в.о. декана суднової енергетики, к.т.н., доцент

 Акімов О.В.

Члени:

доцент кафедри транспортних технологій
та механічної інженерії, к.т.н., доцент

 Сапронов О.О.

доцент кафедри транспортних технологій
та механічної інженерії, к.т.н., доцент

 Браїло М.В.

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus та WoS:

1. Buketov A. Optimization of ingredients for two-layer epoxy coating for protection of sea and river vehicles / A.Buketov, S.Yakushchenko, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, N.Buketova, T.Ivchenko, I.Fesenko, R.Negrutsa // Lecture Notes in Computational Intelligence and Decision Making: 2020 International Scientific Conference «Intellectual Systems of Decision-making and Problems of Computational Intelligence» // Springer, Cham, 2020. - PP. 612-626. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54215-3>.

2. Buketov A. Investigation of the influence of the synthesized iron-carbide mixture on the adhesive and mechanical properties of epoxy composites for parts of transport machines / A.Buketov, O.Syzonenko, D.Kruglyj, T.Cherniavska, E.Appazov, K.Klevtsov // Engineering, Technology & Applied Science Research. 2020. Vol. 10. N. 5. PP. 6214-6219. URL: <http://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/3750/2337>.

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Чернявська Т.В. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів / Т.В. Чернявська // Науковий вісник ХДМА. – 2020. – № 1 (22). – С. 74-83.

2. Buketov A. Study of heat resistance of epoxy matrix modified by phthalimide for protection of vehicles / A. Buketov, A. Sharko, T. Cherniavska, T. Ivchenko, V. Yatsyuk, I. Okipnyi // Вісник ТНТУ. – 2020. – № 3. – С. 93-101.

3. Чернявська Т.В. Дослідження термостійкості модифікованих епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів / Т.В.Чернявська // Вісник ХНТУ. – 2020. – № 3 (74). – С. 45-50.

4. Чернявська Т.В. Властивості наповнених фітиновою кислотою епоксидних композитів для транспортної галузі / Т.В.Чернявська // Металургія:

Збірн. наук. праць. – Запоріжжя: Запорізький національний університет. – 2020.
– №1 (43). – С. 56-61.

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Шарко О.В. Анализ современных технологий диагностирования действующих комплексов СЭУ / О.В.Шарко, Т.В.Чернявська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон: ХДМА, 21-22 вересня 2017 року). – С. 60-61.

2. Букетов А.В. Модифіковані захисні полімерні покриття для засобів транспорту / А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, А.Г. Кулінич // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», (Тернопіль 14-15 травня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 16.

3. Букетов А.В. Модифікована епоксидна матриця з поліпшеними адгезійними властивостями / А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Т.Вухерер, О.Д.Маляренко // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2020 (Херсон: ХДМА, 27-29 травня 2020 року). – С. 219-2020.

4. Чернявська Т.В. Дослідження впливу синтезованої шихти на адгезійні властивості епоксидних покриттів для деталей транспортних машин / Т.В.Чернявська, Д.В.Житник // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (Херсон: ХНТУ, 08-12 вересня 2020 року). – С. 181.

5. Букетов А.В. Корозійна стійкість полімерних композитних покриттів у агресивних середовищах // А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Д.В. Житник, М.В. Танська // Матеріали міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України», (Тернопіль 28-30 вересня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 54-55.