

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

Кваліфікаційна наукова
робота на правах рукопису

СОЦЕНКО ВІТАЛІЙ ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 667.64:678.026

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ
ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ ВІД ОБРОСТАННЯ

Спеціальність 132 Матеріалознавство
Галузь знань 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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



В.В.Соценко

Науковий керівник

Сапронов Олександр Олександрович, д.т.н., доц.

Херсон – 2023

АНОТАЦІЯ

Соценко В.В. Розробка епоксидних покриттів для захисту засобів транспорту від обростання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Херсонська державна морська академія, Міністерство освіти і науки України, Херсон, 2023.

При експлуатації засобів транспорту значної шкоди завдає обростання металоконструкцій і поверхонь устаткування. Тому, одним з широко розповсюджених методів захисту металоконструкцій від обростання є нанесення захисних полімерних покриттів. Найбільш поширеними засобами підвищення стійкості до обростання є покриття на основі епоксидних зв'язувачів. Для попередження фізико-хімічних процесів обростання поверхонь транспорту полімерні зв'язувачі наповнюють необхідною кількістю органічних і неорганічних наповнювачів, модифікаторів, пасивуючих сполук. Водночас, є актуальним і представляє значний науковий інтерес розроблення матеріалів із високими показниками стійкості до обростання, які екологічно чисті, зокрема і для морського середовища.

Мета роботи – встановити основні закономірності впливу вмісту модифікатора і дисперсних добавок у епоксидному полімері на активацію процесів структуроутворення при формуванні епоксикомпозитних захисних покриттів призначених для інгібування процесу біобростання деталей водного транспорту.

Наукова новизна роботи.

1. Розроблено теоретичні принципи формування реактопластичних матриць, які враховують зв'язки між критичним вмістом твердника поліетиленполіаміну у епоксидному олігомері DER-331, температурою полімеризації ($T = 413 \pm 2$ К), структурою та властивостями полімеру, що дозволило підвищити показники адгезійної міцності покриттів функціонального призначення у 2,2 разів.

2. Вперше встановлено, що введення модифікатора фталевого ангідриду у епоксидний зв'язувач DER-331 за вмісту $q = 0,1 \dots 0,5$ мас.ч. при температурі полімеризації $T = 393 \pm 2$ К забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей матриці у 1,1...1,3 разів і обґрунтовано, що це відбувається внаслідок збільшення щільності структури полімеру за рахунок додаткового обмеження рухливості його структурних елементів при зшиванні матеріалу у присутності зв'язків модифікатора C-O, C=O.

3. Встановлено перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції модифікованих композитів методом термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу та виявлено збільшення у 1,4 разів (відносно полімерної матриці) енергії активації термічної деструкції, початкової температури втрати маси, що свідчить про стійкість хімічних зв'язків до впливу температури.

4. Вперше встановлено раціональне співвідношення різнодисперсних добавок біоцидів (окситетрациклін – $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло – $q = 0,075$ мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі DER-331 ($q = 100$ мас.ч.), що забезпечує формування наногетерогенної структури покриттів та приводить до зміни клітинної мембрани біобактерій з подальшим її руйнуванням за рахунок підвищеної швидкості вивільнення іонів срібла з поверхні полімеру. Доведено, що розроблене покриття має інгібуючий вплив на пробіотичні штами *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Escherichia coli*, оскільки спостерігається зменшення у 1,3...2,5 разів КУО/мл тест-штамів в агресивних середовищах.

У вступі представлено проблему багатьох галузей промисловості – це біологічне обростання металоконструкцій і поверхонь устаткування засобів транспорту, що негативно впливає на термін експлуатації і збільшення економічних витрат, пов'язаних з їх обслуговуванням та ремонтом.

В першому розділі наведено коротку характеристику полімерних матеріалів, зокрема: їх структуру, властивості, переваги і недоліки, галузі застосування. Розглянуто особливості використання полімеркомпозитних

матеріалів при експлуатації засобів морського та річкового транспорту. Розглянуто питання корозії і обростання механізмів і деталей засобів транспорту. Наведені результати дослідження впливу інгібіторів та інгібувальних пігментів (фосфати, оксиди металів, біоциди) на екологічну токсичність та запобігання біообростанню, що безпосередньо впливає на експлуатаційні якості засобів транспорту.

У другому розділі наведено характеристику інгредієнтів, які використано для формування полімерних композитів призначених для інгібування процесу біообростання деталей засобів транспорту. Описано методики, за якими проводили експериментальні дослідження, зокрема: сучасні методики дослідження структури композитних матеріалів (оптична і електронна мікроскопія, диференціальнотермічний і термогравіметричний аналіз, газова хроматографія). Додатково наведено методи дослідження: адгезійної міцності (ASTM D897-08), руйнівного напруження при згинанні (ASTM D 790-03), модуля пружності при згинанні (ASTM D 790-03), ударної в'язкості (ASTM D 6110-18), теплостійкості за мартенсом (ISO 75-2), термічного коефіцієнту лінійного розширення (ISO 11359-2). Представлено методику дослідження біообростання розроблених матеріалів з використанням загальноприйнятих у екомікробіології методів та модельної системи, яка містила нормальну мікрофлору організму людини та тварин. Методами математичної статистики оптимізували склад компонентів для формування покриттів функціонального призначення.

Третій розділ присвячений питанням раціонального співвідношення епоксидного зв'язувача DER-331 з твердниками амінного типу (поліетиленполіамін (ПЕПА) і триетилентетрамін (ТЕТА)) та температурного режиму їх зшивання для формування покриттів з високими показниками адгезійної і механічної міцності. На основі комплексних досліджень властивостей і структури розроблених епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі встановлено, що для формування матеріалів із підвищеними показниками адгезійної міцності доцільно використовувати

композиції наступного співвідношення: епоксидний олігомер DER-331: твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) \rightarrow 100 мас.ч. : 8 мас.ч. (температура зшивання полімеру – $T = 413 \pm 2$ К). За такого вмісту адгезійна міцність при відриві становить – $\sigma_a = 54,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві $\tau = 14,6$ МПа. Для формування матеріалів із підвищеними показниками когезійної міцності доцільно використовувати композиції наступного співвідношення: епоксидний олігомер DER-331: твердник триетилентетрамін (ТЕТА) \rightarrow 100 мас.ч. : 8...10 мас.ч., при температурі полімеризації $T = 393 \pm 2$ К. За такого вмісту руйнівні напруження при згинанні становлять – $\sigma_{z2} = 80,0 \dots 95,1$ МПа, модуль пружності при згині – $E = 2,7 \dots 2,9$ ГПа, ударна в'язкість $W = 7,9 \dots 13,5$ кДж/м².

Додатково у роботі досліджено структурну будову модифікатора методом газової хроматографії з маселективним детектуванням. На основі отриманих спектрів встановлено структурну формулу модифікуючої речовини – $C_8H_4O_3$ і молекулярну масу, яка становить – 148 аом. Молекулярна маса модифікатора за порядком величини співпадає з молекулярною масою твердника ТЕТА (146 аом) і епоксидного олігомера DER-331 (182...192 аом), що вказує про молекулярну сумісність і дозволяє регульовано впливати на процеси структуроутворення, забезпечуючи підвищений ступінь зшивання епоксидних композитів. Представлений хімічний спосіб модифікування епоксидного зв'язувача, внаслідок чого досягнуто підвищеної надійності та терміну експлуатації захисних покриттів. Представлена залежність впливу вмісту модифікатора 2-Бензофуран-1,3-діон на динаміку зміни властивостей і структури полімерних матеріалів. Для забезпечення процесу полімеризації використовували твердник амідного типу (триетилентетрамін ТЕТА). При цьому полімеризували матеріали з дотриманням температурного режиму, тобто за температури – $T = 393 \pm 2$ К. На основі проведених комплексних досліджень визначено раціональний вміст активного модифікатора ($q = 0,1$ мас.ч.) у полімерній матриці, що приводить до поліпшення адгезійних характеристик. Вважали, що отримані

результати дослідження свідчать про активацію структурних елементів зв'язувача до взаємодії з активними С=О групами модифікатора. Така фізико-хімічна взаємодія приводить до впорядкування структури полімеру, що узгоджується із результатами оптичної мікроскопії. Окрім того, вважали, що поліпшення когезійної міцності пов'язано із пластифікуючим впливом, який створює модифікатор. Це у свою чергу забезпечує підвищення рухливості і деформацію структурних елементів зв'язувача та забезпечує рівномірний розподіл різнорідних навантажень по об'єму полімеру.

Методами термогравіметричного, диференційно-термічного аналізу встановлено, що матеріали, які містять модифікатор фталевий ангідрид за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру DER-331, характеризується максимальними показниками термостійкості (значення температури піка екзофекту становить – $T_{max} = 542$ К).

У четвертому розділі розглянуто особливості впливу наносрібла ($d = 10 \dots 100$ нм) і мікродисперсного окситетрацикліну ($d = 5 \dots 10$ мкм), на властивості і структуру розроблених композитів. Показано, що актуальним є використання окситетрацикліну за вмісту $q = 0,5 \dots 1,5$ мас.ч. Отримані показники адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей дають можливість довготривалої експлуатації за рахунок зменшення ймовірності розтріскування і розшарування покриттів. Водночас використання наносрібла за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує суттєве підвищення показників міцності: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість – $W = 20,1$ кДж/м². Це зумовлено помірною рухливістю сегментів та бокових груп макромолекул композиту, що приводить до поліпшення механічної міцності розроблених матеріалів. На основі комплексних досліджень визначено оптимальний вміст нано- і мікродисперсного наповнювачів, що забезпечує максимальні показники адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитів.

Для підвищення експлуатаційних характеристик захисних покриттів проводили експериментально-статистичне планування експерименту (за

допомогою прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI) із урахуванням двох наповнювачів різної дисперсності у епоксидному зв'язувачі. На основі експериментально-статистичного планування визначено вміст інгредієнтів, а, отже, і варіанти покриттів, які в подальшому перевіряли на екоотоксичність і біоплівкоутворення. На основі комплексних досліджень встановлено, що покриття на основі епоксидного олігомеру DER-331, наповнені окситетрацикліном за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. і наносріблом за вмісту $q = 0,075$ мас.ч., забезпечують інгібуючу дію (пригнічують ріст та розмноження мікробіоти) до процесу біообростання, що, у свою чергу, дозволяє рекомендувати розроблені покриття для захисту корпусів водного транспорту від обростання мікроорганізмами.

Дослідно-промислове випробування розроблених матеріалів і технологічних режимів їх формування здійснено у ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» (Україна) та на ремонтному підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (Польща).

Ключові слова: епоксидний зв'язувач, амінний твердник, модифікатор, структурна будова речовини, нанопоповнювач, адгезія, механічна міцність, структура композита, температурний діапазон, екоотоксичність, біоплівкоутворення.

ABSTRACT

Sotsenko V.V. Development of the epoxy anti-fouling coatings for protecting transport vehicles. – Manuscript of qualifying scientific work.

Dissertation in support of candidature for a doctor of philosophy in specialty 132 Materials science. – Kherson State Maritime Academy of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2023.

Fouling of metal structures and surfaces of transport equipment causes significant damage during the operation of vehicles. Therefore, one of the most widespread methods of protecting metal structures from fouling is the application of organic polymer coatings. The most common means for increasing resistance to

fouling are paints based on epoxy binders. To prevent physical and chemical processes of fouling of transport surfaces, polymer binders are filled with a certain amount of organic and inorganic fillers, modifiers, and passivating compounds. At the same time, it is relevant and of considerable scientific interest to develop materials with high resistance to fouling that are environmentally friendly, in particular for the marine environment.

The purpose of the dissertation is to establish the basic regularities of the influence of the content of the modifier and dispersed additives in the epoxy polymer on the activation of structure formation processes during the creation of epoxy composite protective coatings intended for inhibiting the process of biofouling of water transport parts.

Scientific novelty of the work.

1. The theoretical principles of the formation of reactive plastic matrices were developed, which take into account the relationship between the critical content of the polyethylene polyamine hardener in the DER-331 epoxy oligomer, the polymerization temperature ($T = 413 \pm 2$ K) and the structure and properties of the polymer. This made it possible to increase the adhesion strength of functional coatings in 2.2 times.

2. It was found for the first time that the introduction of the phthalic anhydride modifier into the DER-331 epoxy binder at the content of $q = 0.1 \dots 0.5$ wt.% at a polymerization temperature of $T = 393 \pm 2$ K provides an increase in the physical and mechanical properties of the matrix by 1.1...1.3 times and it is substantiated that this is due to an increase in the density of the polymer structure due to an additional restriction of the mobility of its structural elements when crosslinking the material in the presence of C-O, C=O modifier bonds.

3. The course of physical and chemical processes of thermal destruction of modified composites was established by the method of thermogravimetric and differential thermal analysis, and an increase in the activation energy of thermal destruction by 1.4 times (compare to the polymer matrix), the initial temperature of

mass loss increases, which indicates that chemical bonds are resistant to temperature.

4. For the first time, an optimal ratio of dispersed biocide additives (oxytetracycline – $q = 1.5$ wt% + nano Ag – $q = 0.075$ wt%) in the DER-331 epoxy binder ($q = 100$ wt%) was determined. This provides the formation of nanoheterogeneous structure of coatings and leads to a change in the cell membrane of biobacteria with its subsequent destruction due to the rate of release of silver ions from the polymer surface. It has been proven that the developed coating has an inhibitory effect on probiotic strains of *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Escherichia coli*, due to decrease of CFU/ml of test strains in aggressive environments by 1.3-2.5 times.

In the introduction, the problem of many branches of industry is presented - this is biological fouling of metal structures and surfaces of equipment of transport vehicles, which negatively affects the service life and increases the economic costs associated with their maintenance and repair.

The first section presents a brief description of polymer materials, in particular: their structure, properties, advantages and disadvantages, fields of application. The peculiarities of the use of polymer composite materials in the operation of sea and river transport are considered. The issue of corrosion and fouling of mechanisms and parts of transport vehicles was considered. The results of the study of the effect of inhibitors and inhibitory pigments (phosphates, metal oxides, biocides) on environmental toxicity and prevention of biofouling, which directly affects the operational qualities of means of transport, are presented.

The second section substantiates the choice of components for the formation of protective coatings designed to inhibit the process of biofouling of vehicle parts. The methods by which experimental studies were carried out are described, in particular: modern methods of studying the structure of composite materials (optical and electron microscopy, differential thermal and thermogravimetric analysis, gas chromatography). In addition, the conditions and features of the study are given: adhesive strength (ASTM D897-08), fracture stresses during the flexion

(ASTM D 790-03), modulus of elasticity (ASTM D 790-03), impact strength (ASTM D 6110-18), heat resistance according to Martens (ISO 75-2), thermal coefficient of linear expansion (ISO 11359-2). The method of researching biofouling of the developed materials using generally accepted methods in ecomicrobiology and a model system that contained normal intestinal microflora of human and animal organisms is presented. Using the methods of mathematical statistics, the composition of components was optimized for the formation of functional coatings.

The third section is devoted to the issue of the rational ratio of the DER-331 epoxy binder with amine-type hardeners (polyethylene polyamine (PEPA) and triethylene tetramine (TETA)) and the temperature regime of their crosslinking for the formation of coatings with high adhesion and mechanical strength. On the basis of complex studies of the properties and structure of the developed epoxy composite materials and coatings based on them, it was established that for the formation of materials with increased adhesive strength it is advisable to use compositions of the following ratio: DER-331 epoxy oligomer : hardener polyethylene polyamine (PEPA) \rightarrow 100 wt% : 8 wt%, at the polymerization temperature $T = 413 \pm 2$ K. At this content, the adhesive strength at separation is $\sigma_a = 54.6$ MPa, the adhesive strength at shear – $\tau = 14.6$ MPa. For the formation of materials with increased cohesive strength, it is advisable to use compositions of the following ratio: DER-331 epoxy oligomer : hardener triethylenetetramine (TETA) \rightarrow 100 wt% : 8...10 wt%, at the polymerization temperature $T = 393 \pm 2$ K. At this content, fracture stresses during the flexion are $\sigma_{fl} = 80.0...95.1$ MPa, the modulus of elasticity – $E = 2.7...2.9$ GPa, impact strength – $W = 7.9...13.5$ kJ/m².

In addition, the modifier structure was investigated using gas chromatography with mass selective detection. On the basis of the obtained spectra, the structural formula and the molecular weight of the modifying substance was confirmed - C₈H₄O₃, 148 aom respectively. The molecular weight of the modifier by the order of magnitude coincides with the molecular weight of the TETA hardener (146 aom) and the DER-331 epoxy oligomer (182...192 aom), which indicates

molecular compatibility and allows for a regulated influence on the processes of structure formation, providing an increased degree of crosslinking of epoxy composites. The technological aspects of the modification of the DER-331 epoxy oligomer, which ensures high reliability and durability of the developed polymers, are presented. Changes in the structure, adhesive and physical and mechanical properties of the composite material depending on the content of the phthalic anhydride modifier (2-benzofuran-1,3-dione) were studied. For the crosslinking of the epoxy composition, the cold-hardening hardener triethylenetetramine (TETA) was used, the polymerization temperature was $T = 393 \pm 2$ K. According to the results of experimental studies, the optimal content of the 2-benzofuran-1,3-dione modifier in the epoxy matrix with improved adhesive properties was established, which is $q = 0.1$ wt% per 100 wt% of the DER-331 oligomer. The increase in adhesion characteristics is associated with the activation of macromolecule segments of the epoxy oligomer to interact with C=O groups of the modifier, which at the initial stage during physico-chemical crosslinking ensures the orderliness of the polymer structure. Then, as the improvement of physical and mechanical properties is associated with the partial plasticizing effect of the modifier. This provides increased mobility and deformation of the macrochains of the epoxy oligomer and allows the uniform distribution of heterogeneous loads throughout the volume of the polymer.

Using the methods of thermogravimetric, differential thermal analysis, it was established that materials containing the modifier phthalic anhydride at a content of $q = 0.10...0.25$ wt% per 100 wt% of DER-331 epoxy oligomer is characterized by the maximum indicators of heat resistance (the peak temperature of the exo-effect is $T_{\max} = 542$ K).

The fourth section examines the specifics of the effect of nanosilver ($d = 10...100$ nm) and microdispersed oxytetracycline ($d = 5...10$ μm) on the properties and structure of the developed composites. It is shown that the use of oxytetracycline at a content of $q = 0.5...1.5$ wt%. The obtained indicators of adhesive, physico-mechanical and thermophysical properties enable long-term

operation by reducing the probability of cracking and delamination of coatings. Then, as the use of nanosilver at a content of $q = 0.05$ wt% provides a significant increase in strength indicators: fracture stresses during the flexion – $\sigma_{fl} = 102.4$ MPa, impact strength – $W = 20.1$ kJ/m². This is due to the moderate mobility of the segments and side groups of the macromolecules of the composite, which leads to an improvement in the mechanical strength of the developed materials. On the basis of comprehensive research, the content of nano and microdisperse fillers was determined, which provide maximum indicators of adhesive, physical-mechanical and thermophysical properties.

To improve the performance of protective coatings, experimental and statistical planning of the experiment was carried out (using the STATGRAPHICS® Centurion XVI) taking into account two fillers of different dispersion in the epoxy binder. On the basis of experimental and statistical planning, the content of the ingredients and, therefore, the options for coatings were determined, which were subsequently checked for ecotoxicity and biofilm formation. On the basis of comprehensive studies, it was established that coatings based on DER-331 epoxy oligomer, filled with oxytetracycline at a content of $q = 1.5$ wt% and nanosilver at a content of $q = 0.075$ wt% provide an inhibitory effect (suppress the growth and reproduction of microbiota) to the process of biofouling, which, in turn, allows us to recommend developed anti-fouling coatings for the protection of water transport hulls from microorganisms.

Research and industrial testing of the developed materials and technological modes of their formation was carried out at the Epsilon LTD (Ukraine), repair enterprise «Lakiernictwo Samochodowe» (Poland).

Keywords: epoxy binder, amine hardener, modifier, structure of the substance, nanofiller, adhesion, mechanical strength, composite structure, temperature range, ecotoxicity, biofilm formation.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях:

1. Buketov A.V., Sapronova A.V., Brailo M.V., **Sotsenko V.V.**, Yurenin K.Yu., Antonio B.: Polymer composites for improving the resource of pipeline transport. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **5** (2), 63 – 68 (2018). *Журнал входит в наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок здобувача: експериментальні дослідження модуля пружності при згинанні епоксидних композитів та аналіз отриманих результатів).
2. Sapronov O.O., **Sotsenko V.V.**, Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu.: Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. **7** (2), 54 – 60 (2020). *Журнал входит в міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок здобувача: аналіз результатів дослідження фізико-механічних властивостей композитів).
3. Сапронов О.О., Чернявська Т.В., Сапронова А.В., **Соценко В.В.**, Бертем А.: Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу. *Металургія*. **1**, 53 – 59 (2021). *Журнал входит в міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок здобувача: структурний аналіз дослідних матеріалів та обговорення результатів дослідження).
4. Браїло М.В., Якущенко С.В., Кобельник О.С., **Соценко В.В.**, Букетова Н.М., Вороненко С.В.: Створення нанопоповнених епокси-поліефірних композитних матеріалів для захисту елементів суднових технічних засобів. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (22), 155 – 163 (2020). *Журнал входит в міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок здобувача: дослідження теплофізичних властивостей композитних матеріалів).
5. Сапронов О. О., **Соценко В. В.**, Сапронова А. В., Воробйов П. О., Яцюк В. М.: Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (24), 118 – 128 (2021). *Журнал входит в міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок здобувача:

розроблення композитних матеріалів та дослідження адгезійних, фізико-механічних властивостей КМ).

6. **Sotsenko V.V.**: Physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites filled with dispersed particles of oxytetracycline. Scientific Journal "Metallurgy". (1), 30-37 (2022). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.*
7. Sapronov O., **Sotsenko V.**, Sapronova A., Vorobiov P., Braila M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the heat resistance of epoxy composites. Scientific Journal of TNTU. 1 (105), 55-67 (2022). (Внесок здобувача: аналіз дослідження термостійкості модифікованих композитних матеріалів методом ТГА-аналізу).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S., Buketova, N., Sapronova, A., **Sotsenko, V.**: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. Adv. Mater. Sci. Eng. ID 8183761, 1-5 (2019). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: участь в обговоренні результатів дослідження корозійної тривкості).
2. Buketov, A.V., Sapronova, A.V., Sapronov, O.O., Buketova, N.M., **Sotsenko, V.V.**, Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Smetankin, S.O., Kulinich, A.G., Kulinich, V.G.: Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. **11** (2), 113–127 (2020). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: дослідження ударної в'язкості композитних матеріалів наповнених волокнистим наповнювачем).
3. Sapronov, O., Maruschak, P., **Sotsenko V.**, Buketova, N., Bertem, A., Sapronova, A., Prentkovskis O.: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. J. Mar. Sci. Eng. **8** (7),

- 527 (2020). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: проведення досліджень та обґрунтування результатів адгезійної міцності при відриві композитних матеріалів).
4. Sapronov O., Buketov A., Sapronova A., **Sotsenko V.**, Brailo M., Yakushchenko S., Maruschak P., Smetankin S., Kulinich A., Kulinich V., Poberezhna L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*. **13**(1), 81 – 91 (2020). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: аналіз поверхні відриву композитних матеріалів при дослідженні показників адгезійної міцності).
5. Buketov A., Smetankin S., Yakushchenko S. Yurenin K., **Sotsenko V.**, Brailo M., Kulinich V., Sapronov O., Kulinich A., Vrublevskiy R. & Bezbakh O.: Physical/mechanical properties of epoxy composites filled with carbon black nano-dispersed powder for protection of transport vehicles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **12** (2), 1 – 12 (2021). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: підготовка матеріалів для дослідження структури композитних матеріалів та аналіз їх поверхонь зламу).
6. Buketov A.V., Husiev V.M., Kulinich A.G., Yakushchenko S.V., Smetankin S. O., **Sotsenko V.V.**, Yurenin K.Yu.: Epoxy Nanocomposites with Increased Hydroabrasive Wear Resistance for Use in Vehicles. *Journal of nano- and electronic physics*. **13** (5), 05026 – 5 (2021). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: участь у підготовці матеріалів при дослідженні гідроабразивної зносостійкості).
7. Sapronov O.O., Buketov A.V., Yakushchenko S.V., Syzonenko O.M., Sapronova A.V., **Sotsenko V.V.**, Vorobiov P.O., Lypian Ye.V., Sieliverstov I.A., Dobrotvor I.H.: Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **12** (4), 23 – 35 (2021).

Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus (Внесок здобувача: аналіз показників адгезійної міцності поверхні досліджуваних матеріалів).

8. Panda A, Dyadyura K, Valíček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebenyk L, Sapronov O, **Sotsenko V**, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A, Pandová I.: Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. **14**(16), 3275 (2022). *Журнал входить у міжнар. наукометр. базу Scopus* (Внесок здобувача: обґрунтування результатів дослідження екотоксичності і структури композитів методом електронної мікроскопії).

Патенти:

1. Епоксидний адгезив: пат. 135874 Україна: МПК (2019.01), C08L 63/00. № u201901117; заявл. 04.02.2019; опубл. 25.07.2019, Бюл. № 14. (Внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень з визначення адгезійної міцності при відриві).
2. Епоксидний композит із підвищеною пружністю: пат. 136153 Україна: МПК (2019.01) C09D 163/00. № u201901258; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15. (Внесок здобувача: дослідження зміни значення руйнівних напружень при згинанні залежно від вмісту наповнювача).
3. Епоксидний адгезив із дисперсним наповнювачем: пат. 136154 Україна: МПК (2019.01) C09D 162/10. № u201901270; заявл. 07.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15. (Внесок здобувача: оптимізація компонентів епоксидного композиту).
4. Модифіковане епоксидне зв'язуюче с підвищеними адгезійними характеристиками: пат. 137913 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00. № u201904329; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок здобувача: дослідження показників адгезійної міцності матеріалів).
5. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними теплофізичними властивостями: пат. 137920 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00. № u201904340; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок здобувача: дослідження показників теплофізичних властивостей матеріалів).

6. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 137923 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00. № u201904345; заявл. 22.04.2019; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21. (Внесок здобувача: аналіз показників модуля пружності епоксидного композиту).
7. Пристрій для випробування конструкційних матеріалів на розтяг: пат. 141344 Україна, МПК (2020.01) G01N3/08. № u201907669; заявл. 08.07.2019; опубл. 10.04.2020; Бюл. № 7. (Внесок здобувача: обговорення конструкції приладу для випробування матеріалів на розтяг).
8. Спосіб випробування на розтягування зразків матеріалів з малою згинальною жорсткістю: пат. 142724 Україна: МПК (2020.01) G01N 3/00. № u201911947; заявл. 16.12.2019; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. (Внесок здобувача: підготовка матеріалів до провєлення випробувань на розтяг).
9. Затискний пристрій, що самоцентрується, для випробування зразків матеріалів на розтяг: пат. 143840 Україна: МПК (2020.01) G01N 3/08. № u202002002; заявл. 23.03.2020; опубл. 10.08.2020, Бюл. № 15. (Внесок здобувача: аналіз та обговорення конструкції затискного пристрою, що самоцентрується).
10. Зразок для випробування композитних матеріалів на розтяг: пат. 144176 Україна: МПК (2006.01) G01N 3/08. № u202001975; заявл. 23.03.2020; опубл. 10.09.2020, Бюл. № 17. (Внесок здобувача: проведення випробування композитних матеріалів на розтяг).
11. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем: пат. 147125 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00. № u202006818; заявл. 23.10.2020; опубл. 14.04.2021, Бюл. № 15. (Внесок здобувача: участь у формуванні модифікованого епоксидного покриття).
12. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними теплофізичними характеристиками: пат.146929 Україна: МПК (2021.01) C08L 63/00. №u 202006158; заявл. 23.09.2020; опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок здобувача: аналіз та обговорення результатів досліджень).
13. Спосіб виконання модифікованого епоксидного покриття з наповнювачем: пат.147224 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00.

- № u202007236; заявл. 12.11.2020; опубл. 21.04.2021, Бюл. № 16. (Внесок здобувача: оптимізація компонентів епоксидного композиту).
14. Спосіб виконання модифікованого епоксидного композитного покриття з наповнювачем: пат. 147384 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00. № u202006819; заявл. 23.10.2020; опубл. 05.05.2021, Бюл. № 18. (Внесок здобувача: участь у формуванні модифікованого епоксидного покриття).
15. Спосіб виконання модифікованого епоксидного зв'язуючого з поліпшеними фізико-механічними характеристиками: пат. 146930 Україна: МПК (2021.01) C08L 63/00. № u202006159; заявл. 23.09.2020; опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13. (Внесок здобувача: дослідження та аналіз фізико-механічних показників епоксидного композиту).
16. Спосіб виконання композиції з підвищеними теплофізичними і фізико-механічними характеристиками: пат. 148025 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00. № u202006820; заявл. 23.10.2020; опубл. 30.06.2021, Бюл. № 26. (Внесок здобувача: аналіз та обробка результатів експерименту).
17. Спосіб отримання модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеною адгезійною міцністю: пат. 147537 Україна: МПК (2021.01) C08L 63/00. № u202007235; заявл. 12.11.2021; опубл. 19.05.2021, Бюл. № 20. (Внесок здобувача: участь у дослідженні показників адгезійної міцності).
18. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними фізико-механічними характеристиками: пат. 146776 Україна: МПК (2021.01) C09D 163/00. № u202006157; заявл. 23.09.2020; опубл. 17.03.2021, Бюл. № 11. (Внесок здобувача: визначення модуля пружності при згинанні залежно від вмісту наповнювача та обґрунтування отриманих результатів).

Тези доповідей:

1. Браїло М.В., Якущенко С.В., Сапронова А.В., Букетова Н.М., **Соценко В.В.**, Кобельник О.С.: Дослідження впливу матилендіфенілдіізоціанату на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Матер. IV-ої Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». р. 95., Херсон, 12–16 вересня (2018). (Внесок

здобувача: обґрунтування результатів дослідження теплостійкості за Мартенсом розроблених матеріалів).

2. **Соценко В.В.**, Юренин К.Ю.: Влияние отвердителей различной природы на адгезионные свойства эпоксидного связующего. Теоретичні й прикладні проблеми математики, механіки й інформатики: матер. міжн. наук. конф. С. 197 – 198., Караганда, 12 – 13 червня (2019). (Внесок здобувача: обробка результатів досліджень адгезійної міцності).
3. Сапронов А.А., **Соценко В.В.**, Антонио Бертем Да Глория Де Деуш.: Исследование влияния бора кристаллического на ударную вязкость. Теоретичні й прикладні проблеми математики, механіки й інформатики: матер. міжн. наук. конф. С. 193 – 194, Караганда, 12-13 червня (2019). (Внесок здобувача: обговорення результатів дослідження механічних характеристик).
4. Сапронова, А.В., **Соценко, В.В.**, Антоніо, Б., Браїло, М.В., Якущенко, С.В.: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту: Міжн. наук.-техн. конф. «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 306 – 308., Миколаїв, 7-8 листопада (2019). (Внесок здобувача: підготовка обладнання для формування матеріалів, виконання експериментальних досліджень механічної міцності).
5. Алексенко В.Л., Романов Б.В., Сметанкин С.А., **Соценко В.В.**, Юренин К.Ю.: Образец со съёмными головками для испытания материалов на растяжение. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті»: матер. XI Міжн.наук.-практ. конф. pp. 323 – 326., Херсон, 28 – 30 травня (2019). (Внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень механічної міцності).
6. Сапронова А.В., **Соценко В.В.**, Антоніо Б., Браїло В.В.: Створення епоксидних адгезивів для відновлення деталей транспорту. Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-мат. наук: III Міжн. нау.практ. конф. С. 145 – 147., Миколаїв, 12 – 14 вересня (2019). (Внесок здобувача: обробка та аналіз результатів дослідження адгезійної міцності).

7. **Соценко В.В.**, Сапронова А.В.: Відновлення деталей системи газотурбінного нагнітання полімерними матеріалами. Матер. міжн.наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». С.40., Тернопіль, 14 – 15 травня (2020). (Внесок здобувача: обробка показників адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів).
8. Сапронов О.О., **Соценко В.В.**, Бертем А., Сапронова А.В., Юренін К.Ю.: Полімерні матеріали для ремонту обладнання газовидобувної промисловості. Матер. VI-ої міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу». С. 150 – 152., Херсон, 8 –12 вересня (2020). (Внесок здобувача: дослідження показників фізико-механічних властивостей матеріалів).
9. Алексенко В.Л., Букетов А.В., Кулініч В.Г., Сметанкін С.А., **Соценко В.В.**, Юренін К.Ю.: Вплив бетону на роботу розтягнутої арматури при загальному згині композитного дока. Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій: міжн. наук. конф. С. 50., Тернопіль, 28 – 30 вересня (2020). (Внесок здобувача: обговорення результатів досліджень механічної міцності).
- 10.Сапронов О.О., **Соценко В.В.**, Сапронова А.В., Бертем А.: Розробка модифікованих епоксикомпозитів для відновлення деталей водного транспорту. Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сучасної теплоенергетики». С. 58-60., Київ, 10-11 грудня (2020). (Внесок здобувача: обробка показників термічного коефіцієнту лінійного розширення отриманих результатів).
- 11.Сапронов О.О., **Соценко В.В.**, Браїло В.В., Воробйов П.О.: Вплив синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти на адгезійну міцність полімерних композитів. Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування: VIII міжн. наук.-практ. конф. С. 76 – 78., Луцьк, 25 – 28 травня (2021). (Внесок здобувача: формування матеріалів для дослідження показників адгезійної міцності епоксидних композитів).

- 12.Брайло М.В., Якущенко С.В., **Соценко В.В.**, Сапронова А.В., Селіфонова Л.В., Пуськова Т.Г.: Створення епоксикомпозитів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів. Проблеми теорії проектування та виготовлення транспортно-технологічних машин: матеріали міжн. наук.-техн. конф. С. 106 – 108., Тернопіль, 23 – 24 вересня (2021). (Внесок здобувача: обговорення та аналіз результатів досліджень адгезійної міцності).
- 13.Сапронов О.О., Воробйов П.О., Литвиненко О.В., Сапронова А.В., **Соценко В.В.**: Розробка епоксидних композитів призначених для захисту суднових шлюпкових пристроїв. Морские энергетические установки и эксплуатация: IV Междун. морск. науч. конф. МППиО. Одеса – Стамбул, 18-21 квітня (2022). (Внесок здобувача: обговорення та аналіз результатів дослідження руйнівних напружень при згинанні композитних матеріалів).
- 14.Сапронова А.В., **Соценко В.В.**, Воробйов П.О.: Динаміка поширення тріщин наповнених композитних матеріалах. Якість та безпечність товарів: VI міжн. наук.-практ. конф. С. 87-89., Луцьк, 13 травня (2022). (Внесок здобувача: обговорення результатів дослідження ударної в'язкості композитних матеріалів).
- 15.Сапронова А.В., **Соценко В.В.**: Розробка термостійких полімерних матеріалів для транспортної техніки. Прогресивні напрямки розвитку автоматичних технологічних комплексів: VII Міжн. наук.-техн. конф. С. 201-202, Луцьк, 28-30 травня (2022). (Внесок здобувача: дослідження початкової температури втрати маси композитних матеріалів).
- 16.Сапронов О., Воробйов П., **Соценко В.**: Дослідження корозійної тривкості епоксидних композитів у природних умовах. Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання: V Міжн. наук.-техн. конф. С. 88-89, Тернопіль, 28-29 квітня (2022). (Внесок здобувача: підготовка матеріалів до проведення дослідження корозійної тривкості).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
1.1 Характеристика полімерних матеріалів	32
1.2 Використання полімерних матеріалів при експлуатації засобів морського та річкового транспорту	35
1.3 Методи поліпшення корозійної тривкості та попередження обростання устаткування річкової і морської галузі	39
1.4. Висновки до розділу.....	46
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	47
2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів.....	47
2.2. Методи досліджень епоксикомпозитів.....	50
2.2.1 Визначення адгезійних характеристик.....	50
2.2.2 Консольний метод визначення залишкових напружень.....	50
2.2.3 Визначення механічної міцності.....	51
2.2.4 Випробування теплофізичних властивостей.....	51
2.2.5 Дослідження екотоксичності композитних покриттів на металевих тест-пластинах	51
2.2.6. Сучасні методи дослідження фізико-хімічної взаємодії полімерів.....	53
2.3 Статистична обробка результатів при оптимізації інгредієнтів для захисних покриттів.....	53
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	55
3.1. Дослідження впливу твердників різної фізико-хімічної природи на властивості епоксидної матриці	55
3.2. Дослідження впливу модифікатора на структуру, адгезійні та фізико-механічні властивості композитних матеріалів.....	71
3.3. Дослідження впливу модифікатора на структуру, теплофізичні	

властивості композитних матеріалів	79
3.4. Дослідження впливу модифікатора на термостійкість композитних матеріалів.....	84
3.5 Висновки до розділу.....	94
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИБАКТЕРІАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАХИСНИХ НЕОБРОСТАЮЧИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ	97
4.1 Дослідження впливу окситетрацикліну на властивості захисних покриттів.....	97
4.2 Дослідження впливу наносрібла на властивості захисних покриттів.....	105
4.3 Використання методу математичного планування експерименту з метою визначення оптимального вмісту компонентів для формування захисних покриттів функціонального призначення	113
4.4 Дослідження екотоксичності композиційних матеріалів на основі епоксидної матриці DER-331, наповненої домішками-біоцидами.....	126
4.5 Розроблення різнофункціональних епоксикомпозитних покриттів для засобів водного транспорту.....	143
4.6 Висновки до розділу.....	149
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	151
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	154
ДОДАТКИ.....	166

ВСТУП

Актуальність теми. На термін експлуатації підводних і надводних частин корпусу, арматури і трубопроводів систем, надбудов суден впливає їх стійкість до біологічного обростання. Біологічне обростання також негативно впливає на довговічність устаткування річкової і морської галузі, зокрема: підводні трубопроводи, буї, металоконструкції, що контактують з водою у портах.

Одним з найбільш широко розповсюджених методів захисту металоконструкцій від корозії чи обростання є нанесення захисних полімерних покриттів. Для попередження корозійних процесів і обростання поверхонь устаткування водного транспорту полімерні зв'язувачі наповнюють необхідною кількістю органічних і неорганічних наповнювачів, модифікаторів, пасивуючих сполук. Значний науковий і практичний досвід у цьому напрямку висвітлено у працях авторів П.Д. Стухляка, А.В.Букетова, О.О. Сапронова, М.В.Юрженка, В.Л.Демченка, Е.А. Лисенкова. При цьому багаторічні дослідження екологічної токсичності та практичний досвід використання різноманітних добавок довів доцільність лише деяких біоцидів, перелік яких наведений у сучасних директивах водної політики. Практичне використання будь-яких хімічних речовин загострює питання їх екологічної токсичності та впливу на екосистеми. Численні роботи таких авторів як V.Afanas'ev, W.Khalik, T.Amelia, H.Zhao у напрямку дослідження біоаккумуляції антропогенних хімічних забруднювачів вказують на те, що біоциди мають великий період напіврозпаду та здатні накопичуватись в навколишньому середовищі. Тому, на сьогодні існує значний науковий інтерес щодо розроблення полімерних покриттів для захисту водного транспорту, які є екологічно чистими для морського середовища.

Отже, дисертаційна робота спрямована на вирішення науково-технічної задачі – пригнічення розвитку популяції бактеріальних мікроорганізмів, шляхом спрямованого керування процесами структуроутворення

модифікованих епоксикомпозитних матеріалів, що дозволило попередити обростання металоконструкцій і поверхонь устаткування річкового і морського транспорту. Вирішення науково-технічної задачі полягає у розробці нового класу модифікованих епоксикомпозитних покриттів наповнених домішками-біоцидами з високими показниками експлуатаційних характеристик для захисту підводних і надводних частин корпусу суден та їх металоконструкцій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Представлені результати дисертаційної роботи виконувались у рамках держбюджетних тем, де здобувач приймав участь як виконавець, зокрема: «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№д/р 0117U003835), «Розробка антифрикційних нанокompозитних матеріалів для підвищення експлуатаційних характеристик вузлів тертя наземного і водного транспорту» (№д/р 0120U101566), «Спрямоване керування структуроутворенням нановуглецевовмісних полімерних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик транспорту» (№д/р 0121U107610), «Розробка епоксидних нанокompозитів для збільшення ресурсу роботи засобів морського, річкового транспорту і військової техніки» (№д/р 0120U101567).

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – встановити основні закономірності впливу вмісту модифікатора і дисперсних добавок у епоксидному полімері на активацію процесів структуроутворення при формуванні епоксикомпозитних захисних покриттів, призначених для інгібування процесу біобростання деталей водного транспорту.

Теоретичні і практичні завдання, що передбачається виконати для досягнення мети дисертаційної роботи:

1. Виконати аналіз літературних джерел стосовно використання зв'язувачів і складових інгредієнтів при розробленні полімерних покриттів із підвищеними експлуатаційними характеристиками для захисту

металоконструкцій і деталей технологічного устаткування водного транспорту;

2. Дослідити вплив вмісту твердників різної фізико-хімічної природи та температурного режиму затвердження полімерних композицій на адгезійну і когезійну міцність захисних покриттів;

3. Провести аналіз структури синтезованого модифікатора для визначення його хімічної активності та дослідити вплив добавки на адгезійні, фізико-механічні, теплофізичні властивості епоксидної матриці;

4. Дослідити вплив вмісту добавок-біоцидів різної фізико-хімічної природи на структуру, адгезійні, когезійні властивості покриттів та провести оцінку токсичності і інгібування процесу біообростання розроблених епоксидних композитів;

5. Оптимізувати склад інгредієнтів та технологію формування покриттів функціонального призначення для інгібування процесу біообростання деталей водного транспорту;

6. Здійснити впровадження нових покриттів, призначених для інгібування процесу біообростання, у промисловість.

Об'єктом дослідження є особливості перебігу процесів структуроутворення модифікованих композитів на основі епоксидного олігомеру, наповненого добавками-біоцидами різної фізико-хімічної природи.

Предметом дослідження є модифіковані епоксидні композити з комплексом дисперсних добавок-біоцидів.

Методи дослідження. Здобувачем використано відомі методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних властивостей композитів. Для дослідження фізико-хімічної взаємодії розроблених полімерів використано сучасні методи, зокрема: диференціально-термічний (ДТА), термогравіметричний (ТГА) аналіз, оптична мікроскопія (мікроскоп моделі ХЛ-17АТ); визначення екотоксичності композитних поверхонь на металевих тест-пластинах

проводили з використанням методів, загальноприйнятих у екомікробіології; аналіз структури та мікрорельєфу поверхонь при дослідженні біообростання композитів проводили з використанням методу скануючої електронної мікроскопії. Для оптимізації інгредієнтів захисного покриття проводили математичне планування експерименту із використання прикладного пакету STATGRAPHICS® Centurion XVI.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено теоретичні принципи формування реактопластичних матриць, які враховують зв'язки між критичним вмістом твердника поліетиленполіаміну у епоксидному олігомері DER-331, температурою полімеризації ($T = 413 \pm 2$ К), структурою та властивостями полімеру, що дозволило підвищити показники адгезійної міцності покриттів функціонального призначення у 2,2 разів.

2. Вперше встановлено, що введення модифікатора фталевого ангідриду у епоксидний зв'язувач DER-331 за вмісту $q = 0,1 \dots 0,5$ мас.ч. при температурі полімеризації $T = 393 \pm 2$ К забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей матриці у 1,1...1,3 разів і обгрунтовано, що це відбувається внаслідок збільшення щільності структури полімеру за рахунок додаткового обмеження рухливості його структурних елементів при зшиванні матеріалу у присутності зв'язків модифікатора C-O, C=O.

3. Встановлено перебіг фізико-хімічних процесів термічної деструкції модифікованих композитів методом термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу та виявлено збільшення у 1,4 разів (відносно полімерної матриці) енергії активації термічної деструкції, початкової температури втрати маси, що свідчить про стійкість хімічних зв'язків до впливу температури.

4. Вперше встановлено раціональне співвідношення різнодисперсних добавок біоцидів (окситетрациклін – $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло – $q = 0,075$ мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі DER-331 ($q = 100$ мас.ч.), що забезпечує формування наногетерогенної структури покриттів та приводить

до зміни клітинної мембрани біобактерій з подальшим її руйнуванням за рахунок підвищеної швидкості вивільнення іонів срібла з поверхні полімеру. Доведено, що розроблене покриття має інгібуючий вплив на пробіотичні штами *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Escherichia coli*, оскільки спостерігається зменшення у 1,3...2,5 разів КУО/мл тест-штамів в агресивних середовищах.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених комплексних експериментальних досліджень і отриманих результатів створено новий клас епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі з поліпшеними властивостями, що забезпечують інгібування процесу біообростання поверхонь технологічного устаткування транспорту.

Розроблено математичну модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні полімерних матеріалів, яка враховує комплексний вплив добавок-біоцидів і оцінку динаміки токсичності та інгібування процесу біообростання покриттів призначених для устаткування водного транспорту.

Дослідно-промислова перевірка розроблених матеріалів та технологію їх формування впроваджено у ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ, Україна) та у ремонтному підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща).

ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД». Впровадження розроблених модифікованих полімерних компаундів, призначених для відновлення насосно-компресорних труб і арматури та антикорозійного захисту поверхонь металоконструкцій дозволяє: підвищити стійкість до біообростання металоконструкцій у 1,0..1,5 разів; антикорозійні властивості поверхонь металоконструкцій у 1,0..1,5 разів.

Ремонтне підприємство «Lakiernictwo Samochodowe». Впровадження розроблених модифікованих епоксидних композитних матеріалів, призначених для відновлення корпусних деталей засобів транспорту дозволяє: підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5...2,0 разів

і збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 разів.

Особистий внесок здобувача. Соценком В.В. обґрунтовано вибір інгредієнтів для формування полімерних матеріалів. Теоретичне обґрунтування результатів дослідження, зокрема закономірностей впливу модифікатора і біоцидів на властивості і структуру епоксидних композитів, проведено у співпраці науковим керівником та з членами наукової школи «Матеріалознавство, експлуатація і ремонт засобів транспорту». Здобувач самостійно виконував комплекс експериментальних випробовувань передбачених індивідуальним планом.

Апробація результатів дисертації. Апробацію і обговорення експериментальних результатів дослідження здійснено: IV-й Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018 р.); Міжн. наук. конф. «Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 р.); Міжн. наук.-техн. конф. «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2019 р.); XI-й Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (MINTT-2019) (Херсон, 2019 р.); III-й Міжн. наук.-практ. конф. «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2019 р.); Міжн. наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2020 р.); VI-й Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2020» (Херсон, 2020 р.); Міжн. наук. конф. «Важливі аспекти практичного застосування здобутків сучасної науки і новітніх технологій: (до 175-ліття від дня народження)» (Тернопіль, 2020 р.); Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сучасної теплоенергетики» (Київ, 2020 р.); VIII Міжн. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2021 р.); Міжн. наук.-техн. конф. «Проблеми теорії проектування та виготовлення транспортно-технологічних машин»

(Тернопіль, 2021 р.); IV-й Міжн. морск. наук. конф. «Морские энергетические установки и эксплуатация» (Одеса, 2022 р.); VI-й Міжн. наук.-практ. конф. «Якість та безпечність товарів» (Луцьк, 2022 р.); VII-й Міжн. наук.-техн. конф. «Прогресивні напрямки розвитку автоматичних технологічних комплексів» (Луцьк, 2022 р.); V-й Міжн. наук.-техн. конф. «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання» (Тернопіль, 2022 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 49 наукових працях, включаючи 8 статей у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 7 статей у фахових виданнях, 16 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, отримано 18 патентів на корисну модель України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, основних висновків, списку використаної літератури та додатків. Робота викладена на 143 сторінках машинописного тексту, містить 49 рисунків, 27 таблиць, загальний обсяг дисертації складає 173 сторінки.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зменшення терміну експлуатації чи припинення функціонування технологічного устаткування водного транспорту пов'язано із впливом агресивного середовища, що у першу чергу призводить до руйнування їх зовнішніх поверхонь. На сьогодні існує багато способів захисту поверхонь металоконструкцій, технологічного устаткування від дії агресивних середовищ, включаючи використання спеціальних покриттів та матеріалів з високою стійкістю до впливу зовнішніх факторів. Такі заходи дозволяють значно продовжити термін експлуатації техніки та зменшити витрати на обслуговування, ремонт чи експлуатацію. Водночас, постійно зростаючі вимоги, які висувають до вже існуючих покриттів, спонукають до розробки нових полімерних матеріалів для захисту металоконструкцій і технологічного устаткування засобів водного транспорту.

1.1. Характеристика полімерних матеріалів

На сьогодні з'являється ряд нових матеріалів, які конкурують з традиційними. Серед них можна виділити три основні групи: метали (сплави, інтерметаліди, аморфні матеріали, покриття та плівки), кераміка (технічна або композити з керамічною матрицею) та пластмаси (сплави полімерів, композити з реактопластичною матрицею, композити з термопластичною матрицею). При цьому критеріями вибору матеріалів для застосування у промисловості є: відносна вартість та з урахуванням довговічності, стійкість до корозії, міцність, технологічність та ін. Перспективним напрямом підвищення довговічності і забезпечення надійності металоконструкцій транспорту, що працюють в умовах впливу зовнішніх (температура, вологість, вплив морського середовища, ультрафіолетове випромінювання,

знижений атмосферний тиск, роса, туман) та механічних факторів (абразивний знос, різнорідні навантаження, тертя, вібрація) є виготовлення нових полімеркомпозитних матеріалів (ПКМ), що поєднують комплекс поліпшених властивостей [1–9].

Полімеркомпозити – це штучно виготовлені матеріали, до складу яких входять два або більше інгредієнти [2-4]. Основою для композиту є матриця (або зв'язувач) у яку раціонально введені армуючі добавки (або наповнювачі).

За матеріалом зв'язувача полімерні композити класифікують: термопласти (поліолефіни, аліфатичні й ароматичні поліаміди, фторопласти); реактопласти (фенопласти, амінопласти, епоксидні, поліефірні, кремнійорганічні); еластомери (вулканізований, натуральний, бутиловий, бутадієн-нітрильний каучуки). До таких КМ належать і металополімери [9].

Термопласти – це тверді матеріали які під дією фізичного впливу – температури (плавлення) переходять у в'язкотекучий стан (розплав полімеру) і як наслідок, їх наступне перероблення у виробі пов'язане із маніпуляціями з розплавом. За незначного підвищення температури молекули починають рухатися, що забезпечує коливання зв'язків, у результаті чого термопласти стають пластичними. При перевищенні критичних температур, міжмолекулярні зв'язки руйнуються, що забезпечує перехід із еластичного, у в'язкоплинний стан. За умови зниження температури й охолодження весь процес проходить у зворотному напрямку[3, 6, 7]. Використовують їх для виробництва різних деталей транспорту: панелей, бамперів, решіток радіатора, підшипників ковзання та ін. Так, наприклад, використання ароматичного поліаміду фенілону [10–12] наповненого дрібнодисперсним порошком карбонільного нікелю забезпечує підвищення зносостійкості фенілону при терті без змащування практично в 11 разів, а відносно бронзи – в 26 разів при терті зі змащуванням. Такі матеріали не поступаються по зносостійкості бронзі БрО5Ц5С5, текстоліту ПТК та іншим антифрикційним матеріалам. При цьому проведення

виробничих випробувань дозволяє стверджувати про ефективність і доцільність використання розроблених матеріалів на основі термопласту для використання у якості шворневих втулок в пасажирському електротранспорті та підтримувальних роликів і підшипників ланцюгових конвеєрів в сільськогосподарському обладнанні. Водночас слід констатувати, про доцільність використання таких полімерів у вузлах тертя механізмів водного транспорту.

Реактопласти (терморективні полімери) – це матеріали які під дією зовнішніх факторів (температура, випромінювання, тиск) або додаткових реагентів переходять у неплавкий і нерозчинний стан в наслідок фізико-хімічних перетворень (реакції зшивання і тверднення). У якості зв'язувача переважно використовують олігомери з молекулярною масою до $M = 1500$ гр/моль. Окрім того, для поліпшення властивостей реактопластів використовують наповнювачі, пластифікатори, модифікатори, де їх раціональний вміст дозволяє змінювати структуру, а, отже, і комплекс показників фізико-механічних і теплофізичних характеристик. Так, наприклад, для виготовлення елементів гальмівної системи автомобілів авторами [13] використано реактопласт, що містить у своєму складі: скловолокно – 6 мас.ч., арамідне волокно – 1 мас.ч., лак КО-915Б – 20 мас.ч., порошок алюмінію – 7 мас.ч. Такі матеріали за показниками трибологічних характеристик у 3-4 рази перевищують провідні аналоги.

Для зменшення крихкості склоподібних або кристалічних полімерів використовують еластомери, які стійкі до термічних впливів [9]. Так, наприклад, для відновлення поверхонь і усунення зазорів деталей суднових турбонагнітачів застосовують полімерні матеріали на основі еластомеру ГЕН-150, який характеризує собою продукт поєднання нітрильного каучуку марки СКН-10 із смолою БДУ [14, 15]. Основним недоліком ГЕН-150 є низька адгезійна міцність (10...15 МПа) і незначна стійкість до питомих навантажень. Тому, під дією статичних і динамічних навантажень, впливу агресивного середовища постійно змінюється форма робочих поверхонь

елементів турбонагнітачів, збільшуються зазори у з'єднаннях, що неминуче призводять до зміни експлуатаційних характеристик суднових двигунів.

Вимоги до матриць можна розділити на три групи:

- міцність (у тому числі адгезійна), жорсткість, теплостійкість;
- пластичність, тріщиностійкість, ударну в'язкість;
- засвоюваність, технологічність.

У композитних матеріалах (КМ) конструкційного призначення добавки (наповнювачі) зазвичай забезпечують необхідні механічні характеристики (міцність, пластичність, жорсткість і т. д.) [16, 17].

За структурою і розміщенням добавок розрізняють наступні композити:

- композити на основі коротких і безперервних волокон (хаотично армовані короткими (дискретними) з хаотичною орієнтацією у матриці;
- дисперсно-наповнені композити (органічними та неорганічними добавками природного або штучного походження).

Армуючі волокна можуть бути скляними, вуглецевими, органічними. Відомі також високотермостійкі борні і карбідокремнієві волокна, які також використовуються для армування полімерів. Матеріали на основі дискретних волокон мають ту ж природу, що і на основі безперервних волокон [18–28].

На відміну від волокнистих композитних матеріалів у дисперсно-наповнених композитах матриця є основним елементом, що сприймає навантаження, а дисперсні частинки гальмують в ній рух дислокацій. Високу міцність досягають шляхом введення у полімерну матрицю нанорозмірних добавок [29–34].

1.2. Використання полімерних матеріалів при експлуатації засобів морського та річкового транспорту

Морська галузь характеризується одним незмінним параметром, а саме можливістю до скороченням витрат на обслуговування суднового устаткування, підвищенням безпеки та охорони навколишнього середовища.

Тому, широкого використовують прилади та механізми на основі полімерних композитних матеріалів. За сукупністю своїх конструкційних властивостей полімерні матеріали перевершують не тільки високоякісні вуглецеві сталі, а також алюмінієві та титанові сплави. Основні напрями використання композитних матеріалів в суднобудівництві належить, як великогабаритним (фундаментні підклатки) так і малогабаритним елементам конструкцій (ущільнюючі елементи) без використання дороговартісних форм при виробництві. Такий широкий діапазон використання полімерів, дає можливість зменшити не тільки кількість елементів і вузлових з'єднань, а й масу самої конструкції, поліпшується їх жорсткість та міцність. Також, актуальним є використання композитних сендвіч панелей. Їх незначна вага та високі показники допустимих навантажень призвели до будівництва швидкохідних суден [35]. До основних ключових переваг таких конструкцій можна віднести також кращу плавучість на відмінно від металевих аналогів та вбудовану теплоізоляцію. Сендвіч-структури, як правило, дозволяють обійтися без найнижчого рівня ребер жорсткості, надаючи гладкі поверхні та компакту структуру.

Завдяки своїй анізотропії, композитні матеріали, використовуються для зменшення витрат на будівництво, експлуатацію та обслуговування, оскільки вони характеризуються низьким ступенем корозії, незначною масою, відповідають екологічним вимогам щодо перебування судна в морських та річкових агресивних середовищах [36].

Комбіновані композитні матеріали є альтернативою, так як не потребують зварювальних робіт, що додатково вимагає перебування судна у доках і характеризується підвищеною небезпекою при ремонтних роботах. При цьому у відновлених деталях таким методом є ряд недоліків, а саме виникнення залишкових напружень, жолоблення матеріалу, хімічна неоднорідність та складність контролю над якістю виконаних робіт. Елементи транспорту, на основі полімерних матеріалів, позбавлені таких недоліків і дають можливість проведення ремонтних робіт безпосередньо під

час експлуатації судна. Велику увагу приділяють унеможливленню виникнення пожежної загрози. Прикладом є цивільні судна, де згідно конвенцій SOLAS вказано, що матеріали в багатьох конструкціях повинні бути позбавленні здатності горіти. Таке твердження звичайно притаманне сталевим елементам, що фактично унеможливорює використання другорядних матеріалів на основі композитів. Однак на сьогоднішній день існують модифіковані епоксидні смоли, які характеризуються відсутністю можливості горіння при експлуатаційних та аварійних ситуаціях і забезпечують пожежну безпеку, подібну або кращу, ніж загальноприйняті сталеві конструкції.

Ще однією з переваг таких матеріалів, є їх можливість при виготовленні адаптуватися, до будь-якої геометричної форми і можливість встановлення в будь-яких конструкціях. Саме тому вони можуть використовуватися не тільки для створення нових деталей та механізмів, а також при відновлюваних роботах вже існуючих.

Наприклад, ще одним із напрямів застосування полімерних КМ є запобігання кавітаційній ерозії кермового управління судна в наслідок утворення парогазованих мікробульбашок, що виникає при обертанні лопатей гребних гвинтів, поширюючи при цьому як ерозію так і корозію, а також призводять до руйнації відповідальних і дороговартісних вузлів [37]. Саме через такі процеси відбувається зміна тиску в рідині, тобто її стискання, розширення та пульсування і в подальшому пошкодження частинок твердих тіл які перебувають в агресивному середовищі. Наслідки таких руйнувань є досить швидкоплинними. Запобігання кавітаційній ерозії має високе значення при експлуатації високошвидкісних агрегатах, таких як контейнеровози та пасажирські судна. Тому використання деталей і покриттів на основі полімерних матеріалів, або їх комбінація з іншими загальноприйнятими матеріалами, дозволяє попередити завчасні аварійні ситуації. Таку тенденцію можна спостерігати в широкому діапазоні досліджень висвітлених у наукових працях [38].

Проводячи аналіз літературних джерел можна також стверджувати про широке застосування полімерних матеріалів при виробництві деталей машин, які в подальшому використовуються для побудови силових агрегатів суден [39]. Такий вибір можна пояснити підвищеними показниками зносостійкості, стійкості до впливу різного роду хімічних середовищ, можливості зміни в широкому діапазоні властивостей за рахунок поєднання полімеру з модифікованими речовинами. Використання полімерів порівняно зі сталлю в сучасному суднобудуванні обумовлено підвищеною тривалістю використання, значним зменшенням маси деталей та відносно нижчою собівартістю при їх виготовленні. Крім досить компактних розмірів та невеликої ваги, суттєву увагу привертає низький коефіцієнт тертя таких матеріалів при їх взаємодії зі сталлю, що підвищує термін експлуатації вузлів тертя в декілька разів. Рівень шуму при цьому зменшується і покращує комфортність роботи керуючого персоналу машиного відділення. Зазначені вище вимоги дозволяють використовувати полімери для виготовлення таких відповідальних деталей як:

- напрямні та опорні ролики механізмів, шківів;
- підшипники ковзання, направляючі та вкладиші вузлів тертя (можливість працювати без змащення), втулки для коліс;
- зубчасті колеса, шестерні, гвинти різних пристроїв та механізмів.

Всі ці елементи характеризуються високою стійкістю до ударних динамічних навантажень, а також дозволяє їх використання в агресивних середовищах. В свою чергу високі показники теплостійкості забезпечують роботу елементів навіть при досить високих температурах які коливаються в межах від $T = 313 \text{ K}$ до $T = 438 \text{ K}$ зі збереженням своїх фізико-механічних властивостей.

Однією з проблем при експлуатації водного транспорту, є корозія. Саме тому одним з найбільш широко розповсюджених методів захисту металевих елементів від корозії, є нанесення органічних полімерних покриттів. Найбільш поширеними засобами для підвищення корозійної стійкості, є

фарби, основною яких є епоксидні, кремнійорганічні, акрилові, поліефірні та поліуретанові смоли, які можуть бути наповнені певною кількістю неорганічних часток або пасивуючих сполук [40]. Така комбінація структурних елементів уповільнює корозійні процеси. Серед найбільш розповсюджених видів наповнювачів можна виділити:

- порошкоподібні (графіт, мідь, алюміній та ін.);
- волокнисті (азбестові частинки, металевий дріт та ін.);
- шаровидні (склотканина, металеві листи та ін.).

Епоксидні смоли у якості захисного покриття надають бар'єрний ефект, відокремлюючи метал від корозійного водного середовища. Проте бар'єрні властивості часто виявляються недостатніми, оскільки агресивні іони можуть проникати через пори покриття, ініціюючи корозійні процеси [41].

Підсумовуючи все вище вказане можна стверджувати, що композитні матеріали характеризуються досить широким функціональним діапазом, починаючи від антикорозійних та протиобростаючих захисних покриттів і закінчуючи відповідальними елементами, механізмів транспорту.

1.3. Методи поліпшення корозійної тривкості та попередження обростання устаткування річкової і морської галузі

Пошук засобів підвищення експлуатаційних характеристик механізмів і деталей морського транспорту відповідає загальної концепції сталого розвитку, яка передбачає збереження та раціональне використання морських ресурсів, впровадження принципів сталого споживання та виробництва [42–48]. Одним з підходів підвищення ресурсу роботи деталей та механізмів морського транспорту є використання композитних матеріалів для протидії руйнуванню робочих поверхонь внаслідок корозійного руйнування та захисту поверхонь від обростання [49–52]. Біологічне обростання призводить до зменшення терміну експлуатації підводних і надводних частин корпусу, арматури і трубопроводів систем, надбудов суден, буїв і металоконструкцій,

що безпосередньо контактують із водою [43–46]. Для вирішення проблеми традиційно використовують модифіковані епоксидні композити [53–58]. Для подібного модифікування використовують інгібітори, або інгібувальні пігменти. Для попередження біологічного обростання металоконструкцій використовують нанопористі алюмосилікатні мінерали (цеоліти) [59–62], що забезпечують іонний обмін з катіонами металів. Водночас авторами показано [63], що використання цеолітів, для попередження біологічного обростання металоконструкцій, є не досить ефективним. Тому, перспективним аспектом для досліджень є створення нових інгібувальних композицій на основі цеоліту. У цьому напрямку ефективним може бути використання у якості добавок для реактопластичної матриці цеоліту, модифікованого катіонами лантану (III), в суміші з дисперсним фосфатом. А в роботі [60] показано, що композиція фосфату цинку та цеоліту, модифікованого катіонами кальцію, підвищує захисні властивості поліуретанового покриття на алюмінієвому сплаві в середовищі кислого дощу. Однак механізм захисної дії цеоліт/фосфатної інгібувальної композиції вивчений не в повній мірі, а фосфат цинку використовувався тут у вигляді звичайного мікропорошку. Водночас той же фосфат чи інший екологічно-безпечний інгібітор могли би бути інтеркальовані у пористу структуру цеолітного мінералу з утворенням наноструктурованого композитного матеріалу з підвищеними протикорозійними властивостями.

Водночас устаткування річкової і морської галузі зазнає руйнування металу чи металоконструкцій за умов дії мікроорганізмів, що у свою чергу призводить до обростання. Ініціювання процесу обростання металоконструкцій переважно виникає через присутність бактерій і грибків у на контактних поверхнях субстрату у водного середовища [55–58]. Переважно обростання протікає спільно з корозією у неелектролітах і ініціює та інтенсифікує їх. На попередньому етапі процесу обростання на поверхні металу можуть з'являються невеликі заглиблення, раковини, нерівності, які можуть бути заповнені продуктами корозії [64–66].

Слід зазначити, що плив мікроорганізмів на корозійний процес та їх значне зосередження на днищі морських суден може суттєво гальмувати їх рух, за рахунок опору руху збільшується витрата палива. У середовищі морської води, біообростанню піддаються матеріали виготовлені із сплавів, до складу яких входять наступні компоненти: нікель, алюміній, свинець, олово [56–64].

На сьогодні значна більшість не обростаючих фарб містять в якості пігментів окис ртуті, роданид і окис міді (I), сполуки цинку, миш'яку та інших металів, а також органічні сполуки: біс-(трибутилолова) оксид, діметилдітіокарбамати цинку і заліза, фенілацетат ртуті та ін. Застосовують оловоорганічні з'єднання для попередження біологічних пошкоджень та обростання металоконструкцій. Також для попередження обростання використовують ряд бактерицидних пігментів, зокрема: мідь (I) оксид і ртуть (II) оксид, барій метаборат $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$. Ці пігменти забезпечують захист від бактеріального впливу при генеруванні 1-10 мг токсичних іонів (ртуті та міді) зі 100 см^2 поверхні покриття протягом доби. Найбільш дієвими отрутами для морської флори і фауни є сполуки ртуті і міді, дія цих сполук за вмісту $1 \cdot 10^{-4}$ г/л вбиває найпростіші водорості, а ртуть має таку ж дію при вмісті її в воді $1 \cdot 10^{-6}$ г/л [65–67]. Тоді як дія ртуті і міді заснована на їх здатності переходити в іонний стан та безпосередньо розчиняються у воді або здатні утворювати нові розчинні сполуки [66–73]. Додатково для попередження біологічного обростання застосовують ртуть оксид, мідь (I) оксид і мідьроданид при формуванні лакофарбових матеріалів. Дія цих нерозчинних у воді сполук обумовлена їх здатністю вступати в реакцію з хлоридом натрію, що міститься в морській воді. В результаті цієї реакції утворюється подвійна сіль $2NaCl \cdot HgCl_2$; в присутності мідь (I) оксиду, який є звичайним компонентом необростаючих фарб, утворюється більш складна сіль складу $6NaCl \cdot 3HgCl_2 \cdot CuCl_2$. Обидві солі розчиняються у воді з утворенням вільних іонів ртуті та міді. Білий пігмент барій метаборат незначно розчинний у воді (0,3%), рН водної витяжки 10-10,5. Барій

метаборат надає лакофарбовим покриттям стійкість до біологічного обростання [67–76]. Отже, використання таких компонентів при формуванні покриттів, можливе для захисту підводної частини суден, плавучих доків і портових споруд від обростання морською флорою і фауною.

Металеві, оксидні або сольові сполуки на основі міді та срібла є одними з найбільш широко застосовуваних протимікробних засобів [77], що попереджують утворення морської біокорозії. Мідь дешевша за срібло, але піддається корозійним процесом у стандартних умовах. За рахунок токсичної дії їх іонів попереджається процес обростання устаткування річкової і морської галузі, зокрема днища морських суден. Актуальним є застосування срібла у вигляді добавок на основі солі, наприклад, нітрату срібла, що дозволяє зменшити вартість речовини відносно металевої форми.

Водночас, авторами [78, 79] показано, що використання часток оксиду і карбонату срібла є досить ефективним при формуванні захисних покриттів. Використання механічної суміші карбонату та оксиду срібла (дисперсністю 0,5 мкм) за вмісту $q = 0,050 \dots 0,250$ мас.ч. у об'ємі ректопластичного зв'язувача забезпечує формування композиту з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 40,05$ МПа, руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{z2} = 48,00 \dots 50,00$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,00 \dots 3,24$ ГПа, $a = 18,53$ кДж/м². Водночас композити наповнені частками срібла стійкі до впливу температур. У роботі [80, 81], показано, що максимальне значення температури піка екзоэффекту, яке становить $T_{max} = 555,8$ К характеризує стійкість до руйнування фізико-хімічних зв'язків розробленого матеріалу. Доведено, що визначальними параметрами у процесі експлуатації наповнених полімерів є перебіг екзотермічних ефектів, які впливають на початок структурних перетворень. На основі дослідження таких хіміко-термічних перетворень можливо визначити склад розроблених полімерів для їх експлуатації в умовах впливу підвищених температур. Методом спектральних вимірювань, авторами [82] показано, що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 456,3$ К відсутність смуг поглинання не виявлено, а це

у свою чергу забезпечує надійну експлуатацію полімерних матеріалів до максимальної температури $T=456,3$ К. Таким чином можна стверджувати про можливість використання полімерних матеріалів для поліпшення антикорозійних властивостей палубних механізмів водного транспорту, а також для відновлення і підвищення експлуатаційних характеристик елементів дейвудних комплексів.

Також авторами [83–86] показано, що наночастки срібла мають здатність адгезії до клітинної стінки бактерій і згодом проникати в неї, викликаючи проникність зміни клітинної мембрани, а згодом і загибель клітин. При цьому на поверхні клітини утворюється «яма», що збільшує накопичення наночастинок срібла на поверхні клітини [87]. Утворення вільних радикалів наночастинами срібла також може розглядатися як пояснення загибелі клітин. Результати електронно-спінової резонансної спектроскопії свідчать про утворення вільних радикалів наночастинами срібла, коли вони контактують з бактеріями. Ці радикали можуть пошкодити клітинну мембрану і зробити її пористою, що призводить до її загибелі [88, 89]. Незважаючи на всі ці механізми, вивільнення іонів срібла наночастинами також пропонується як основний токсичний механізм [90]. Композити наповнені наночастинами срібла, здатні повністю усунути бактерії протягом 24 годин, тоді як композити наповнені мікрочастинами, що містить 1,9 мас.% срібла, вбивають лише близько 80% бактерій за той же час. Швидкість вивільнення іонів срібла з нанокompозитів приблизно на порядок вище порівняно з мікрокомпозитами через значно більшу питому поверхню наночастинок. Проведені дослідження особливостей структурної організації та антимікробних властивостей нанокompозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок Ag (до 0,5 %) показали, що вони характеризуються високою антимікробною активністю відносно штамів *S. aureus* та *E. coli*.

Отже, частки металів можуть бути надзвичайно токсичним для більшості бактерій у надзвичайно низьких концентраціях. Через біоцидну

активність деякі конкретні метали використовують як антимікробні засоби. При використанні таких добавок у термореактивному зв'язувачі, механізм антимікробної дії полімерного композиту буде базуватися на вивільненні іонів металів. Зокрема відбувається адсорбція бактерій на поверхні полімеру, що викликає дифузію води через полімерну матрицю за рахунок середовища, оточеного бактеріями. Після цього вода з розчиненим киснем потрапляє на поверхню вбудованих металевих часток, забезпечуючи процеси розчинення або корозії, і таким чином вивільняються іони металів. Іони металів досягають складної поверхні, пошкоджуючи мембрану бактерій і можуть дифундувати в бактерії.

Окремим напрямком попередження обростання устаткування річкової і морської галузі є використання біоцидів [65]. Однією з ключових причин пошуку та розробки нових біоцидів та їх застосування є нестійкий існуючий мікробний фон, що має високу здатність постійно змінюватися за рахунок цілого спектру адаптаційних елементів мікробних клітин до традиційних антимікробних агентів. Надзвичайно актуальною вимогою до нових біоцидних препаратів є їх екологічна безпека. Кисневмісні сполуки (пероксид водню, формалін, глутаровий альдегід та ін.), маючи відносну екологічну безпечність, характеризуються низькою ефективністю проти багатьох мікроорганізмів [66]. Проте, препарати, які здатні виділяти активний хлор або кисень, є сильними окиснювачами і, за рахунок цього, знебарвлюють та руйнують оброблювані матеріали, спричиняють корозію металевих деталей обладнання та викликають хімічні опіки при потрапленні на шкіру. Низька стабільність створює незручності при їх використанні, зберіганні та транспортуванні. Для формування покриттів стійких до обростання актуальним є використання онієвих солей, що характеризуються широким спектром фізичних, хімічних та біологічних властивостей. До онієвих солей відносять сольові сполуки, які включають об'ємні органічні катіони та різноманітні органічні і неорганічні аніони і мають температуру плавлення нижче 100 °С. Завдяки поєднанню таких унікальних властивостей, як

негорючість, висока полярність і термічна стійкість, а також майже безмежні структурні можливості актуальним є їх використання як екологічно безпечних активних речовин.

Багаторічні дослідження екологічної токсичності та практичний досвід використання різноманітних речовин довів доцільність лише деяких біоцидів, перелік яких наведений у сучасних директивах водної політики ЄС (директива Європейського Парламенту та Ради Європейського союзу 2013/39/ від 12 серпня 2013 року). Покриття з такими дозволеними домішками, як диурон, тербутрин і цибутрин, запобігають біообростанню та сприяють підвищенню корозійної стійкості поверхонь, покращенню маневреності і зменшенню витрати паливо-мастильних матеріалів, за рахунок зменшення опору руху судна. Попередження біологічного обростання також суттєво знижує ризики, які пов'язані з безпекою навігації та загрозами місцевим екосистемам [56]. В той же час, практичне використання будь-яких хімічних речовин загострює питання їх екологічної токсичності та впливу на екосистеми в довготривалій перспективі. Численні роботи з дослідження біоаккумуляції антропогенних хімічних забруднювачів вказують на те, що біоциди мають великий період напіврозпаду та здатні накопичуватись в навколишньому середовищі [65]. Зміна хімічного складу водного середовища загрожує видового різноманіття екосистем. На думку багатьох дослідників неконтрольоване використання антропогенних забруднювачів призводить до руйнації еволюційно відбудованих взаємовідносин живих організмів починаючи з найпростіших. В останні роки збільшилася кількість досліджень, в яких вивчається дія антропогенних хімічних чинників на мікробіоту [56]. Відсутність чіткого алгоритму моделювання токсичного впливу хімічної «інтервенції» на екосистему в цілому ефективно компенсується дослідженнями початкового етапу взаємодії чинника і біоценозу, який розглядається як тригер можливих майбутніх негативних змін в екосистемах. Саме дослідження зміни мікробіоти водного середовища та живих організмів може слугувати джерелом інформації для

прогнозування біологічних ефектів хімічних речовин на гідробіонти. Одним із перспективним компонентом для формування антиадгезивного покриття можуть бути наночастинки срібла, які володіють антибактеріальними властивостями.

Для оцінки ефективності та токсичності біоцидів при створенні нових композитів використовують дослідження біоплівки. Відомо [90–92], що покриття з наночастинками срібла, міді та інших металів перешкоджають формуванню адгезивних структур мікроорганізмів.

Водночас, біоплівки в природному середовищі та роль мікроорганізмів у біодеградації наночастинок мало вивчені та потребують додаткових досліджень в контексті зростання кількості нових матеріалів. Мікробні біоплівки на поверхнях мають фундаментальне значення у водних екосистемах та відіграють ключову роль в процесі макрообростання. В промислових масштабах вони представляють інтерес через їх негативний вплив на штучні поверхні у водному середовищі, що призводить до збільшення опору на корпусах суден, мікробне утворення пухирів і корозії металевих поверхонь. Вчені припускають, що в майбутньому біоплівки можуть бути використані для протидії чи контролю цих процесів, а також для біоремедиації забруднень навколишнього середовища. Таким чином, вивчення процесу біоплівкоутворення на поверхнях покритих модифікованими захисними покриттями може бути корисним як з точки зору оцінки динаміки біообростання так і з точки зору дослідження токсичного впливу нових матеріалів на навколишнє водне середовище.

1.4. Висновки до розділу.

Основною причиною виходу з ладу технологічного устаткування водного транспорту є корозія і обростання мікроорганізмами. Тому, підбір біоінертних інгредієнтів, що входять у склад захисних покриттів є одним із способів забезпечення потрібного ресурсу роботи устаткування.

Застосування отруйних добавок для мікроорганізмів і рослинного світу (сполуки ртуті, роданид і окис міді (I), сполуки цинку, миш'яку та інших металів, цеоліти) можуть частково запобігти обростанню суден, але можуть завдавати шкоду за рахунок дії отруйного пігменту, для наступних представників морської фауни. Водночас, виробництво окису ртуті і міді відноситься до числа шкідливих факторів, так як солі ртуті і міді надзвичайно токсичні внаслідок їх здатності згортати тваринні білки. Токсичність солей цих металів, особливо ртуті, проявляється при попаданні їх в організм людини навіть в незначних кількостях. Тому, інгредієнти покриттів, що містять отруйні пігменти, можуть призупиняючи процес обростання негативно впливати на водну екосистему. Враховуючи наведене вище актуальним є пошук біоінертних інгредієнтів для нових захисних покриттів, які повністю захищали б технологічне устаткування річкової і морської галузі із врахуванням аспекту екологічної токсичності та впливу на водну екосистему.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проведено аналіз характеристик інгредієнтів, необхідних для формування композитних матеріалів. Використана комплексна методика дослідження епоксикомпозитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі, яка включає дослідження адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей та екотоксичності. Достовірність отриманих результатів підтверджено експериментальними даними з використанням сучасних методів досліджень (ІЧ-спектроскопії, оптичної та електронної мікроскопії, диференціального термічного та термогравіметричного аналізу). Застосовано експериментально-статистичне планування експерименту (за допомогою прикладного пакету Statgraphics Centurion XVI) для визначення раціонального вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів функціонального призначення.

2.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів

На сьогодні актуальним є розробка нових полімерних матеріалів, які можуть виконувати як вузькоспеціалізовані так і загальні функції. Аналіз наукових праць [91] дозволяє констатувати, що для формування полімерів широко використовують рідку епоксидну смолу DER-331 на основі бісфенола А виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Структурну формулу наведено на рис. 2.1.

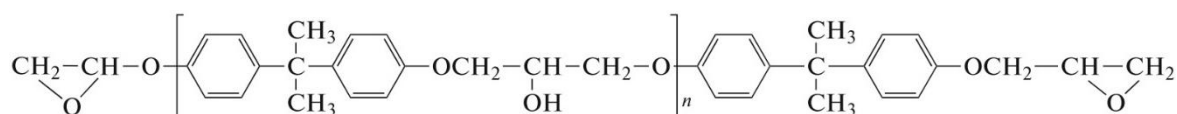


Рис. 2.1. Загальна структурна формула епоксидного олігомера DER-331.

Для зшивання композицій з вище зазначеною смолою доступна значна кількість твердників, вибір яких виконують залежно від умов експлуатації полімерів, що дозволяє змінювати властивості матеріалів в широких межах. Для зшивання епоксидного олігомеру DER-331 використано твердники поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), триетилтетраамін ТЕТА (ТУ 6 – 02 – 1099 - 83). Вміст твердників холодного тверднення у епоксидному зв'язувачі змінювали в межах $q = 8 \dots 14$ мас.ч. Структурні формули наведено на рис. 2.2 і 2.3.

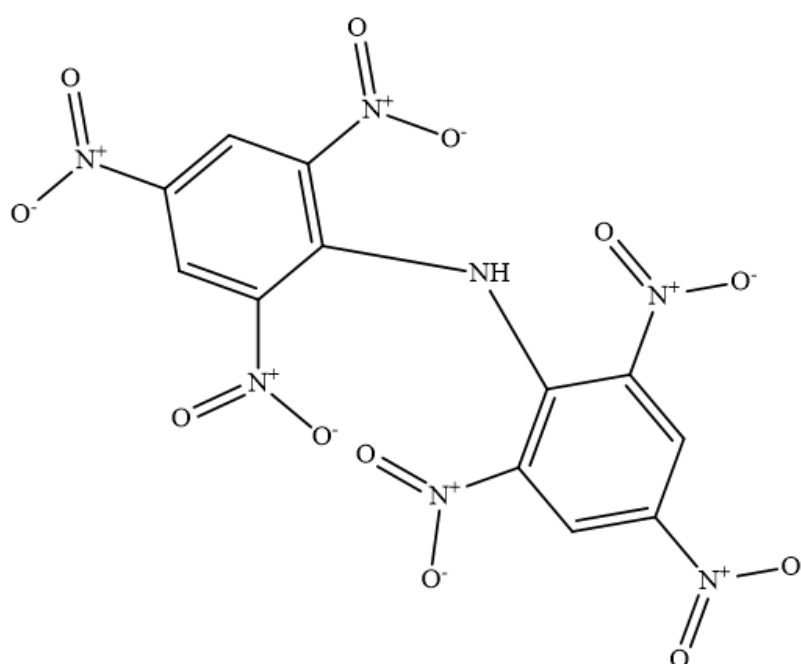


Рис. 2.2. Фрагмент структурної формули твердника ПЕПА.

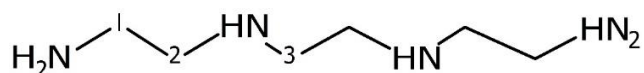


Рис. 2.3. Фрагмент структурної формули твердника ТЕТА.

Значного поліпшення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів і покриттів на їх основі досягають при введенні у реактопластичний полімер різнодисперсних добавок, а також модифікаторів.

Для підвищення експлуатаційних характеристик розроблених полімерних композитів і покриттів на їх основі використовували активний модифікатор – фталевий ангідрид або 2-Бензофуран-1,3-діон (рис. 2.4). Його вміст у епоксидному олігомері DER-331 змінювали у межах $q = 0,10 \dots 3,00$ мас.ч.

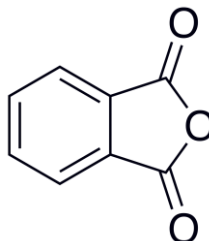


Рис. 2.4. Структурна формула модифікатора

Як наповнювачі використовували: наносрібло (НС) дисперсністю 10...100 нм і окситетрациклін (ОТ) дисперсністю 5...10 мкм.

Наносрібло є стійким до будь-яких кислих і нейтральних середовищ за відсутності кисню. Наносрібло забезпечує високу антибактеріальну активність на мікроорганізми. При взаємодії наночасток срібла з мікроорганізмами можна виділити наступні напрями антимікробних властивостей: пошкодження мікробних мембран клітин та їх внутрішніх елементів, через взаємодію з білковими групами; адсорбція на клітинні стінки мікробів та утворення активно-окисних речовин. Також через свої внутрішні особливості, бактерії, мають негативно зарядженні ліпополісахаридні поверхні, що в свою чергу утворюють притягання між наночастками срібла та бактеріями. Наночастки мають посилене відношення поверхні до об'єму і забезпечують широку взаємодію між іонами срібла та бактеріями.

Окситетрациклін ($C_{22}H_{24}N_2O_9$) – антибіотик тетрациклінового ряду, який використано для протидії бактеріальних організмів. Добавка здатна пригнічувати розвиток популяції мікроорганізмів та бактерій, що і

передувало її вибір при формуванні епоксидних захисних покриттів стійких до обростання металоконструкцій, у тому числі корпусів суден. Структурну формулу наведено на рисунку. 2.5.

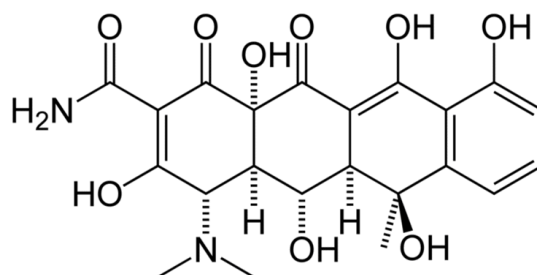


Рис. 2.5. Структурна формула окситетрацикліну.

Формування епоксидних композитів виконували у послідовності наведеній у попередніх працях [92].

2.2 Методи досліджень епоксикомпозитів

При розробці та формуванні епоксидних композитів і покриттів на їх основі використовували загальноприйняті методи дослідження їх властивостей і структури.

2.2.1. Визначення адгезійних характеристик. Адгезійну міцність при відриві визначали за методикою (ASTM D897-08.), яка передбачала визначення нормальних напружень відриву пари склеяних циліндричних зразків з площею робочої поверхні $d = 25$ мм. Адгезійну міцність при зсуві визначали за методикою (ASTM D897-08), яка передбачала визначення тангенційних напружень відриву пари склеяних зразків-пластин з площею робочої поверхні $d = 25$ мм.

2.2.2. Консольний метод визначення залишкових напружень. Залишкові напруження (σ_3), які виникають у полімерних матеріалах

визначали за методикою [93], яка передбачає вимірювання відхилення консолі з покриттям, товщиною 0,1...0,3 мм за період полімеризації при кімнатній температурі і подальшій термічній обробці.

2.2.3. Визначення механічної міцності. Руйнівні напруження при згинанні розроблених полімерних матеріалів визначали за ГОСТом 4648- 71 (ASTM D 790–03), а модуль пружності при згинанні за ГОСТом 9550-81 (ASTM D 790–03).

Ударну в'язкість (W) розроблених полімерних матеріалів визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТу 4647-80 (ASTM D 6110-18) з використанням маятникового копра МК-30.

2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей. Теплостійкість розроблених полімерних матеріалів визначали згідно ГОСТу 21341-75 (ISO 75-2), який передбачає визначення деформації матеріалів під впливом зростаючої температури і згинаючого навантаження, що становить 0,5 МПа.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) розроблених полімерних матеріалів розраховували за кривими залежності відносної деформації від температури згідно ГОСТу 15173-70 (ISO 11359-2).

Перебіг фізико-хімічних процесів, які відбуваються при підвищених температурах (термостійкість) досліджували методом термогравіметричного (ТГА) і диференціального термічного аналізу (ДТА) за методикою описаною у працях [4, 80, 81].

2.2.5. Дослідження екотоксичності композитних покриттів на металевих тест-пластинах. Проводили з використанням методів загальноприйнятих у екомікробіології [94, 95] та модельної системи, яка містила нормальну мікрофлору кишечника організму людини та тварин. У якості тест-культур модельної системи використовували пробіотичні штами *Lactobacillus acidophilus*, отриманий із пробіотичного препарату «Acidophilus Plus» - Solgar» (виробник Солгар, Інк., США); *Bifidobacterium bifidum*, ізольовані із пробіотичного препарату «Bifidumbacterinum- Biopharma» (виробник ПрАТ «БІОФАРМА», Україна) та штаму *Escherichia coli*,

виділеного із водного середовища) в умовах *in vitro*. Ідентифікацію мікроорганізму проводили шляхом вивчення морфологічних, культуральних, біохімічних та антигенних властивостей в мікробіологічній лабораторії Сумського державного університету (свідотство про атестацію № РУ-0213/19 від 15.03.2019).

Для визначення потенціалу бактеріальних клітин до активації початкового етапу біоплівкоутворення при вивченні адгезивних властивостей тест-культур використовували методику В.І. Бріліса [96].

Виходячи із наукових даних щодо особливостей складу морської мікрофлори [94], в якості інокулята для отримання біоплівок використовували 18-годинні тест-культури мікроорганізмів: І серія експерименту двокомпонентна біоплівка: гетерофільні *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, виділених із водного середовища. Під час другої серії експерименту була сформована трикомпонентна біоплівка: тест-культури *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, виділені з водного середовища та музейна культура *Aspergillus niger*. Особливості дизайну другої серії експерименту обумовлені тим, що у природньому водному середовищі поряд з бактеріальними організмами існують дріжджі та мікроскопічні гриби, які також можуть приймати участь у біоплівкоутворенні та є мікроорганізмами-бідеструкторами. Процес біоплівкоутворення та вплив компонентів покриття металевих тест-зразків оцінювали шляхом вивчення коефіцієнту редукції загального об'єму біоплівки, яка сформувалася. Врахування результатів проводили на 2 – 3 – 5 добу. Після культивування проводили відбір клітин планктонної мікрофлори та промивання металевих тест-зразків стерильним буфером, який потім повністю видалявся. Для фарбування утвореної біоплівки до лунок із металевими тест-зразками додавали відфільтрований 0,1 % генціан-віолет (30 хвилин) та знебарвлювали 80% розчином етанолу (температура інкубації 25°C). Оптичну щільність спиртового розчину вимірювали на фотометрі ($\lambda = 595$ нм). Коефіцієнт

редукції мікробної біомаси розраховували, як відношення оптичної щільності зразка до оптичної щільності контролю у відсотковому еквіваленті.

Процес біоплівкоутворення на тест-зразках вивчали також із використанням скануючого електронного мікроскопу SEO-SEM Inspect S50-B із попереднім напиленням сріблом. Фіксацію біоплівки проводили з використанням 2% розчину глутарового альдегіду; зневоднення проб проводили у серії концентрацій етилового спирту (30%, 50%, 70%, 80%, 90%); кінцеве зневоднення зразків проводили у спирті максимальної концентрації (100%) впродовж 15 хвилин.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили із використанням пакету програмного забезпечення для статистичної обробки даних Graph Pad Prism 8 із визначенням критерію Ст'юдента [97].

2.2.6. Сучасні методи дослідження фізико-хімічної взаємодії полімерів. Дослідження структури та мікрорельєфу поверхонь покриттів при дослідженні екотоксичності проводили з використанням методу скануючої електронної мікроскопії (SEM) (скануючий електронний мікроскоп (SEO-SEM Inspect S50-B)).

Дослідження структури композитів проводили на мікроскопі моделі XJL-17AT [4]. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Методом газової хроматографії досліджували молекулярну сумісність інгредієнтів модифікованих композицій за методикою наведеною у праці [98].

2.3. Статистична обробка результатів при оптимізації інгредієнтів для захисних покриттів.

Для визначення раціонального вмісту інгредієнтів при формуванні покриттів функціонального призначення проводили математичне планування експерименту з використанням центрального композиційного планування, за

методикою описаною у праці [97]. При цьому значення вхідних факторів x' , знаходили наступним чином:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{iu}^N x_{iu}^2}{N} \quad (2.1)$$

Регресійну модель будували наступним чином:

$$y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2$$

де y_i – вихідне значення;

x_1, x_2 – вхідні фактори;

b_i – регресійні коефіцієнти.

Перевірку значущості серії дослідів здійснювали за критерієм Кохрена:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{N \sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}; \quad (2.2)$$

де S_{ui}^2 – дисперсійна адекватність;

$S_{u \max}^2$ – максимальне значення.

Визначення дисперсійної адекватності:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}. \quad (2.3)$$

Порівняння розрахункових і табличних значень критерію Кохрена:

$$G_{розр} = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (2.4)$$

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

На сьогодні актуальним є питання розробки нових полімерних матеріалів, які можуть виконувати як вузькоспеціалізовані, так і загальні функції. Це пов'язано із швидким розвитком технічного прогресу в багатьох галузях промисловості, а також умовами експлуатації обладнання, машин, механізмів, систем та режимами роботи. Щоб досягти вище зазначеного, доцільно використовувати епоксидні зв'язувачі для створення нових полімерних матеріалів з поліпшеними властивостями. Епоксидні зв'язувачі та їх похідні мають широкий спектр застосування завдяки своїм властивостям. Структура композитів на основі епоксидних зв'язувачів часто є неоднорідною. Тому, хоча епоксидні композити мають свої переваги, до яких відносять надійність при експлуатації в умовах навантажень, агресивних середовищ та високих температур, однак існують і недоліки, до яких можна віднести їх крихкість. Нівелювання крихкості епоксидних композитів можливо досягнути шляхом введення у реактопластичну матрицю активних модифікаторів, що забезпечують зміну структури, а, отже, і властивостей захисних покриттів [98].

3.1 Дослідження впливу твердників різної фізико-хімічної природи на властивості епоксидної матриці

Попередньо досліджено вплив оптимального вмісту твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) в епоксидному олігомері DER-331 на адгезійні властивості матриці. ПЕПА досить простий у використанні і дозволяє полімеризувати композиції при кімнатних температурах, що обумовило його використання. При експериментальних дослідженнях використовували температури полімеризації $T = 393 \text{ K}$ і $T = 413 \text{ K}$, вибір яких пов'язаний з

аналізом комплексних результатів дослідження наведених у працях [112, 115], де показано, що підвищення властивостей спостерігали за такого діапазону температур.

Попередньо проводили дослідження адгезійної міцності при відриві та зсуві. Експериментально встановлено (рис. 3.1, крива 1), що при введенні в кількості $q = 8$ мас.ч. твердника ПЕПА (при температурі $T = 393 \pm 2$ К полімеризації) значення адгезійної міцності при відриві становить – $\sigma_a = 50,4$ МПа. При наступному збільшенні вмісту твердника ПЕПА до $q = 10 \dots 14$ мас.ч. спостерігали суттєве зниження показників адгезії до $\sigma_a = 21,2 \dots 37,4$ МПа.

Додатково досліджували поверхню адгезійного відриву розроблених полімерних матриць (рис. 3.2). Після проведення випробувань адгезійної міцності, місця з'єднання металевих поверхонь були протравлені розчином мідного купоросу. Для виготовлення розчину використовувалися звичайний сульфат міді, який має вигляд гідроскопічної глибокої кристалічної маси та вода. При додаванні 50 г мідного купоросу на 200 мл. води, ретельно перемішували до повного розчинення компонентів і утворення однорідної суміші. У заздалегідь підготовлену пластикову ванну виливали приготовлений розчин, слідом занурюючи випробовувані поверхні зразків. Процес травлення займав $\tau = 15 \pm 0,1$ хв, що у кінцевому результаті надав поверхні характерного червоного кольору та можливість якісного оцінювання характеру відриву полімерної матриці.

Отже, аналіз поверхні руйнування епоксидної матриці від сталюї основи дозволив виявити змішаний характер відриву (адгезійно-когезійний), який змінюється залежно від кількості вмісту твердника. А саме при введенні в кількості $q = 8$ мас.ч. твердника ПЕПА (рис. 3.2, а), спостерігали наявність досить чистого когезійного відриву. На основі аналізу праці [115] можна констатувати про те, що сили адгезійного зчеплення більші ніж міцність самого матеріалу.

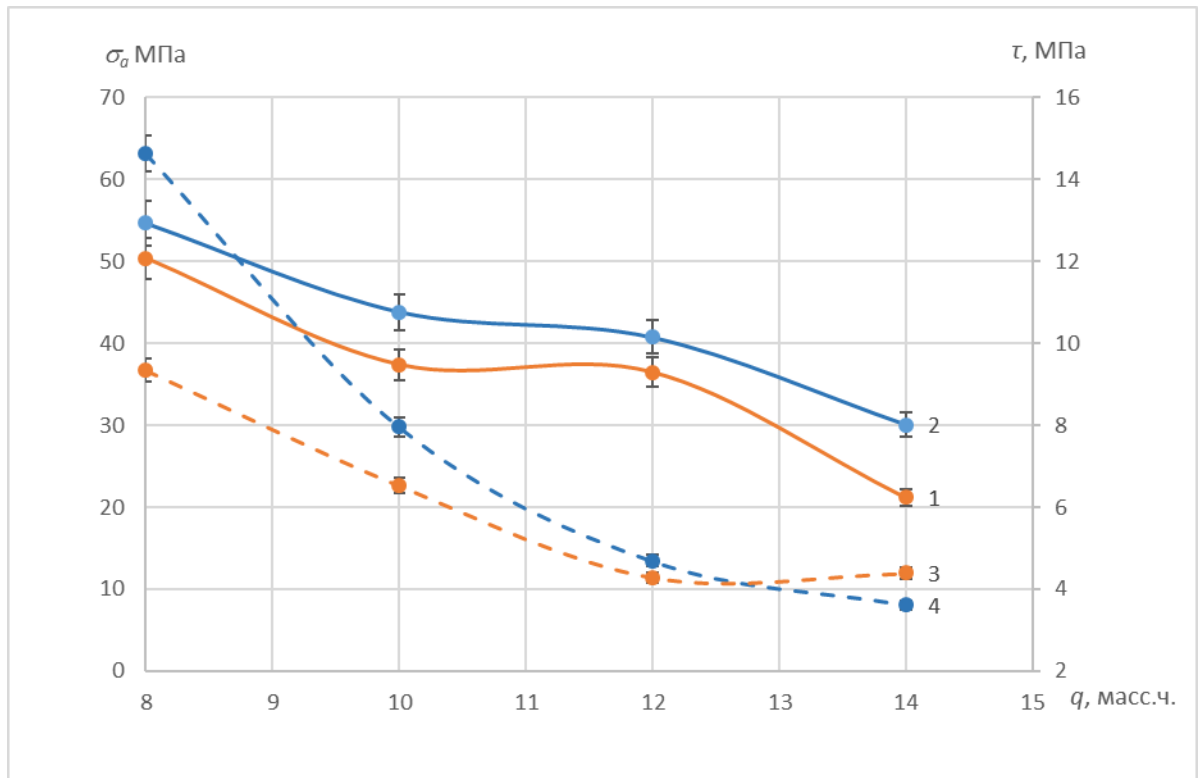


Рис. 3.1. Залежність адгезійних властивостей матриці від кількості вмісту твердника ПЕПА та визначеного температурного режиму: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 2 – адгезійна міцність при відриві (σ_a) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К; 3 – адгезійна міцність при зсуві (τ) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 4 – адгезійна міцність при зсуві (τ) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К.

Надалі при збільшенні концентрації твердника у епоксидній матриці до $q = 10 \dots 14$ мас.ч. (рис. 3.2, б, в, г) спостерігали неоднорідність структури матеріалу у місці відриву та утворення мікропор, що призводить до зниження адгезійних властивостей.

Паралельно досліджували адгезійну міцність при зсуві (рис. 3.1, крива 3) використовуючи аналогічний вміст твердника ПЕПА і температуру полімеризації $T = 393 \pm 2$ К. Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати подібну тенденцію. Тобто, збільшенням кількості твердника до $q = 10 \dots 14$ мас.ч. призводить до зниження адгезійної міцності епоксидної

матриці, значення якої коливається в межах $\tau = 4,39 \dots 9,34$ МПа. При цьому максимальне значення адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 9,8$ МПа) спостерігали при введенні затверджувача у кількості $q = 8$ мас.ч.

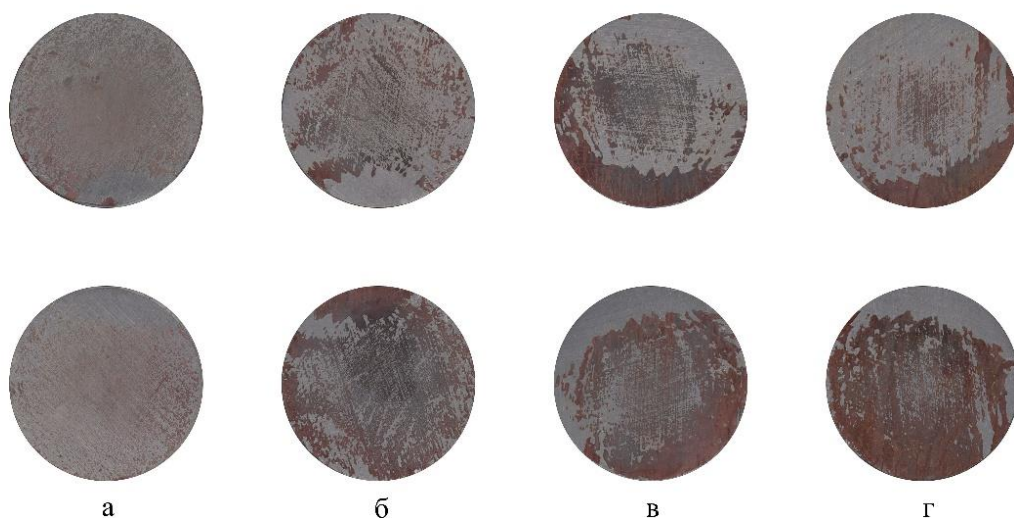


Рис. 3.2. Характер відриву при дослідженні адгезійної міцності полімерної матриці залежно від вмісту твердника ПЕПА і температури полімеризації $T = 393 \pm 2$ К: а – епоксидна матриця з вмістом твердника ПЕПА $q = 8$ мас.ч.; б – епоксидна матриця з вмістом твердника ПЕПА $q = 10$ мас.ч.; в – епоксидна матриця з вмістом твердника ПЕПА $q = 12$ мас.ч.; г – епоксидна матриця з вмістом твердника ПЕПА $q = 14$ мас.ч.

Аналізуючи динаміку отриманих результатів дослідження адгезійної міцності як при відриві, так і при зсуві, можна стверджувати, що властивості епоксидного адгезиву погіршуються при збільшенні вмісту твердника. Це можна пояснити наступним чином. Зі збільшенням вмісту ПЕПА в композитному матеріалі аміногрупи, що вступають в реакцію представляють собою атоми азоту з приєднаними до себе атомами водню, які при взаємодії з атомами кисню із гліцидилових груп епоксидного олігомеру забезпечують перебіг процесу полімеризації КМ, який формує тривимірну структуру і забезпечує досить високі адгезійні властивості отриманого матеріалу. При порушенні такого співвідношення відбувається перенасичення кількості

аміногруп твердника з активними атомами азоту, що призводить до зменшення адгезійної міцності через порушення просторового зв'язку відповідних елементів в епоксидній матриці внаслідок значних залишкових напружень.

Додатково аналізували значення адгезійної міцності полімерної матриці при підвищеній температурі полімеризації ($T = 413$ К). Встановлено підвищення показників адгезійної міцності (рис. 3.1, крива 2, 4). Показано (рис. 3.1, крива 2), що адгезійна міцність при відриві епоксидної матриці з твердником ПЕПА в кількості $q = 8$ мас.ч. і температурі полімеризації $T = 413$ К становить $\sigma_a = 54,6$ МПа та при зсуві – $\tau = 14,6$ МПа відповідно. При подальшому збільшенні кількості твердника до $q = 10 \dots 14$ мас.ч., спостерігали подібну тенденцію з попередніми результатами, а саме зменшення показників адгезійної міцності ($\sigma_a = 30,0 \dots 43,8$ МПа та $\tau = 4,5$ МПа). Таким чином можна констатувати, що підвищення температурного режиму полімеризації до $T = 413$ К забезпечує підвищення показників адгезійної міцності. Таку закономірність можна обґрунтувати тим, що при збільшенні температури затвердження полімерного адгезиву, прискорюється процес полімеризації матеріалу, що у свою чергу покращує взаємодію аміногруп твердника та епоксидного олігомеру з одночасним зменшенням залишкових напружень. Слід зазначити, що характер відриву епоксидної матриці при температурі полімеризації $T = 413$ К із різним вмістом твердника ПЕПА подібний до характеру відриву епоксидної матриці при температурі полімеризації $T = 393$ К, тому аналіз результатів дослідження не наводили.

На другому етапі досліджували вплив твердника триетилентетраміну (ТЕТА), який дещо відрізняється від ПЕПА, а саме наявністю амідних груп. При використанні твердника ТЕТА, для формування епоксидних композитів, потрібно досить точно дотримуватися вмісту останнього, так, як перебіг процесу полімеризації відбувається при підвищеній температурі. При точній оптимізації компонентів, полімерна матриця затверджена твердником ТЕТА

характеризується високою механічною міцністю та однорідністю. Тому, актуальним є порівняння адгезійних характеристик досліджуваних твердників. Експериментально встановлено (рис. 3.3, крива 1, 3), що при використанні твердника ТЕТА у кількості $q = 8$ мас.ч. і температурі зшивання $T = 393 \pm 2$ К значення адгезійної міцності при відриві становить – $\sigma_a = 42,2$ МПа та адгезійної міцності при зсуві $\tau = 10,9$ МПа відповідно. При наступному збільшенні концентрації твердника $q = 10 \dots 14$ мас.ч. і дотримання аналогічного температурного режиму полімеризації встановлено зменшення значення адгезійної міцності, а саме адгезійна міцність при відриві становить – $\sigma_a = 27,5 \dots 36,9$ МПа та $\tau = 4,8 \dots 9,5$ МПа при зсуві відповідно. Таким чином аналізуючи результати дослідження можна спостерігати подібну залежність між отриманими значеннями адгезійної міцності при використанні твердників ПЕПА та ТЕТА за температур полімеризації $T = 393$ К і $T = 413$ К.

Відрив епоксидних матриць (рис. 3.4) при використанні твердника ТЕТА має подібний характер до результатів з твердником ПЕПА. Однак спостерігали зменшення (у 1,2 разів) значення адгезійної міцності епоксидної матриці полімеризованої твердником ТЕТА. Встановлено що при введенні у зв'язувач твердника ТЕТА у кількості $q = 8$ мас.ч. (рис. 3.4, а), поверхня має також змішаний характер відриву. Надалі збільшення вмісту твердника $q = 10 \dots 14$ мас.ч. у епоксидній матриці (рис. 3.4, б, в, г) призводить до погіршення адгезійних властивостей при відриві. У такому випадку структура адгезиву характеризується присутністю дефектів, що являються концентраторами напружень і під впливом навантаження зумовлюють передчасне руйнування випробуваного адгезиву.

Отже, аналіз представлених результатів дослідження адгезійної міцності епоксидної матриці дозволяє констатувати, що при використанні твердника ПЕПА можна отримати епоксидну матрицю із підвищеними показниками адгезійної міцності порівняно з ТЕТА. Таку різницю можна пояснити

характерними особливостями даних твердників, які відрізняються хімічним складом, а саме кількістю амінних і амідних груп.

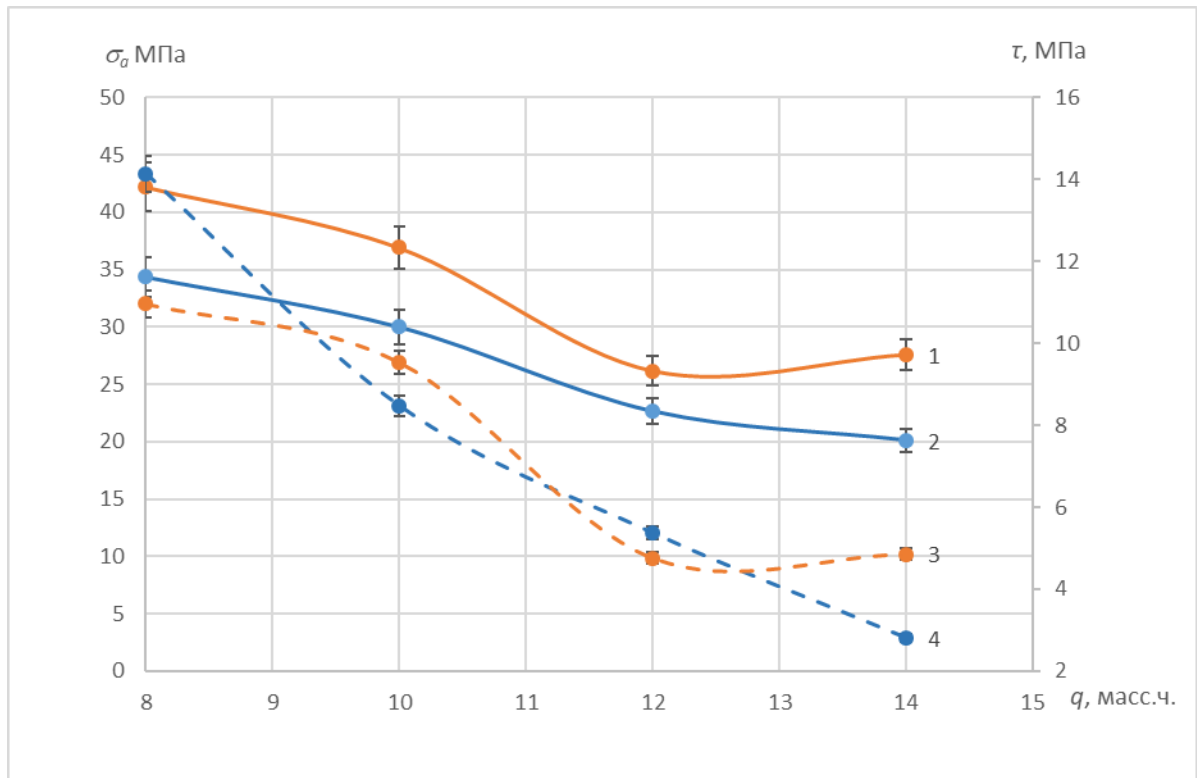


Рис. 3.3. Залежність адгезійних властивостей матриці від кількості вмісту твердника ТЕТА та визначеного температурного режиму: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 2 – адгезійна міцність при відриві (σ_a) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К; 3 – адгезійна міцність при зсуві (τ) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 4 – адгезійна міцність при зсуві (τ) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К.

Підвищуючи температурний режим полімеризації (рис. 3.3, крива 2, 4) до $T = 413$ К, отримали зменшення показників адгезійної міцності при відриві $\sigma_a = 34,9$ МПа та збільшення адгезійної міцності при зсуві $\tau = 14,13$ МПа. Отримані результати дослідження дозволяють використовувати розроблений адгезив (матеріал на основі зв'язувача DER-331 і твердника ПЕПА) для відновлення поверхонь і усунення зазорів деталей транспорту.

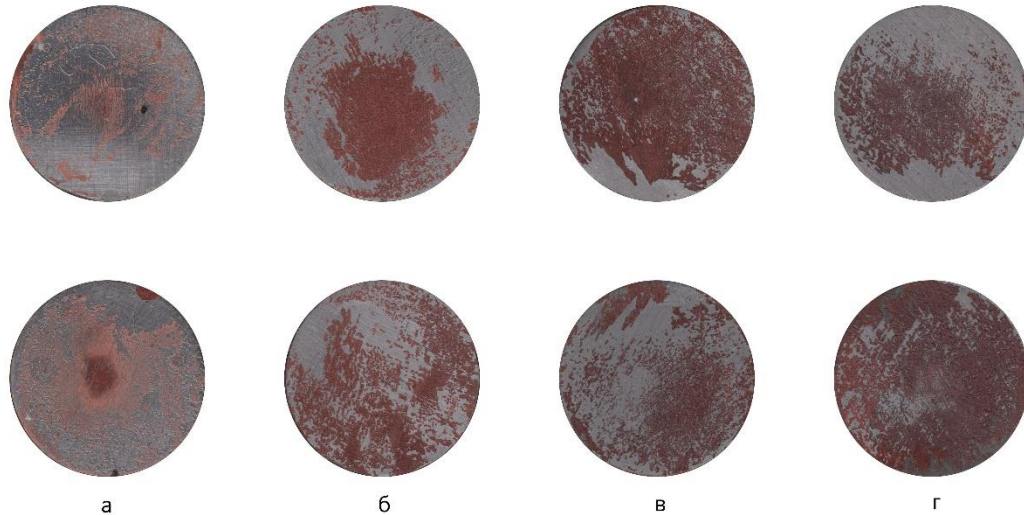


Рис. 3.4. Характер відриву при дослідженні адгезійної міцності полімерної матриці залежно від вмісту твердника ТЕТА і температури полімеризації $T = 393 \pm 2$ К: а – епоксидна матриця з вмістом твердника ТЕТА $q = 8$ мас.ч.; б – епоксидна матриця з вмістом твердника ТЕТА $q = 10$ мас.ч.; в – епоксидна матриця з вмістом твердника ТЕТА $q = 12$ мас.ч.; г – епоксидна матриця з вмістом твердника ТЕТА $q = 14$ мас.ч.

Надалі досліджено вплив оптимального вмісту твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) в епоксидному олігомері DER-331 на фізико-механічні властивості епоксидної матриці. При цьому досліджували вплив твердника ПЕПА на механічні характеристики – σ_{32} , МПа, E , ГПа, W , кДж/м².

Встановлено (рис. 3.5, крива 1), що при введенні в епоксидний олігомер твердника ПЕПА за вмісту $q = 8$ мас.ч. і температури зшивання $T = 393 \pm 2$ К, значення руйнівних напружень при згинанні становить $\sigma_{32} = 70,0$ МПа.

В подальшому збільшення вмісту твердника до $q = 10 \dots 14$ мас.ч., призводить до зниження механічної міцності ($\sigma_{32} = 62,3 \dots 68,2$ МПа).

Паралельно аналізували отримані значення модуля пружності (рис. 3.6). Показано, що максимальне значення модуля пружності при згинанні становить – $E = 2,85$ ГПа, за вмісту твердника ПЕПА $q = 8$ мас.ч. Подальше введення твердника за вмісту $q = 10 \dots 14$ мас.ч. забезпечує зниження модуля пружності до $E = 2,4 \dots 2,6$ ГПа. Вважали, отримані результати дослідження

можна пояснити зниженням міжмолекулярної взаємодії компонентів, за рахунок перенасичення аміногруп, які порушують просторовий зв'язок структурних елементів в епоксидній матриці внаслідок значних залишкових напружень.

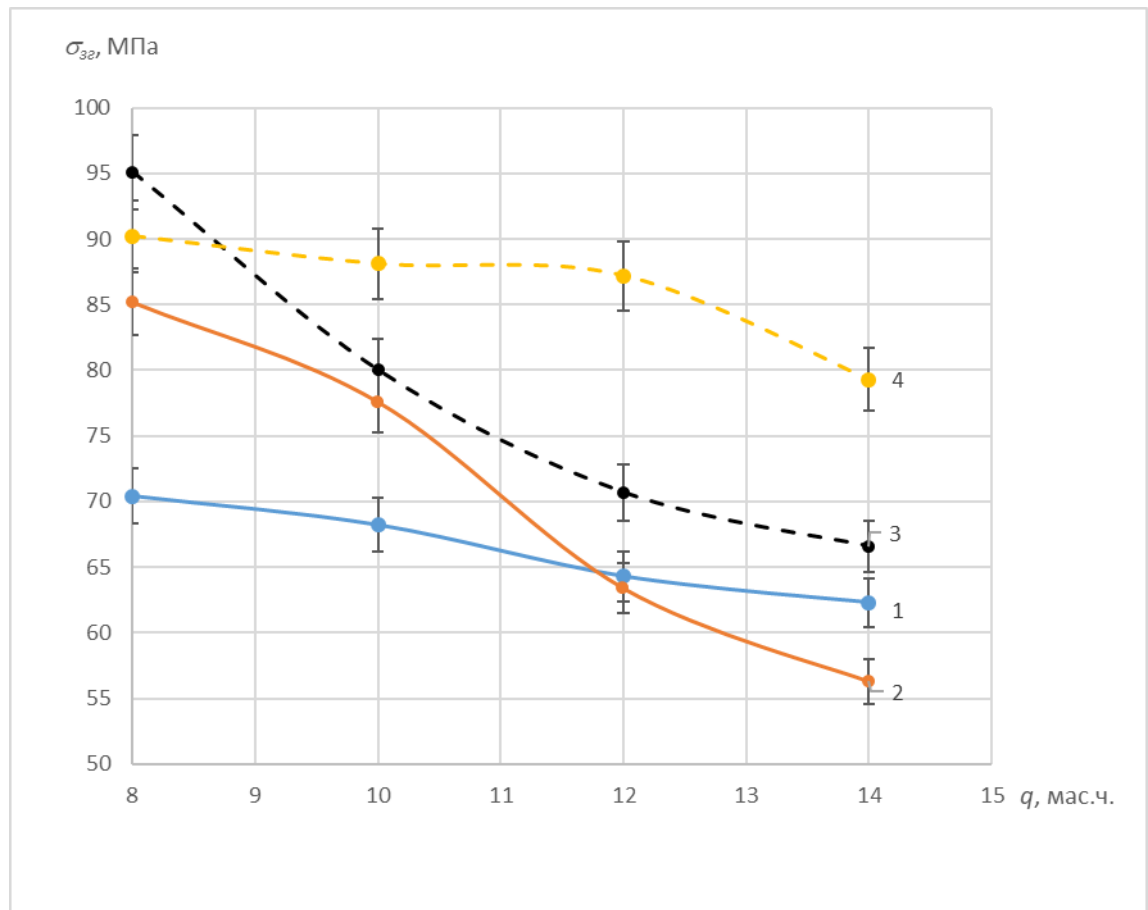


Рис. 3.5. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту твердника ПЕПА (крива 1, 2) і ТЕТА (крива 3, 4) та визначеного температурного режиму: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) полімерної матриці, затвердженої ПЕПА при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) полімерної матриці, затвердженої ПЕПА при температурі $T = 413 \pm 2$ К; 3 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) полімерної матриці, затвердженої ТЕТА при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 4 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) полімерної матриці, затвердженої ТЕТА при температурі $T = 413 \pm 2$ К.

Додатково досліджували значення ударної в'язкості епоксидної матриці, позаяк дана властивість характеризує здатність полімеру чинити опір впливу зовнішніх навантажень. Встановлено, що максимальне значення ударної в'язкості становить – $W = 10,1$ кДж/м² (рис. 3.6, графік 1), при введенні твердника ПЕПА за вмісту $q = 8$ мас.ч. При введенні твердника в межах $q = 10 \dots 14$ мас.ч., отримали зниження ударної в'язкості $W = 4,6 \dots 8,1$ кДж/м². Аналізуючи отримані результати дослідження можна констатувати про їх достовірність, так як у всіх трьох випадках досліджень фізико-механічних властивостей матриці оптимальним вміст твердника ПЕПА становить $q = 8$ мас.ч.

Надалі проводили дослідження впливу твердника ПЕПА на комплекс фізико-механічних властивостей епоксидної матриці за температури полімеризації $T = 413$ К. Показано (рис. 3.6, графік 2), що значення руйнівних напружень при згинанні підвищуються на 15,1 МПа порівняно з матрицею затвердженою при температурі $T = 393 \pm 2$ К. Таким чином введення ПЕПА у кількості $q = 8$ мас.ч. забезпечує формування полімерної матриці із значеннями руйнівних напружень при згинанні, що становлять – $\sigma_{32} = 85,2$ МПа. При подальшому збільшенні вмісту твердника спостерігали монотонне зниження показників σ_{32} , які становлять – $\sigma_{32} = 56,3 \dots 77,6$ МПа. Водночас, аналізуючи значення модуля пружності при згині (рис. 3.6, крива 4), спостерігали подібну залежність, тобто у даному випадку максимальне значення модуля пружності становить – $E = 2,78$ ГПа.

Аналіз результатів дослідження ударної в'язкості полімерної матриці затвердженої при температурі $T = 413$ К (рис. 3.6, графік 2), дозволив встановити протилежну залежність. Так при максимальному вмісті твердника $q = 14$ мас.ч., отримані результати ударної в'язкості полімерної матриці становить – $W = 14,3$ кДж/м², що в свою чергу є максимальним значенням при даній температурі зшивання.

Отже, можна констатувати, що підвищення фізико-механічних властивостей полімеризованої твердником ПЕПА епоксидної матриці можна забезпечити шляхом підвищення температури зшивання до $T = 413$ К.

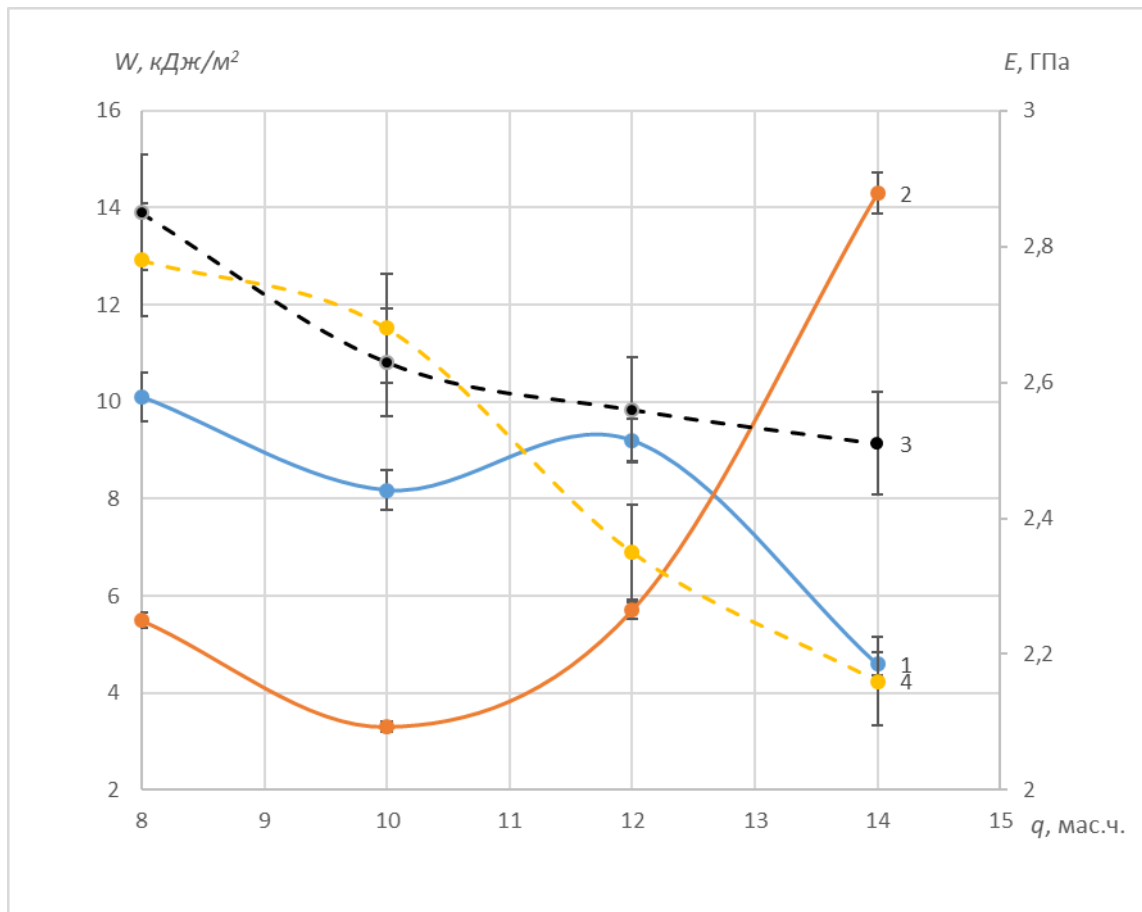


Рис. 3.6. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту твердника ПЕПА та визначеного температурного режиму: 1 – ударна в'язкість (W) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 2 – ударна в'язкість (W) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К; 3 – модуль пружності при згинанні (E) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 4 – модуль пружності при згинанні (E) полімерної матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К.

Надалі досліджували вплив твердника ТЕТА на механічні характеристики, зокрема: σ_{32} , МПа, E , ГПа, W , кДж/м^2 . Характерною особливістю даного твердника є здатність полімеризації при більш високих

температурах і як результат формування матеріалу з більш широким діапазоном експлуатаційних характеристик.

Аналіз отриманих результатів, дозволяє констатувати (рис. 3.5, крива 3), що при температурі полімеризації епоксидної матриці $T = 393 \pm 2$ К та вмісту твердника ТЕТА $q = 8$ мас.ч. значення руйнівних напружень при згинанні становить – $\sigma_{32} = 95,1$ МПа. Надалі при збільшенні вмісту твердника до $q = 10 \dots 14$ мас.ч., спостерігали зниження властивості до $\sigma_{32} = 66,58$ МПа. При цьому слід зауважити, що σ_{32} залишається вищим, ніж для матриці з ПЕПА при однаковому вмісті компонентів та температурного режиму полімеризації. Незважаючи на те, що використані у роботі твердники мають досить схожу молекулярну будову, вони характеризуються певними особливостями, а саме, присутністю домішок. У випадку з ПЕПА: твердник у чистому вигляді складає – 25...35%, інше 65...75% кубовий залишок – домішки, які залишаються в епоксидній матриці. Тоді як для ТЕТА: твердник у чистому вигляді складає – 90...95%, інше 5...10% кубовий залишок. Отже, визначене співвідношення компонентів твердника ТЕТА і епоксидного зв'язувача DER-331, при встановлених температурно-часових режимах полімеризації, забезпечує формування однорідної полімерної матриці із високими показниками механічної міцності. Вважали, пояснення вищенаведеного пов'язано із збільшенням швидкості перебігу фізико-хімічних процесів, за рахунок незначної кількості домішок, що впливає на процеси підвищення гель-фракції полімеру та як наслідок забезпечує високий ступінь зшивання матриці [98].

Аналіз залежності модуля пружності при згині від вмісту твердника ТЕТА дозволяє констатувати, що отримані значення мають подібний характер порівняно з твердником ПЕПА. При введенні ТЕТА у кількості $q = 8$ мас.ч. (рис. 3.7, крива 3) модуль пружності становить – $E = 2,9$ ГПа. Збільшення вмісту твердника призводить до зниження модуля пружності, мінімальне значення якого становить – $E = 2,45$ ГПа. Ударна в'язкість матриці затвердженої твердником ТЕТА (рис. 3.7, графік 1) характеризується

також вищими значеннями, порівняно з твердником ПЕПА. Але потрібно зазначити, що оптимальний вміст твердника становить – $q = 10$ мас.ч. За такого вмісту значення ударної в'язкості складає $W = 13,5$ кДж/м². Надалі збільшення вмісту твердника в епоксидному олігомері до $q = 12 \dots 14$ мас.ч., призводить до зниження ударної в'язкості і складає $W = 4,8 \dots 9,5$ кДж/м².

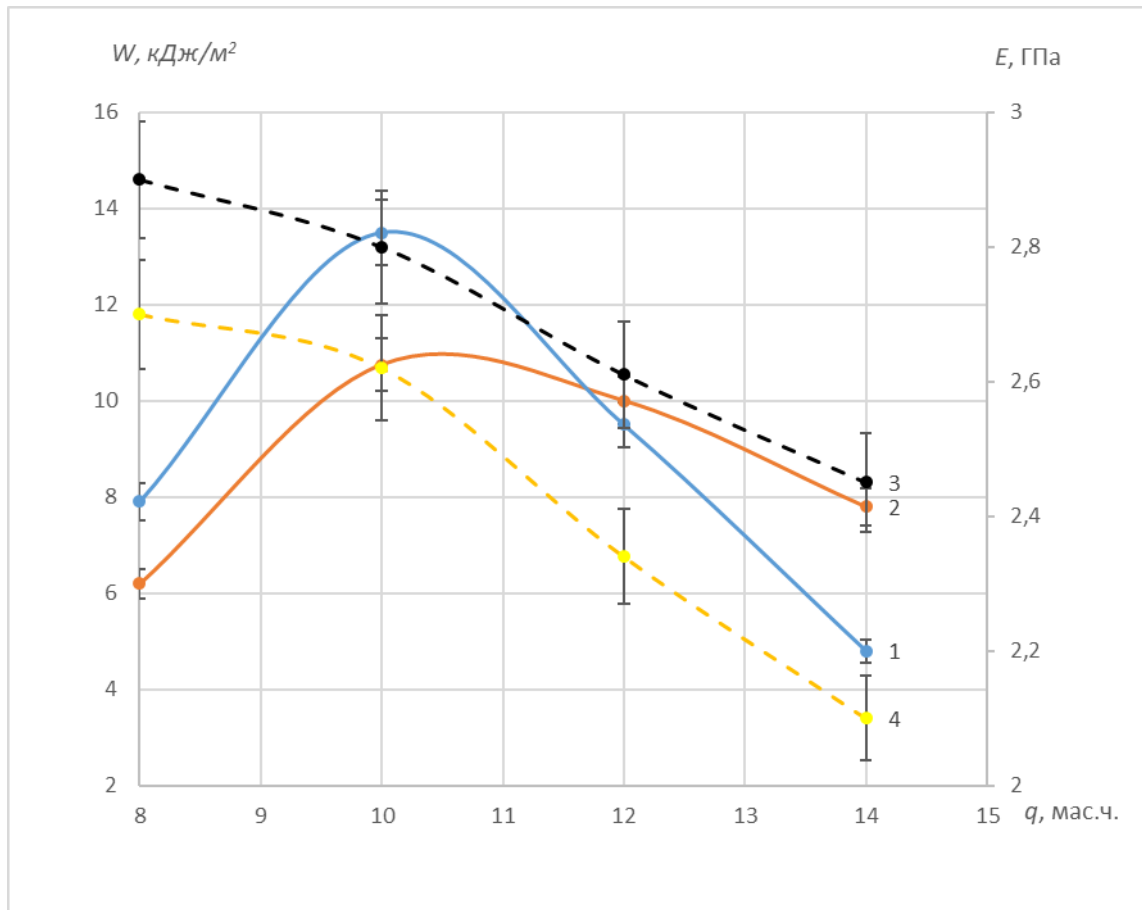


Рис. 3.7. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту твердника ТЕТА та визначеного температурного режиму: 1 – ударна в'язкість (W) матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 2 – ударна в'язкість (W) матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К; 3 – модуль пружності при згинанні (E) матриці, затвердженої при температурі $T = 393 \pm 2$ К; 4 – модуль Юнга при згинанні (E) матриці, затвердженої при температурі $T = 413 \pm 2$ К.

Як і на попередніх етапах проводили дослідження зазначеного вмісту твердника ТЕТА у епоксидному олігомері при підвищеній температурі полімеризації – $T = 413$ К. Встановлено, що при підвищенні температури полімеризації епоксидної матриці, спостерігали зниження фізико-механічних властивостей порівняно з аналогічною матрицею.

Показано (рис. 3.6, графік 4), що максимальні показники руйнівних напружень при згинанні становлять – $\sigma_{32} = 90,2$ МПа, при введенні твердника за вмісту $q = 8$ мас.ч. При цьому значення модуля Юнга (рис. 3.7, графік 4) становить – $E = 2,7$ ГПа. Збільшення вмісту твердника до $q = 10...14$ мас.ч. забезпечує монотонне зниження показників фізико-механічних властивостей епоксидної матриці до $\sigma_{32} = 79,3...88,1$ МПа та $E = 2,1...2,6$ ГПа відповідно. Ударна в'язкість у такому випадку характеризується максимальними значеннями за вмісту твердника $q = 10$ мас.ч. (рис. 3.7, графік 2) і становить $W = 10,7$ кДж/м².

Для підтвердження вище наведених результатів фізико-механічних властивостей полімерних матриць, додатково досліджували поверхню зламу при різному вмісті твердників методом оптичної мікроскопії. Діапазон збільшення зображення поверхні руйнування становив $\times 250$ разів. Аналіз фрактограм зламу епоксидних матриць дозволяє отримати характеристику сформованого матеріалу з точки зору однорідності, наявності дефектів структури, характеру руйнування. Такий чином, комплексні дослідження властивостей і структури сформованих матриць дозволяють сформулювати певні уявлення про технологічний режим формування полімерної матриці із високими показниками фізико-механічних властивостей. Вважали, що доцільним є порівняння матеріалу, який характеризується підвищеними фізико-механічними властивостями, тобто полімерної матриці з твердником ПЕПА затвердженої при температурі $T = 413$ К та полімерної матриці з твердником ТЕТА затвердженої при температурі $T = 393$ К. Аналіз отриманих фрактограм дозволяє констатувати, що структура поверхні зламу на перший погляд має досить схожий характер. Однак, при більш детальному

аналізі структури матриць спостерігали зміну напруженого стану матеріалу при зміні вмісту твердників.

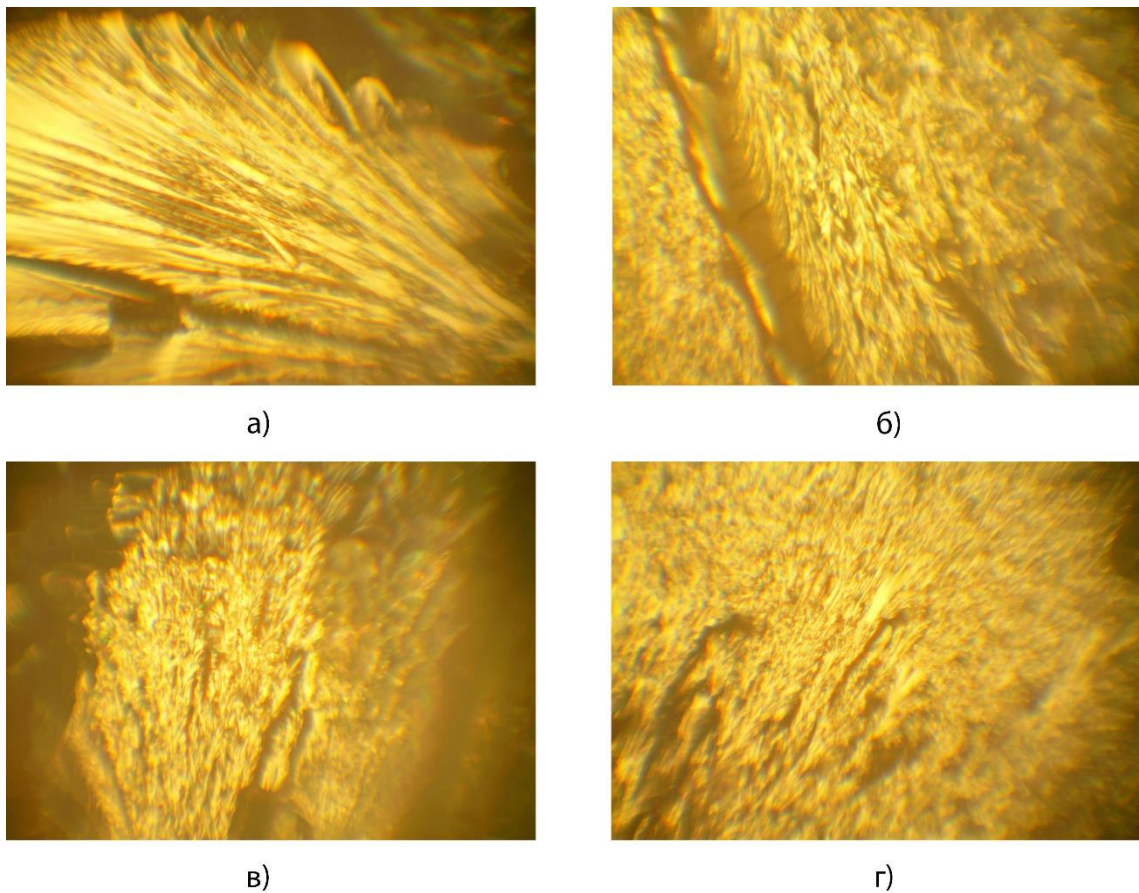


Рис. 3.8. Фрактограми зламу полімерних матриць при температурі затвердження $T = 413$ К з використанням твердника ПЕПА за вмісту: а) 8 мас. ч., б) 10 мас.ч., в) 12 мас.ч., г) 14 мас.ч.

Епоксидна матриця з твердником ПЕПА за вмісту $q = 8$ мас.ч., яка затверджена при температурі $T = 413$ К (рис. 3.8, а) характеризується значним напруженим станом, що виражено наявністю заглиблень та тріщин хаотичного характеру, які направлені у різні напрямки від початкової точки сколу. Такий тип руйнування досліджуваних зразків характерний для матеріалу з високими показниками залишкових напружень, що узгоджується із результатами дослідження наведеними у [97]. В подальшому збільшені кількості твердника до $q = 10$ мас.ч. (рис. 3.8, б) приводить до зменшення

напруженого стану полімеру на поверхні якого спостерігаємо меншу кількість заглиблень та їх незначне заглиблення. Додатково спостерігали, що найменш напруженим станом характеризується структура матеріалу з вмістом твердника ПЕПА в межах від $q = 12 \dots 14$ мас.ч. (рис. 3.8, в, г). Поверхня досліджуваних матеріалів характеризується рельєфом з незначними кратерами на поверхні.

Аналогічно досліджено фрактограми зламу полімерної матриці затвердженої твердником ТЕТА при температурі $T = 393$ К.

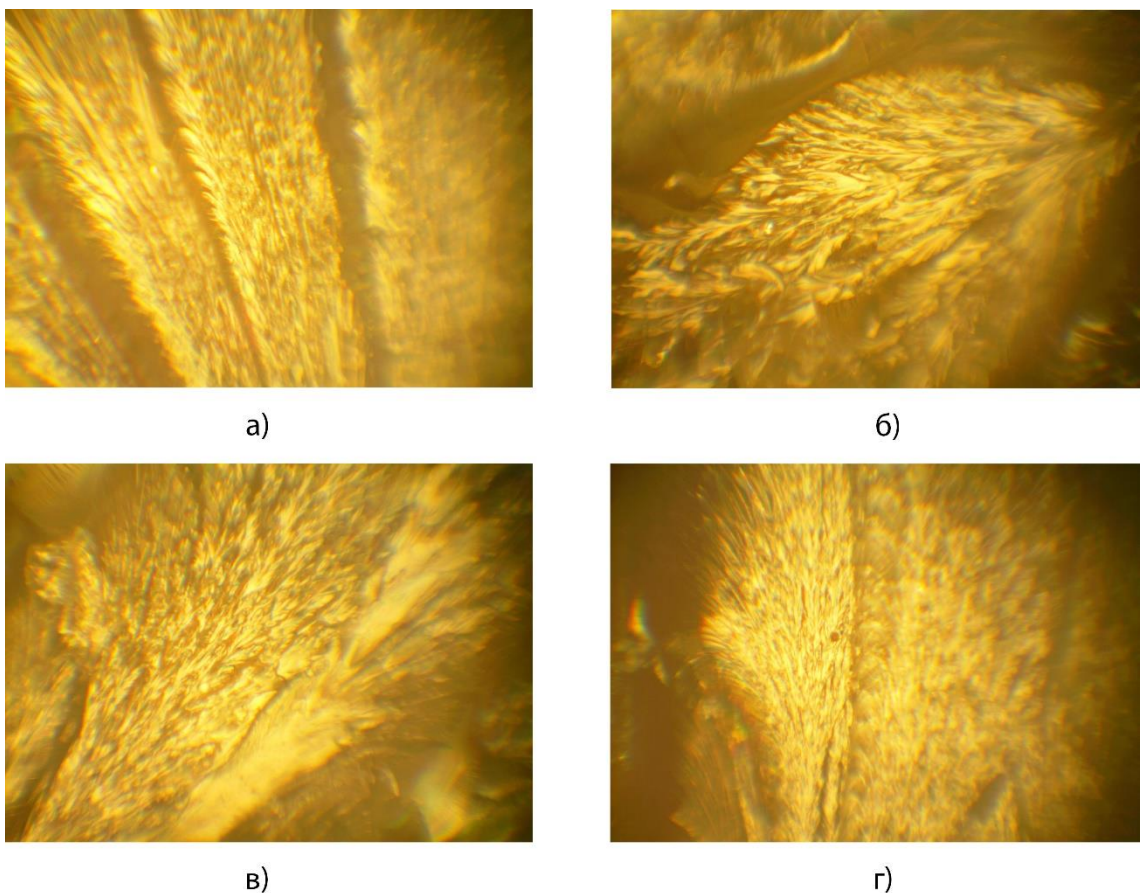


Рис. 3.9. Фрактограми зламу полімерних матриць при температурі затвердження $T = 393$ К з використанням твердника ТЕТА за вмісту: а) 8 мас. ч., б) 10 мас.ч., в) 12 мас.ч., г) 14 мас.ч.

Аналіз отриманих фрактограм показав, що поверхня зламу як і у попередньому випадку характеризується як прямими лініями сколу так і

розгалуженими. Це у свою чергу дає можливість стверджувати про характер впливу твердника ТЕТА на формування епоксидної матриці. Такий чином при вмісті твердника у полімерній матриці за вмісту $q = 8$ мас.ч. формуються матеріал з помітними помірними заглиблення, лінії сколу (рис. 3.9, а) яких щільно розташовані по всій поверхні досліджуваного матеріалу. Це свідчить про структуру розробленого матеріалу з незначним напруженим станом.

При збільшенні вмісту твердника до $q = 10$ мас.ч. спостерігали поверхню з розгалуженими лініями сколу, які плавно та поступово з'єднані між собою (рис. 3.9, б). Представлені результати дослідження, свідчать також про зменшення напруженого стану матриці, а отже, такі матеріали характеризуються підвищеною стійкістю до руйнування. Аналіз поверхні зламу матеріалів з вмістом твердника ТЕТА $q = 12...14$ мас.ч. характеризується неоднорідними переходами при руйнуванні. Це свідчить про значні залишкові напруження в структурі полімеру (рис. 3.9, г). Отримані результати корелюються з результатами дослідження фізико-механічних властивостей епоксидної матриці, що свідчить про достовірність отриманих результатів.

3.2. Дослідження впливу модифікатора на структуру, адгезійні та фізико-механічні властивості композитних матеріалів

На початковому етапі для визначення сумісності модифікатора з епоксидним олігомером DER-331, проводили дослідження структурної будови фталевого ангідриду методом газової хроматографії з маселективним детектуванням. Проведення даних досліджень дозволило визначити молекулярну масу модифікатора та ступінь взаємодії структурних елементів епоксидної композиції.

Досліджено, час утримання сигналу t_R в процесі проведення хроматографування зразка модифікатора. На основі аналізу хроматограми, визначено значення часу сигналу, яке становить $t_R = 7,734$ хв (рис. 3.10).

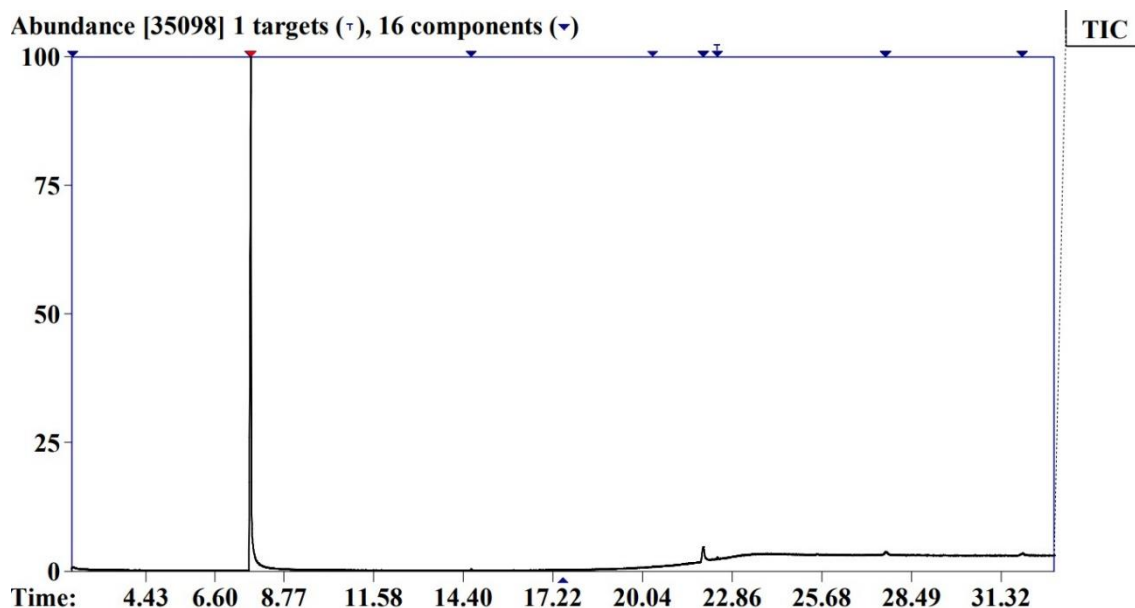
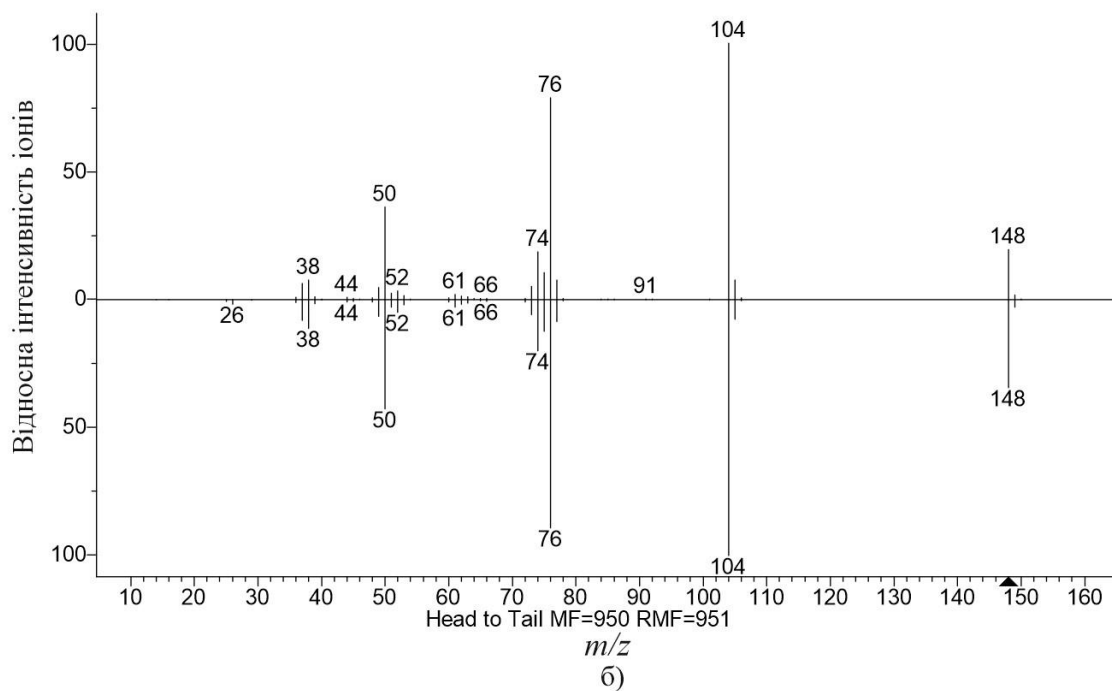
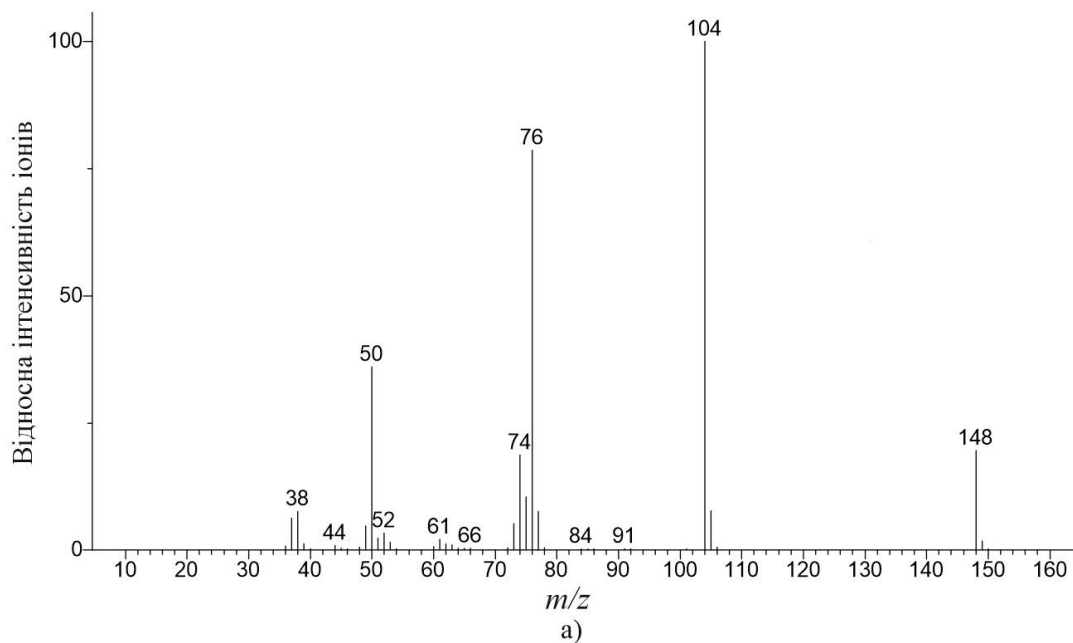


Рис. 3.10. Хроматограма досліджуваного модифікатора

Зважаючи на те, що деякі сполуки, можуть мати подібні властивості і характеризуються однаковим часом утримання, вважали доцільним проведення мас-спектрального аналізу для отримання більш детальної інформації про досліджувану речовину (модифікатор). Так як фрагменти досліджуваної проби модифікатора характеризують собою заряджені іони певної маси, знаючи час утримання сигналу $t_R = 7,734$ хв, шукали відношення параметрів m/z , а саме масу іону – m поділену на його заряд – z . Отримані значення відповідають молекулярній масі фрагменту модифікатора.

Додатково проаналізовано сукупність значень характеристичних сигналів. Це дало можливість виявити десять основних піків (рис. 3.11). Кожен з яких, відповідає певному молекулярному катіону, що утворився при іонізації проби модифікатора. На рис. 3.11, а, б спостерігали, один з інтенсивних піків (базовий пік), який знаходиться неподалік середини спектру. Маса даного піку становить $m/z=104$ аом (атомна одиниця маси). Але найбільш інтенсивний дальній пік, спостерігали в самій крайній правій частині спектру з масою $m/z=148$ аом. Виходячи з цього можна припустити, що це є молекулярний пік, тобто найбільш важка молекула, яка пройшла

через мас-спектрометр до детектора. При подальшому співставленні отриманих спектрів з електронною бібліотекою відомих речовин, визначено, що досліджена проба модифікатора являє собою органічну сполуку – ангідрид фталевої кислоти. І має наступну структурну формулу $C_8H_4O_3$ (рис. 3.11, в, рис. 3.12).



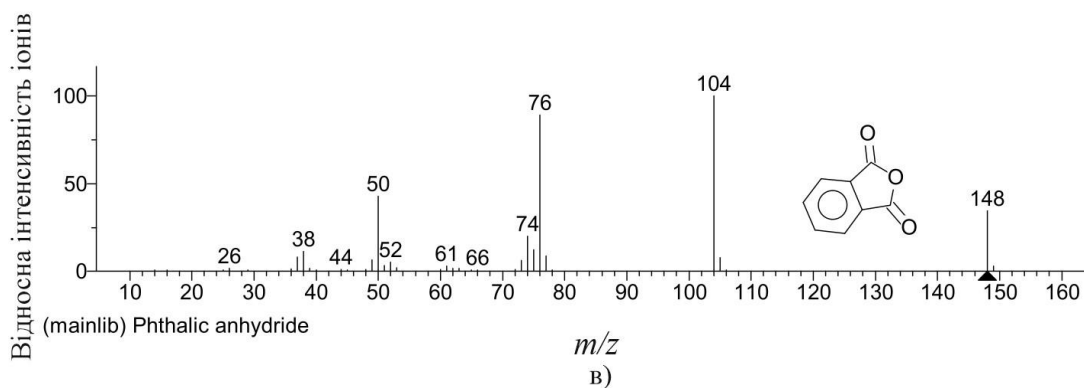


Рис. 3.11. Мас-спектри проб модифікатора 2-Бензофуран-1,3-діон при часі утримання сигналу $t_R = 7.734$ хв.: а), б) показники характеристичних сигналів молекул модифікатора в повному діапазоні сканування; в) хімічна структура модифікатора згідно електронній бібліотеці відомих речовин.

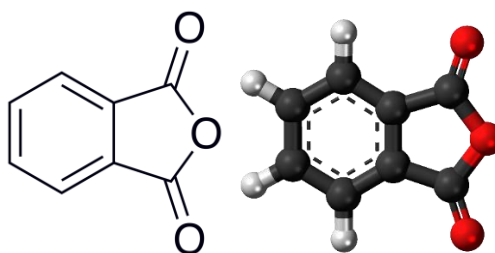


Рис. 3.12. Структурна формула модифікатора $C_8H_4O_3$

Отримані результати дослідження дозволяють констатувати, що молекулярна маса модифікатора фталевого ангідриду (ФА) становить 148 аом, що за порядком величини співпадає з аналогічною молекулярною масою твердника ТЕТА (146 аом) і епоксидного олігомера DER-331 (182...192 аом). Вважали, що молекулярна сумісність дозволяє регульовано впливати на процеси структуроутворення, забезпечуючи підвищений ступінь зшивання епоксидних композитів, а отже, і властивості модифікованих епоксидних композитів.

Надалі досліджували вплив вмісту модифікатора ФА у епоксидному зв'язувачі на властивості епоксидних матеріалів. Введення ФА у епоксидну матрицю у кількості $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує підвищення адгезійної

міцності при відриві з $\sigma_a = 36,9$ МПа (для немодифікованої матриці) до $\sigma_a = 40,0$ МПа (рис. 3.13, крива 1). Це пов'язано із взаємодією структурних елементів композиції, зокрема С=О груп ФА, що забезпечує впорядкованість структури. Подальше введення ФА з $q = 0,25$ мас.ч. до $q = 3,00$ мас.ч. забезпечує зниження адгезійної міцності до $\sigma_a = 15,2 \dots 27,5$ МПа. Це пов'язано з дефектною структурою полімеру, за рахунок перенасичення вмісту модифікатора. Додатково встановлено, що введення ФА за вмісту $q = 0,10 \dots 3,00$ мас.ч. забезпечує зниження значення залишкових напружень у 1,4...2,8 разів (рис. 3.13, графік 2).

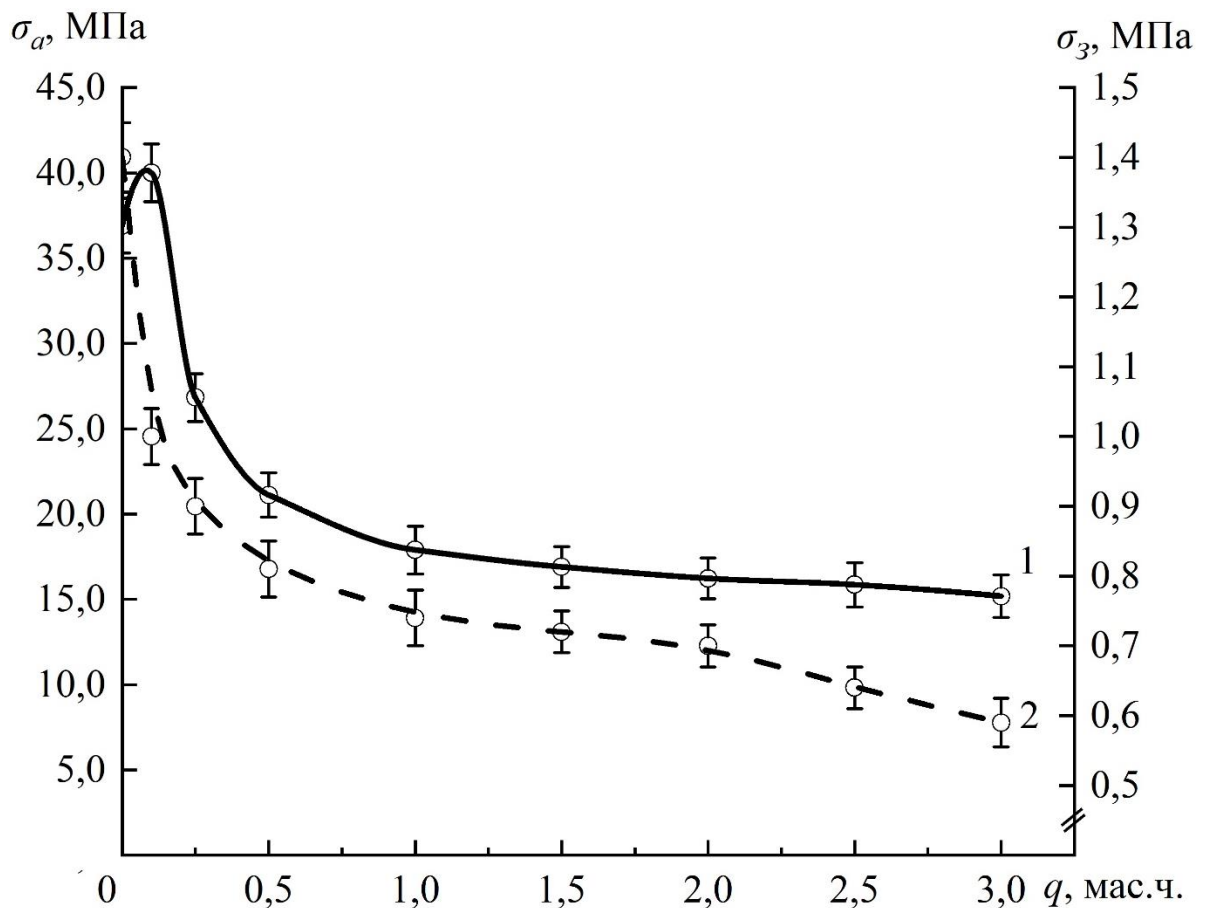


Рис. 3.13. Динаміка зміни адгезійних характеристик від вмісту модифікатора: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_x)

Додатково аналізували вплив вмісту ФА на значення фізико-механічних властивостей (σ_{32} , E , W). Встановлено, що введення модифікатора за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує підвищення значення руйнівних напружень при згинанні з $\sigma_{32} = 80,0$ МПа до $\sigma_{32} = 92,8$ МПа (рис. 3.14, крива 2). Підвищення показників механічної міцності пов'язано із взаємодією активних груп епоксидного олігомеру та ФА.

При дослідженні впливу вмісту ФА на значення модуля пружності встановлено наступне. Введення модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. приводить до підвищення модуля пружності з $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,9 \dots 3,0$ ГПа. При цьому максимальне значення досліджуваної властивості встановлено при введенні модифікатора за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. Значення модуля пружності таких матеріалів досягає $E = 3,3$ ГПа, що пов'язано із пластифікуючою дією ФА. Тоді, як перевищення зазначеного вмісту ($q = 1,00 \dots 3,00$ мас.ч.) забезпечує погіршення когезійних характеристик ($E = 2,9 \dots 3,2$ ГПа). Однак, значення модуля пружності у цьому випадку є більшими порівняно з вихідною матрицею.

Для попередження поширення тріщиноподібних дефектів і як наслідок руйнування матеріалу, досліджували ударну в'язкість модифікованих матеріалів. Доведено, що введення модифікатора у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,10$ мас.ч., забезпечує максимальне підвищення ударної в'язкості – $W = 17,5$ кДж/м². Поверхня руйнування таких матеріалів (рис. 3.15, б) характеризується рівномірним поширенням тріщин по всій площині, вказує на рівномірний розподіл навантаження ударного характеру по об'єму полімеру. При цьому, для не модифікованої матриці (рис. 3.15, а) встановлено тріщини подібного характеру, з переходом у рельєфні заглиблення. Підвищення вмісту ФА до $q = 0,25$ мас.ч. призводить до зменшення ударної в'язкості – $W = 12,0$ кДж/м², при цьому спостерігали (рис. 3.15, в) глибокі та розгалужені тріщини на поверхні руйнування. Це свідчать про підвищення концентраторів напружень в об'ємі полімеру.

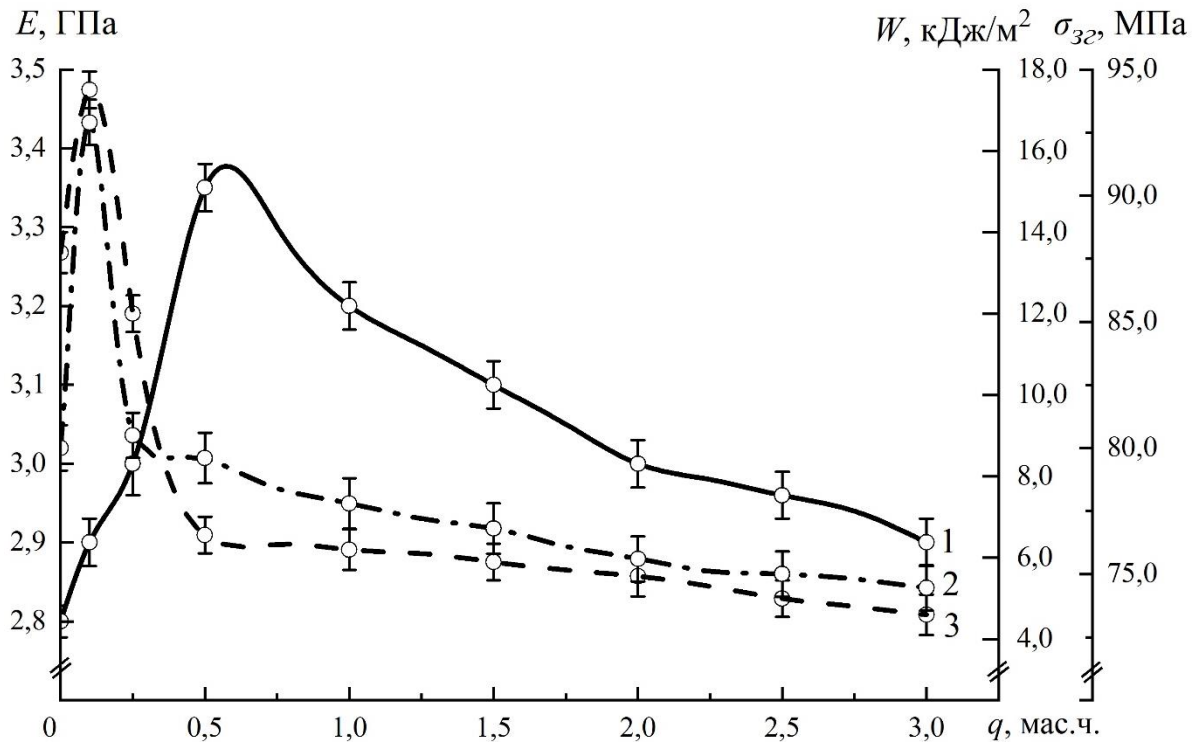
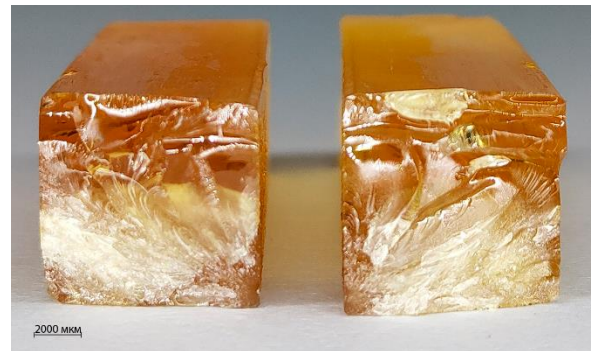
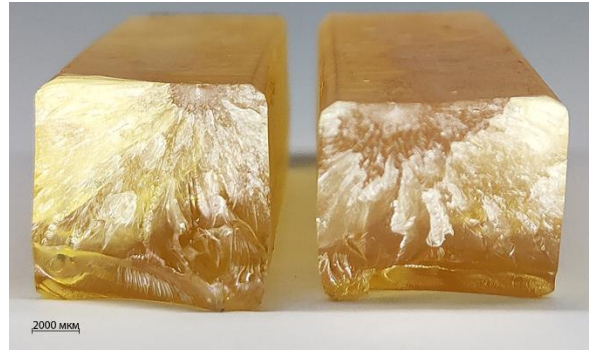


Рис. 3.14. Динаміка модуля Юнга (E), руйнівних напружень (σ_{32}) та в'язкості при ударі (W) від вмісту модифікатора: 1 – модуль Юнга (E); 2 – руйнівні напруження (σ_{32}); 3 – в'язкість при ударі (W).

Введення модифікатора за вмісту $q = 0,50 \dots 3,00$ мас.ч., призводить до формування дефектної структури з великою площею хаотичних тріщин і точкових та лінійних дефектів (рис. 3.15, г-е), що призводить до зниження значення ударної в'язкості модифікованих полімерів – $W = 4,6 \dots 6,5$ кДж/м².



а)



б)



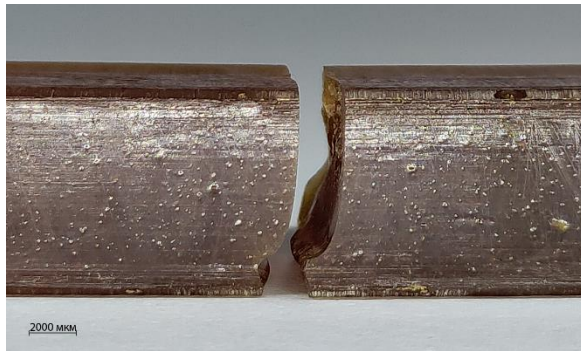
в)



г)



д)



д)



е)

Рис. 3.15. Характер руйнування епоксидних композитів, наповнених модифікатором, q , мас.ч: а) вихідна матриця; б) 0,10; в) 0,25; г) 0,50; ґ) 1,00; д) 2,00; е) 3,00.

3.3. Дослідження впливу модифікатора на структуру, теплофізичні властивості композитних матеріалів

Встановлено, що показники теплостійкості (за Мартенсоном) для немодифікованого епоксидного композиту становлять $T = 359$ К. Тоді, як введення модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. забезпечує максимальне підвищення теплостійкості до $T = 360 \dots 362$ К. Введення фталевого ангідриду за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. забезпечує формування композиту із показниками теплостійкості, що відповідають значенням не модифікованої епоксидної матриці (рис. 3.16). Збільшення вмісту модифікатора до $q = 1,00 \dots 3,00$ мас.ч., забезпечує монотонне зниження показників теплостійкості за Мартенсом до $T = 355 \dots 360$ К.

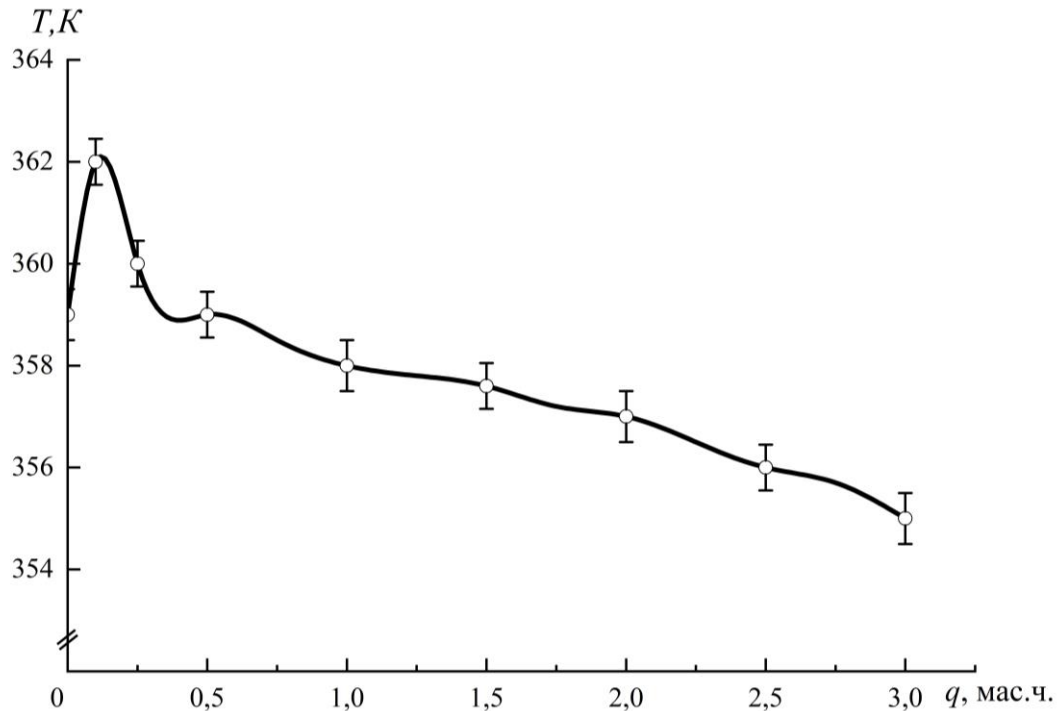


Рис. 3.16. Показники теплофізичних властивостей КМ з різним вмістом модифікатора.

Попередньо проводили дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР). На основі побудованих дилатометричних кривих (рис. 3.17, рис. 3.18) визначали температуру склування (T_c), яка характеризує рухливість і деформації макромолекул та сегментів зшитих реактопластичних полімерів. Встановлено, що найбільшою температурою склування $T_c = 344...345$ К характеризуються КМ наповнені модифікатором за вмісту $q = 0,10...0,25$ мас.ч. (рис. 3.17, 3.18, табл. 3.1). У таких композитів рухливість незалежних кінетичних елементів є меншою (за рахунок обмеження рухливості структурних елементів, у тому числі зв'язків С-О, С=О присутнього модифікатора в граничному шарі), що пов'язано із більшою величиною потенційного бар'єру обертання, як наслідок, вищою температурою склування.

Стосовно ТКЛР модифікованих КМ спостерігали наступне (рис. 3.17, рис. 3.18, табл. 3.1). Збільшення вмісту модифікатора у композиті забезпечує нестрімке збільшення термічного коефіцієнту лінійного

розширення лише до певних меж – до температурного діапазону $\Delta T = 303 \dots 373$ К.

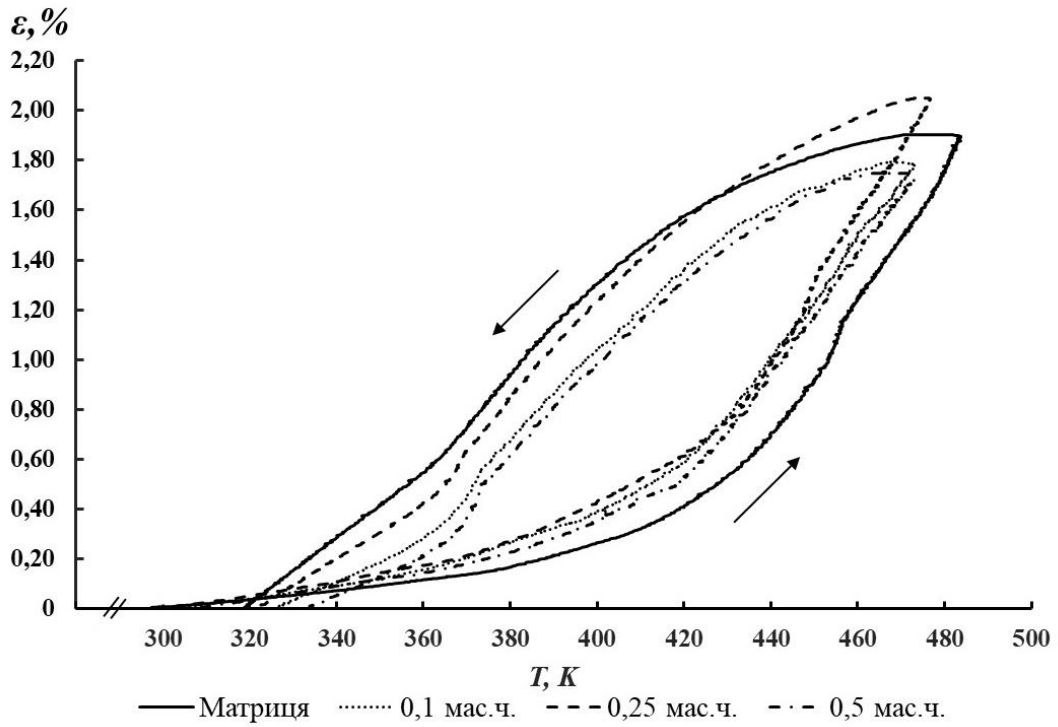


Рис. 3.17. Дилатометричні криві модифікованих епоксикомпозитів

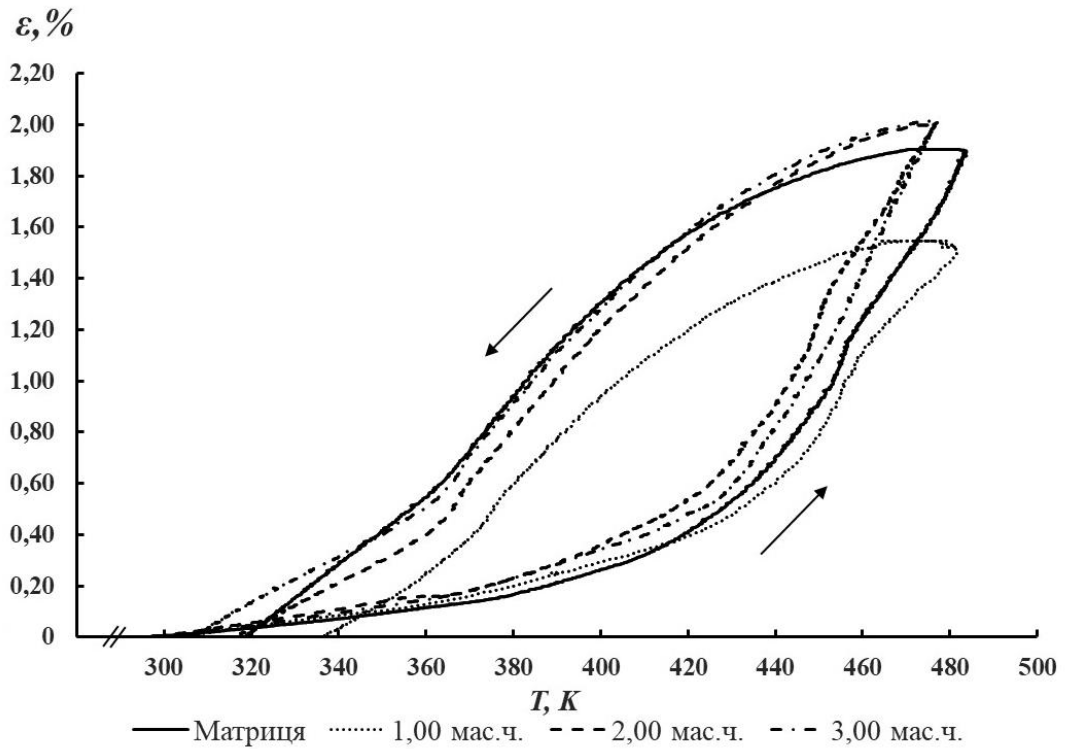


Рис. 3.18. Дилатометричні криві модифікованих епоксикомпозитів

Тоді, як у температурних діапазонах $\Delta T = 303 \dots 423$ К і $\Delta T = 303 \dots 473$ К спостерігали екстремальне підвищення показників ТКЛР, що пов'язано з швидкістю переходу із нерівноважного у рівноважний стан композитних матеріалів. Введення модифікатора фталевого ангідриду за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує формування композитів з найменшим значенням ТКЛР (серед досліджуваних) у температурній області $\Delta T = 303 \dots 323$ К (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення модифікованих композитів за різних температурних областей дослідження

Кількість добавки, q , мас.ч.	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}$, К ⁻¹				Склування полімеру, T_c , К	Усадка, Δl , %
	Зміна температури, ΔT , К					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
–	2,50	2,74	4,96	9,78	320	0,35
0,10	2,33	2,59	4,39	9,70	345	0,36
0,25	2,49	2,72	4,45	9,79	344	0,35
0,50	2,41	2,56	4,08	9,73	340	0,45
1,00	2,48	2,74	4,31	9,74	335	0,30
2,00	2,75	2,84	4,64	10,10	317	0,28
3,00	2,80	2,90	4,45	10,00	310	0,10

Подальше введення модифікатора ($q = 0,25 \dots 3,00$ мас.ч.) забезпечує лінійне збільшення ТКЛР для всіх досліджуваних КМ. У температурній області $\Delta T = 303 \dots 373$ К спостерігали збільшення значення ТКЛР на $\Delta \alpha = 0,26 \times 10^{-5}$ К⁻¹ при мінімальному вмісті модифікатора – $q = 0,10$ мас.ч. Відповідно, введення фталевого ангідриду за вмісту $q = 0,25 \dots 3,00$ мас.ч. забезпечує лінійне збільшення ТКЛР. Різке підвищення ТКЛР у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 423$ К (порівняно з попередніми діапазонами температур) у 1,6...1,8 рази, пов'язано з перебуванням

модифікованого композиту поблизу температури текучості, тобто у в'язкотекучому стані. Що узгоджується із результатами дослідженнями висвітленими у працях. Перебіг подібних релаксаційних процесів спостерігали у високотемпературній області $\Delta T = 303 \dots 473$ К, де найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення $\alpha = 9,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ характеризуються композити із вмістом модифікатора $q = 0,10$ мас.ч.

Показники усадки впливають на стабільність розмірів, що дозволяє отримувати покриття з контрольованою товщиною, а отже і з однаковою, стабільною захисною дією. Тому, проводили дослідження впливу модифікатора фталевого ангідриду на значення усадки КМ. Показано (табл. 3.1), що значення лінійної усадки для немодифікованих КМ становить $\Delta l = 0,35$ %. При введенні модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч., спостерігали незначне підвищення лінійної усадки на $\Delta l = 0,01$ % відповідно до не модифікованого епоксидного КМ. Збільшення вмісту модифікатора до $q = 0,50$ мас.ч. призводить до максимального значення показників усадки, що становить $\Delta l = 0,45$ % (табл. 3.1). Введення модифікатора за вмісту $q = 1,00 \dots 3,00$ мас.ч., забезпечує зниження показників лінійної усадки до $\Delta l = 0,1 \dots 0,3$ %. При цьому мінімальним значенням усадки ($\Delta l = 0,1$ %) характеризується КМ з максимальним вмістом модифікатора ($q = 3,00$ мас.ч.).

Співставлення отриманих результатів дослідження теплостійкості за Мартенсом ($T = 355$ К), лінійного зростання термічного коефіцієнту лінійного розширення (табл. 3.1) і мінімального значення усадки ($\Delta l = 0,1$ %) при максимальному вмісті ФА – $q = 3,0$ мас.ч., вказує на пластифікуючу дію модифікатора за такого наповнення.

На основі отриманих результатів досліджень теплостійкості можна стверджувати, що введення мінімального вмісту модифікатора ($q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч.) в епоксидний зв'язувач забезпечує формування просторової полімерної сітки з рівномірно розподіленими внутрішніми напруженнями. Це у свою чергу забезпечує утворення лінійноорієнтованої структури (рис. 3.19), яка достатньо стабільна при значних коливаннях

температури, що є досить важливим аспектом при формуванні та експлуатації захисних покриттів. І навпаки, при перенасичені композиції модифікатором ($q = 1,00 \dots 3,00$ мас.ч.) утворюється дефектно-структуровані композитні матеріали (рис. 3.19), які забезпечують незначні показники теплофізичних властивостей в різних діапазонах температури.

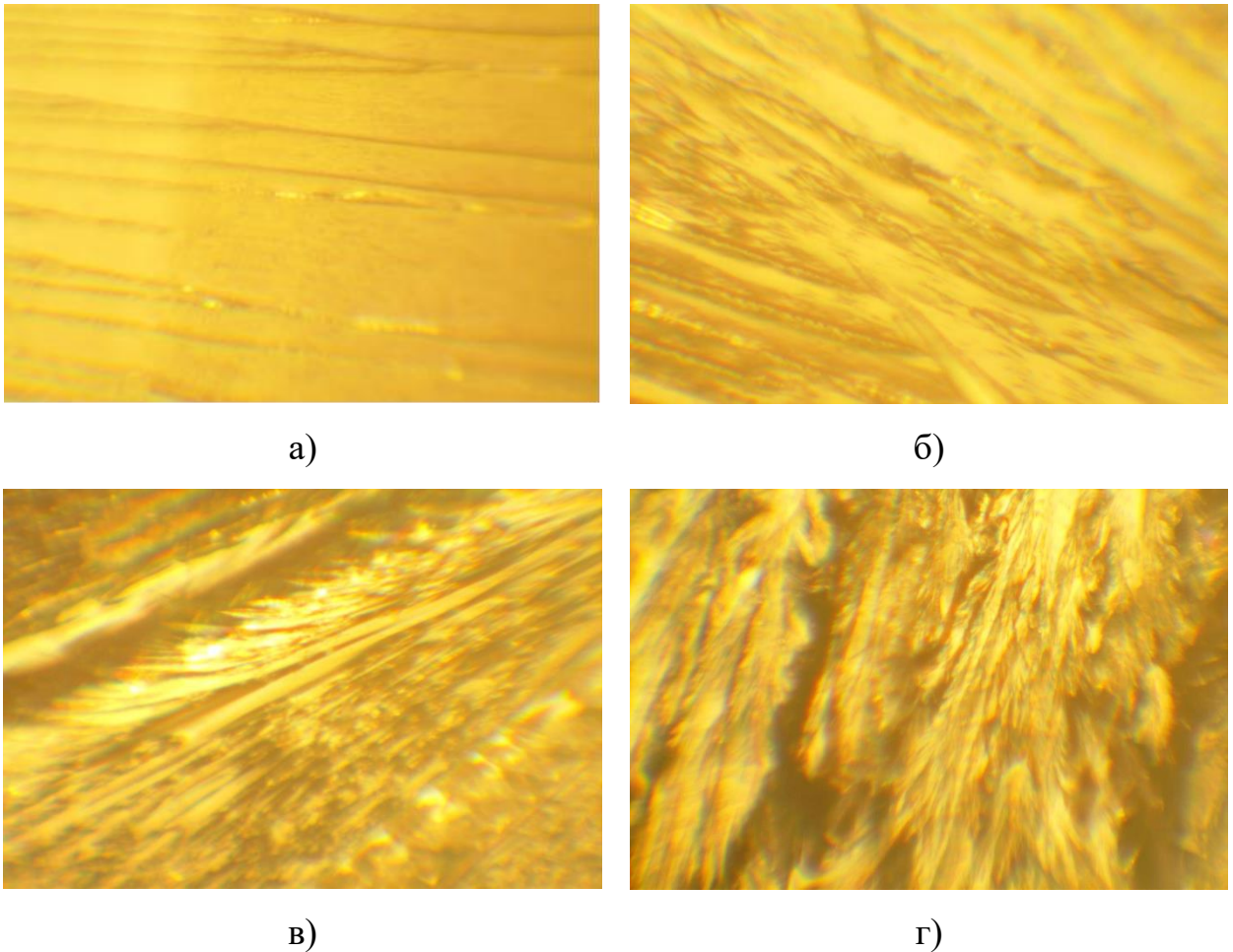
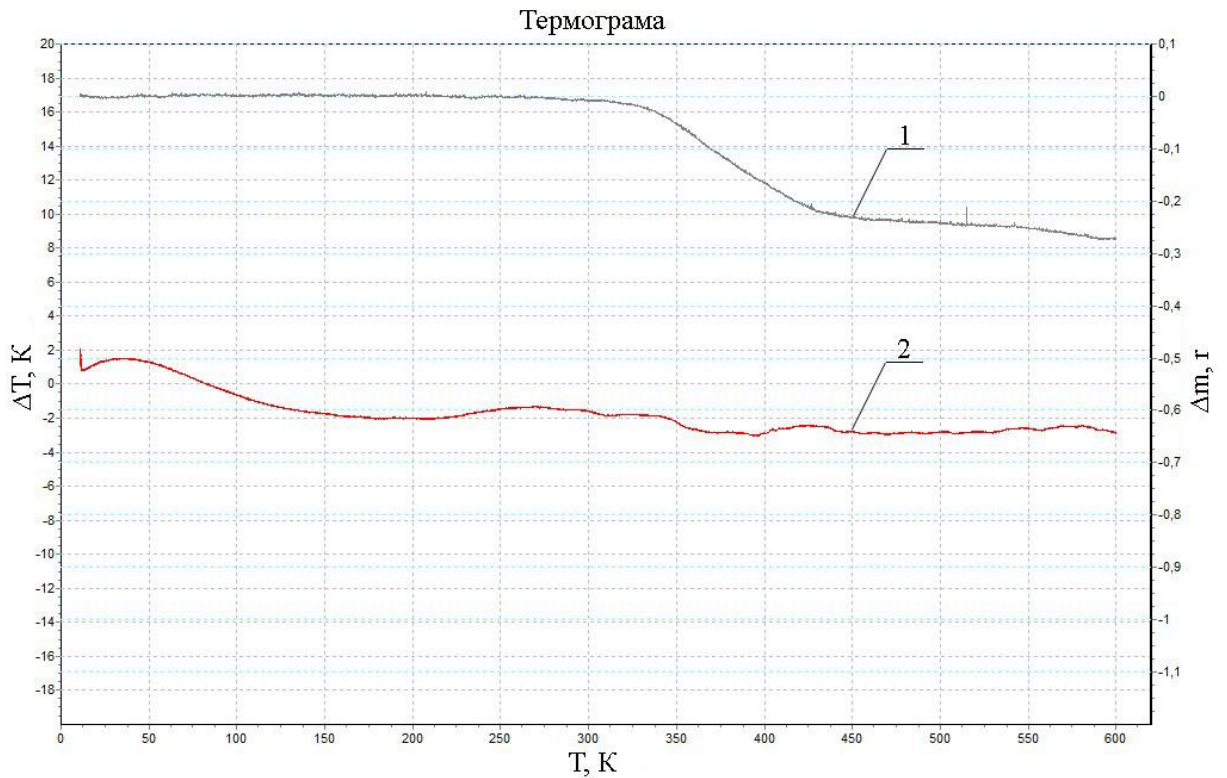
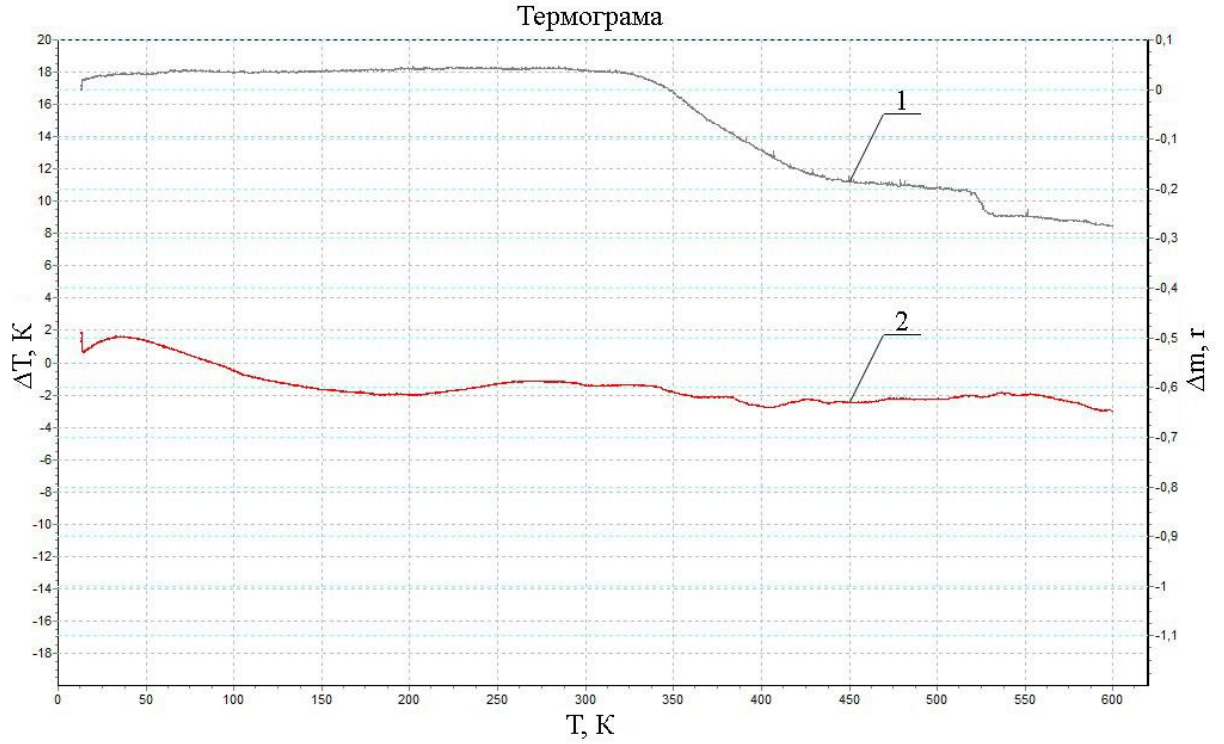


Рис. 3.19. Вид макроруйнування модифікованих епоксидних композитів, q , мас.ч.: а) 0,10; б) 0,25; в) 1,00; г) 3,00.

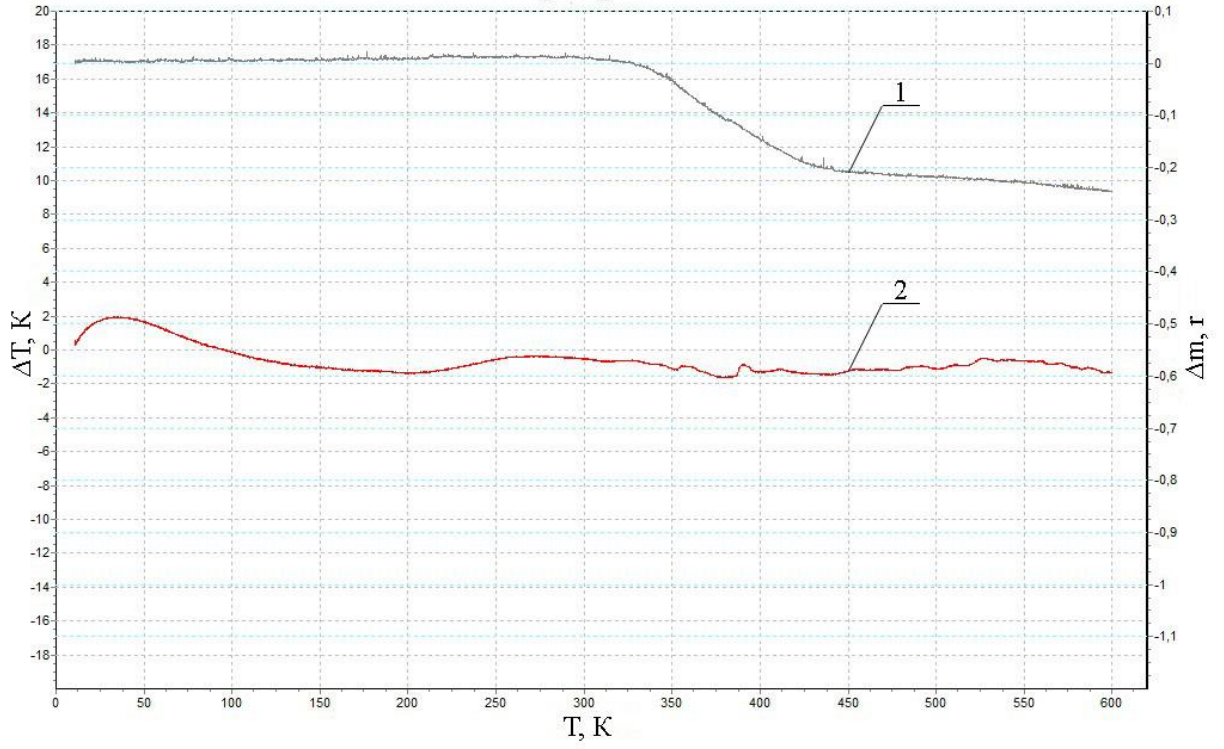
3.4. Дослідження впливу модифікатора на термостійкість композитних матеріалів

Для розширення температурного діапазону при якому можливо використовувати розроблені полімери проводили дослідження по

визначенню впливу ФА на термостійкість розроблених матеріалів. При цьому використовували метод термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3.20, а-е).

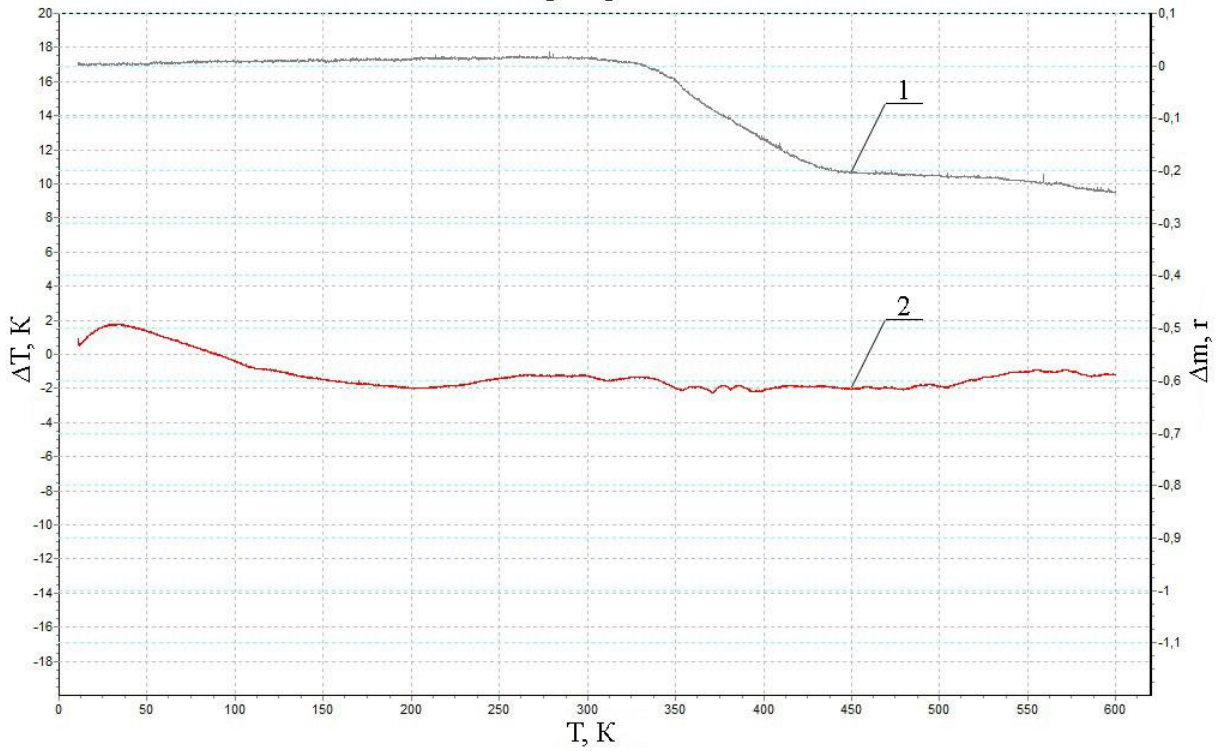


Термограма

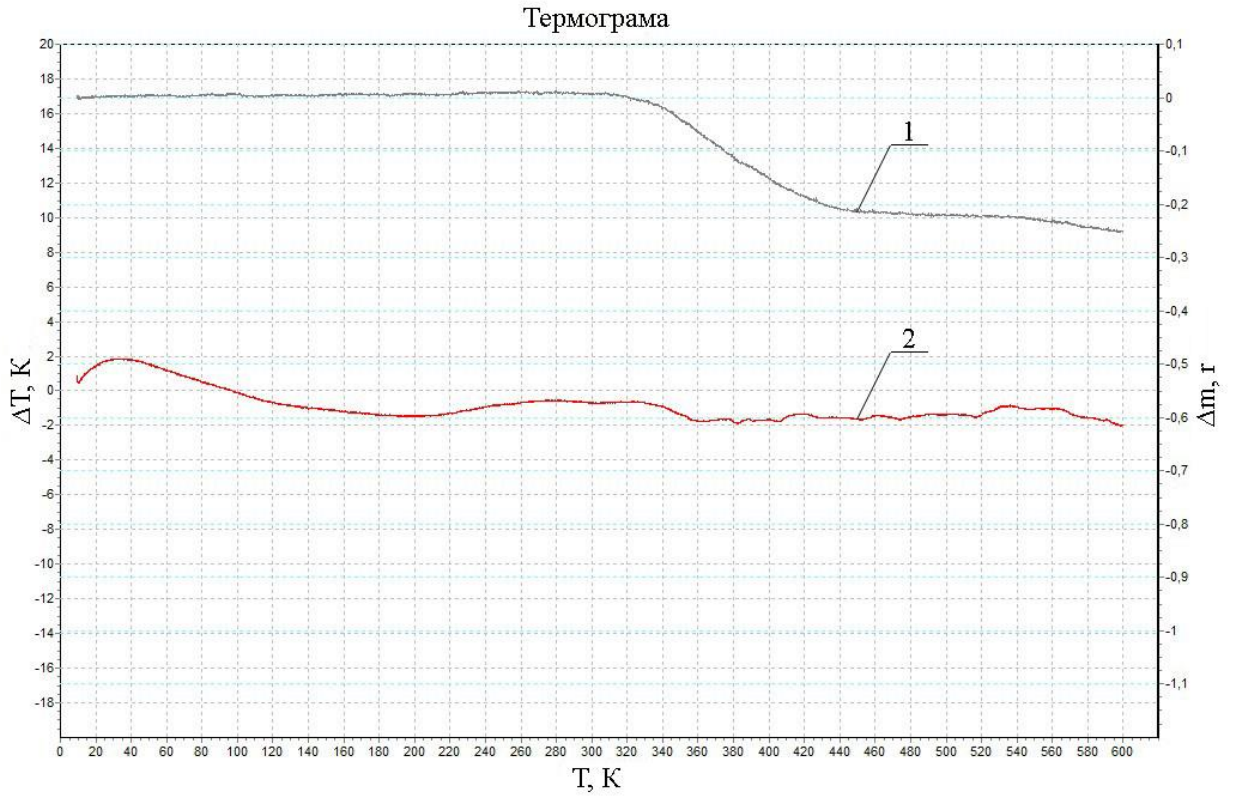


В)

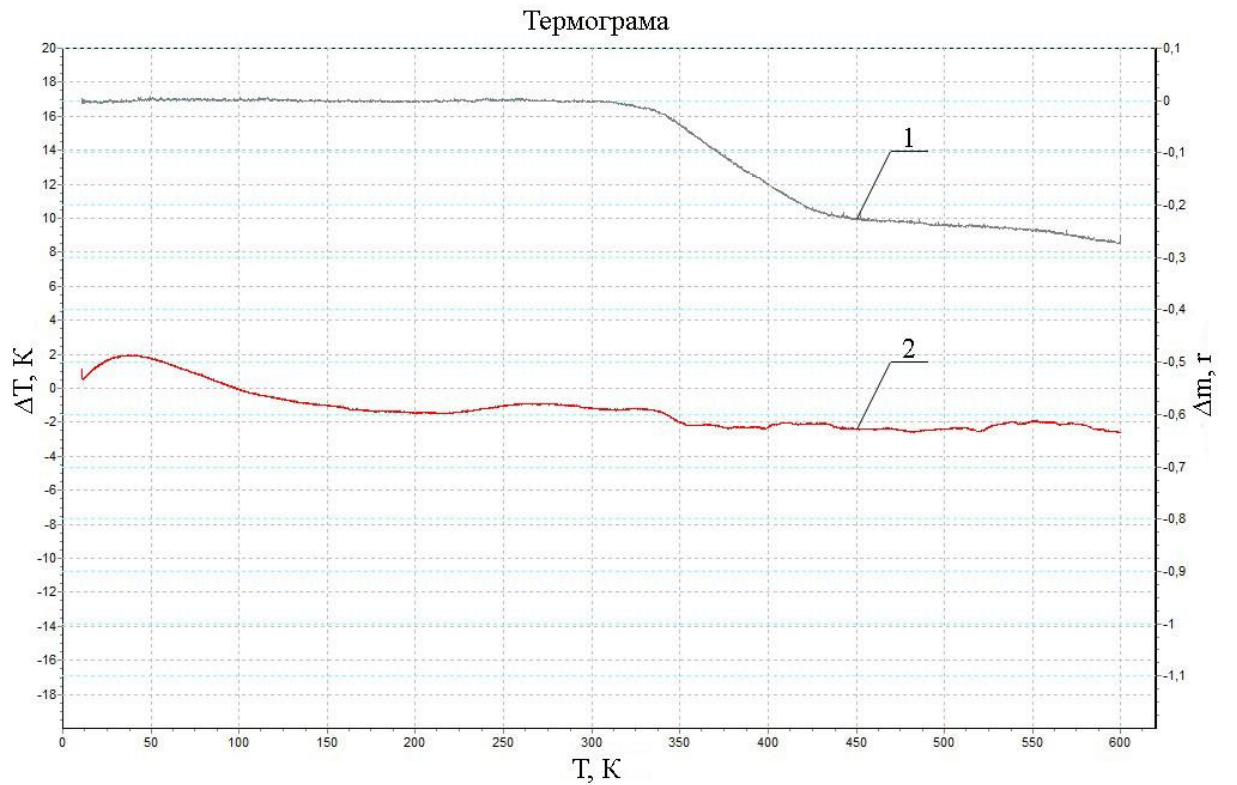
Термограма



Г)



д)



е)

Рис. 3.20. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу модифікованих епоксикомпозитів, q , мас.ч.: а) 0,10 мас.ч.; б) 0,25 мас.ч.; в) 0,50 мас.ч.; г) 1,00 мас.ч.; д) 2,00 мас.ч.; е) 3,00 мас.ч.

Аналіз ТГА-кривої дозволяє констатувати про відсутність втрати маси матеріалів у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 622$ К (рис. 3.20, графік 1, табл. 3.2). При цьому співставлення початкової температури втрати маси (табл. 3.2) з термореактивними композитами, наповненими антипіренами (трис-(2-моноклоретіл)фосфат, хлорамін Б, совелітовий порошок, вуглецевий кальцій, дихлорізоціануратнатрія), де показники коливаються в межах $T_n = 456 \dots 581$ К, можна констатувати про інгібуючу дію модифікатора. Тобто, можна стверджувати, що модифікатор здатний гальмувати термічну деструкцію, а додаткове введення антипіренів дозволить забезпечити вогнетривкість покриттів. Слід зауважити, що епоксидний зв'язувач DER-331 характеризується більшою початковою температурою втрати маси (на $\Delta T_n = 18 \dots 23$ К) порівняно із зв'язувачем ЕД-20.

Таблиця 3.2

Термостійкість модифікованих композитів

Вміст ФА, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
0	589	607	618	623	695	73,3
0,10	622	628	632	643	709	57,7
0,25	618	624	628	638	706	61,0
0,50	605	614	623	634	708	68,0
1,00	608	618	624	636	710	64,7
2,00	596	613	619	632	726	70,0
3,00	585	607	616	630	715	72,7

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

Тоді, як введення фталевого ангідриду у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч., забезпечує зміщення початкової температури втрати

маси на $\Delta T_n = 29...33$ К в область високих температур. Закінчення процесу деструкції розроблених композитів спостерігали у діапазоні температур $T_k = 709...726$ К. При цьому, відносна втрата маси таких матеріалів становить $\varepsilon_m = 57...72$ %.

Паралельно аналізували ДТА-криву (рис. 3.20, графік 2) у діапазоні температур $\Delta T = 303...600$ К. Встановлено, що найбільшою початковою температурою екзоефекту характеризуються композити із вмістом модифікатора $q = 0,10...0,25$ мас.ч. (рис. 3.20, графік 2, табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Температурні інтервали екзоефектів композитів модифікованих
2-Бензофуран-1,3-діоном

Вміст модифікатора, q , мас.ч.	Інтервали температур екзоефектів				Максимальна величина екзоефекту, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
0	476	735	177	2	523
0,10	479	679	200	2	542
0,25	499	670	171	2	542
0,50	482	620	137	1	548
1,00	491	622	131	1	557
2,00	484	632	148	1	558
3,00	491	627	136	1	546

Примітка: T_n – початок реакції екзоефекту; T_k – кінець реакції екзоефекту; ΔT_1 – інтервал температур екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між досліджуваним зразком, у якому відбуваються структурні перетворення та контрольним зразком у якому зміни відсутні.

Отримані значення ($T_n = 479...499$ К), дозволяють констатувати про зменшення рухливості, деформацій макромолекул і сегментів полімеру (порівняно з КМ наповнених $q = 0,50...3,00$ мас.ч.), а отже, підвищену термостійкість. Аналіз максимальних значень температури піка екзоефекту (T_{max} К) дозволили виявити лінійну залежність. Тобто, із збільшенням вмісту модифікатора у епоксидному зв'язувачі, спостерігали збільшення T_{max} . Так,

як T_{max} – характеризує стійкість фізико-хімічних зв'язків до руйнування при впливі температури, а лінійна залежність не дає можливості більш точної оцінки впливу модифікатора, додатково розраховували енергію активації термічної деструкції.

На основі отриманих даних ТГА-кривої модифікованих композитів визначено температури розкладу (табл. 3.2) і відносну втрату маси при нагріванні до 713 К (табл. 3.4), на основі яких розраховано енергію активації (табл. 3.7). Розрахунок енергії активації проводили при математичному обробленні кривої ТГА за методикою наведеними у праці [98]:

Таблиця 3.4

Результати досліджень композитів модифікованих
2-Бензофуран-1,3-діоном

T, К	Зміна маси зразків, г						
	Вміст ФА, q, мас.ч.						
	0	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00
573	0,331	0,34	0,30	0,31	0,32	0,31	0,30
583	0,330	0,34	0,30	0,31	0,31	0,31	0,30
593	0,325	0,34	0,29	0,30	0,31	0,30	0,29
603	0,318	0,33	0,28	0,30	0,30	0,29	0,29
613	0,302	0,31	0,27	0,28	0,29	0,28	0,28
623	0,281	0,29	0,25	0,27	0,27	0,26	0,26
633	0,254	0,27	0,23	0,24	0,24	0,24	0,23
643	0,231	0,24	0,20	0,22	0,22	0,21	0,21
653	0,207	0,22	0,18	0,19	0,20	0,19	0,18
663	0,188	0,20	0,15	0,18	0,18	0,17	0,16
673	0,167	0,18	0,13	0,16	0,16	0,15	0,14
683	0,151	0,16	0,12	0,14	0,14	0,13	0,12
693	0,133	0,14	0,10	0,12	0,12	0,11	0,10
703	0,122	0,13	0,08	0,11	0,11	0,10	0,09
713	0,115	0,12	0,07	0,10	0,10	0,09	0,08

У табл. 3.5 і табл. 3.6 приведені результати оброблення ТГА-кривої, значення яких використано при визначенні енергії активації.

Таблиця 3.5

Результати оброблення кривої ТГА

T, К	Динаміка зміни маси зразків (100-Δm),%						
	Вміст ФА, q, мас.ч.						
	0	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00
573	-8,81	-13,33	0,34	-3,45	-5,17	-2,19	0,63
583	-8,52	-12,00	1,72	-3,10	-4,48	-1,88	0,63
593	-7,10	-11,67	3,10	-1,38	-2,41	-0,31	2,50
603	-5,11	-8,67	6,90	1,03	-1,03	2,19	4,69
613	-0,57	-4,67	11,38	5,52	3,10	5,94	7,81
623	5,40	2,00	17,93	10,34	9,66	13,44	14,06
633	13,07	11,67	25,86	20,69	20,00	20,00	22,19
643	19,60	20,67	35,52	28,62	27,59	27,81	29,38
653	26,42	27,67	42,41	37,24	35,17	35,00	36,88
663	31,82	34,33	50,69	42,41	41,38	40,31	44,06
673	37,78	40,33	57,24	49,66	48,62	47,50	50,00
683	42,33	47,67	63,79	56,55	55,17	53,44	56,25
693	47,44	53,33	69,66	63,10	61,38	58,13	62,81
703	50,57	57,33	75,86	67,24	66,21	62,19	66,88
713	52,56	60,33	77,93	69,66	68,97	64,69	69,06

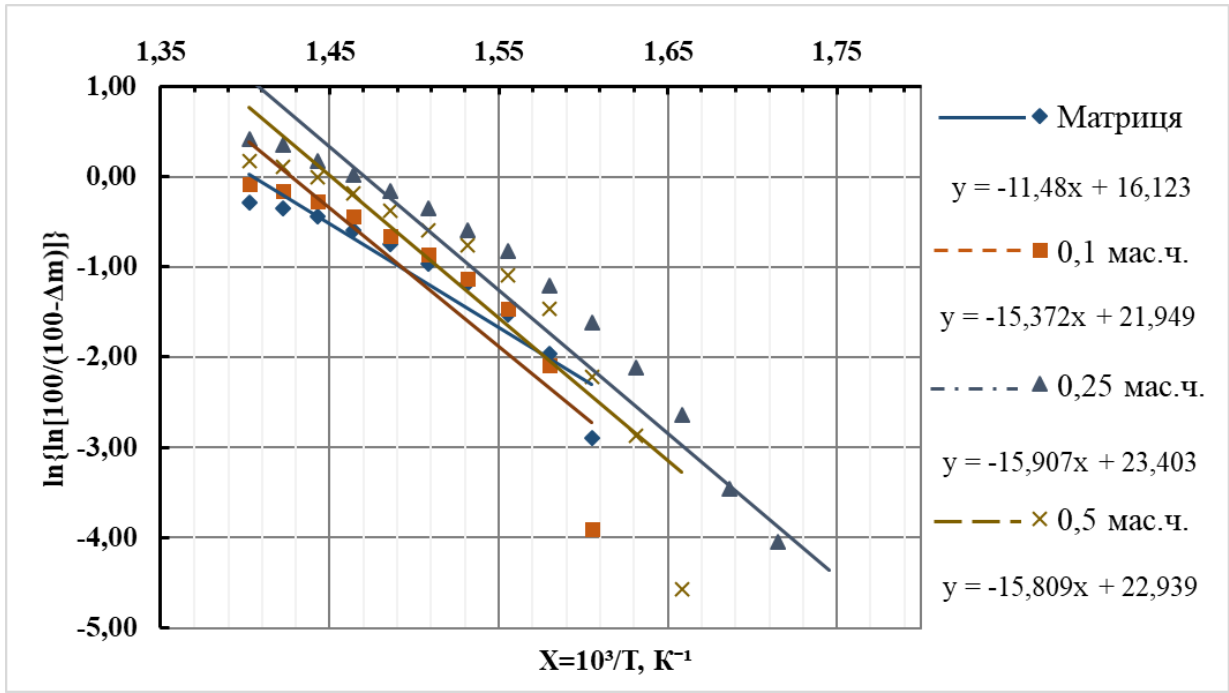
На рис. 3.21, а, б представлені графічні залежності швидкості деструкції досліджених композитів від зворотної температури.

Таблиця 3.6

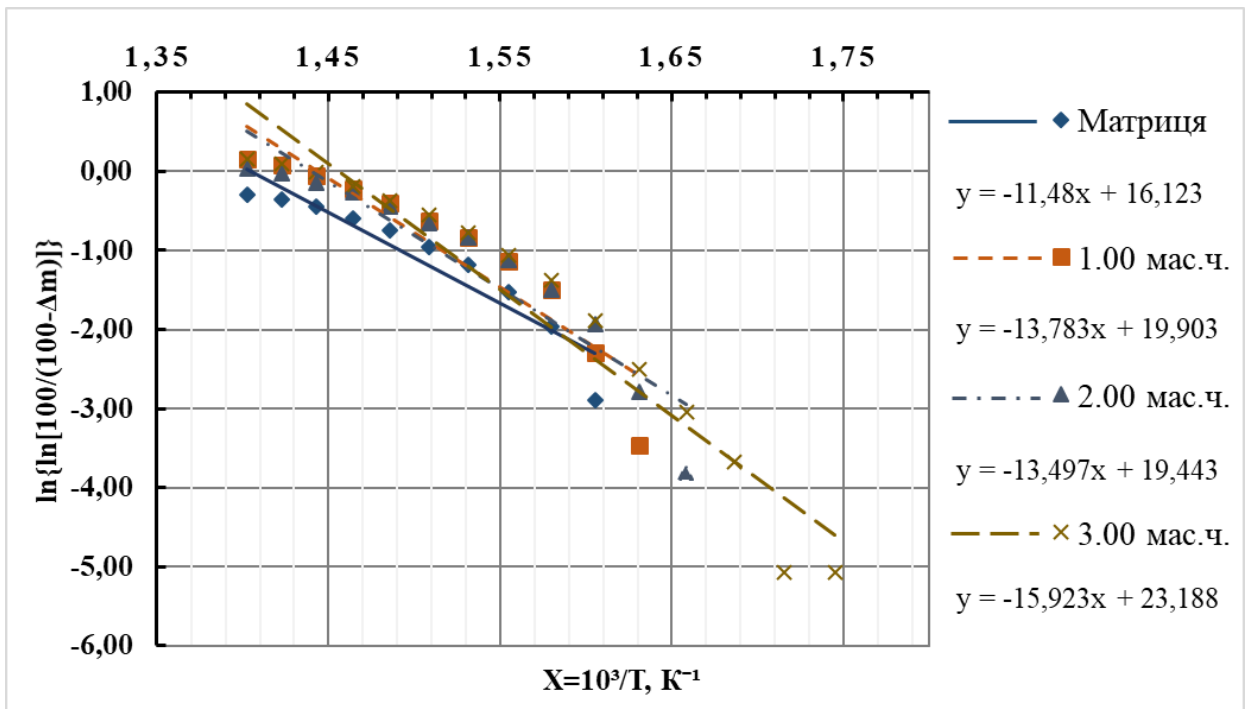
Розрахункові значення логарифму зміни маси зразків з допомогою
подвійного логарифму

T, К	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$						
	Вміст ФА, q, мас.ч.						
	0	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00
573	-	-	-5,67	-	-	-	-5,07
583	-	-	-4,05	-	-	-	-5,07
593	-	-	-3,46	-	-	-	-3,68
603	-	-	-2,64	-4,57	-	-3,81	-3,04
613	-	-	-2,11	-2,87	-3,46	-2,79	-2,51
623	-2,89	-3,90	-1,62	-2,21	-2,29	-1,94	-1,89
633	-1,97	-2,09	-1,21	-1,46	-1,50	-1,50	-1,38
643	-1,52	-1,46	-0,82	-1,09	-1,13	-1,12	-1,06
653	-1,18	-1,13	-0,59	-0,76	-0,84	-0,84	-0,78
663	-0,96	-0,87	-0,35	-0,59	-0,63	-0,66	-0,54
673	-0,75	-0,66	-0,16	-0,38	-0,41	-0,44	-0,37
683	-0,60	-0,43	0,02	-0,18	-0,22	-0,27	-0,19
693	-0,44	-0,27	0,18	0,00	-0,05	-0,14	-0,01
703	-0,35	-0,16	0,35	0,11	0,08	-0,03	0,10
713	-0,29	-0,08	0,41	0,18	0,16	0,04	0,16

На основі отриманих результатів дослідження і проведених математичних розрахунків (рис. 3.21, а, б, табл. 3.7) встановлено, що підвищення енергії активації термічної деструкції забезпечує зменшення константи швидкості перебігу реакції деструкції. Тобто, найбільшою енергією активації термічної деструкції характеризуються композитні матеріали із вмістом фталевого ангідриду $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч.



а)



б)

Рис. 3.21. Графічна залежність швидкості деструкції модифікованих композитів від оберненої температури

Значення енергії активації таких композитів становить – $E_a = 127,8 \dots 132,2$ кДж/моль, що пов'язано із стійкістю хімічних зв'язків до впливу температури, за рахунок обмеження рухливості макроланцюгів і

сегментів епоксидного зв'язувача через посилення зв'язків С-О, С=О модифікатора.

Таблиця 3.7

Розраховане значення енергії активації при термічній деструкції
модифікованих композитів

Вміст модифікатора, q , мас.ч.	$X_{поч}$	$X_{кін}$	X_i	$Y_{поч}$	$Y_{кін}$	Y_i	$tq(\varphi)$	E_a , кДж/моль
Матриця	1,605	1,403	0,202	0,017	-2,302	2,319	11,480	95,4
0,10	1,605	1,403	0,202	0,382	-2,723	3,105	15,372	127,8
0,25	1,745	1,403	0,342	0,382	-4,355	5,440	15,907	132,2
0,50	1,658	1,403	0,255	0,759	-3,272	4,031	15,809	131,4
1,00	1,631	1,403	0,228	0,56545	-2,577	3,143	13,783	114,5
2,00	1,658	1,403	0,255	0,507	-2,935	3,442	13,497	112,2
3,00	1,745	1,403	0,342	0,84803	4,5976	5,446	15,923	132,3

3.5. Висновки до розділу

3.5.1. Встановлено, що збільшення адгезійної міцності епоксидної матриці пов'язано із двома факторами: температура полімеризації матеріалу та оптимальне співвідношення олігомеру з твердником. На основі отриманих результатів дослідження встановлено, що для формування полімерного матеріалу з покращеними адгезійними властивостями на основі епоксидного олігомеру DER-331 є доцільним використання твердника поліетиленполіаміну за вмісту $q = 8$ мас.ч. при температурі полімеризації $T = 413 \pm 2$ К. За такого вмісту адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 54,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві $\tau = 14,6$ МПа, що у 3,2...3,6 разів перевищує адгезійну міцність провідного аналогу адгезиву ГЕН-150 та

дозволяє застосовувати розроблені матеріали при відновленні деталей водного транспорту.

3.5.2. Для формування епоксикомпозитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно використовувати $q = 8$ мас.ч. твердника ПЕПА і виконувати полімеризацію за температури – $T = 413$ К. При цьому отримано матеріали з наступними фізико-механічними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{32} = 85,2$ МПа, модуль пружності при згинанні $E = 2,7$ ГПа. Водночас вважали, що доцільним є використання твердника ТЕТА, так як при температурі полімеризації $T = 393$ К отримали фізико-механічні властивості, які є вищими ніж з ПЕПА. А саме, при використанні твердника ТЕТА в кількості $q = 8...10$ мас.ч. отримано наступні значення фізико-механічних властивостей матриці: руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 80...95,1$ МПа, модуль пружності при згині $E = 2,7...2,9$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 7,9...13,5$ кДж/м².

3.5.3. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу епоксидних матриць. Аналіз фрактограм зламу епоксидних матриць дозволяє стверджувати, що для поверхня зламу характеризується не тільки прямими лініями сколу, а також і розгалуженими. Показано, що чітко виражені лінії зламу полімерних матриць відповідають напруженому стану. В обох випадках при концентрації твердників $q = 8...10$ мас.ч. спостерігали менш глибокі розгалужені лінії сколу з відносно рівномірними переходами. Це в свою чергу дає можливість констатувати про зменшення напруженого стану полімеру, а отже, і його підвищену стійкість до руйнування.

3.5.4. Для формування епоксикомпозитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно використовувати модифікатор ФА за вмісту $q = 0,10...0,50$ мас.ч. За такого вмісту спостерігали підвищення властивостей модифікованого полімеру, зокрема: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 92,8$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,35$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 17,5$ кДж/м².

3.3.5. Методом газової хроматографії з маселективним детектуванням встановлено молекулярну сумісність компонентів композитного матеріалу, до складу якого входять епоксидний олігомер DER-331, твердник триетилентетрамін, модифікатор фталевий ангідрид. Раціональне поєднання компонентів забезпечує високий ступінь зшивання модифікованих композитів, а, отже, і показники їх теплофізичних властивостей.

3.3.6. Встановлено, що розроблені композити за вмісту модифікатора фталевого ангідриду $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. характеризуються поліпшеними теплофізичними властивостями, зокрема термічний коефіцієнт лінійного розширення за діапазону температур ($\Delta T = 303 \dots 323$ К) – $\alpha = (2,33 \dots 2,49) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; температура склування $T_c = 343 \dots 345$ К. Усадка розроблених композитних матеріалів не перевищує 0,35 %, що дозволяє отримувати покриття з контрольованою товщиною, а, отже, і з однаковою, стабільною захисною дією. Результати дослідження підтверджені методом оптичної мікроскопії, а саме утворення лінійно орієнтованої структури розроблених матеріалів при введенні модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч.

3.3.7. Методами термогравіметричного, диференційно-термічного аналізу встановлено, що матеріали, які містять модифікатор фталевий ангідрид за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. у температурному діапазоні $\Delta T = 585 \dots 726$ К втрачають масу у межах $\varepsilon_m = 57,7 \dots 72,7$ %. При цьому максимальне, серед досліджуваних композитів, значення температури піка екзофекту становить $T_{max} = 543$ К, а його зміщення на $\Delta T = 19$ К у область високих температур свідчить про термостабільність в умовах впливу теплового поля. Доведено, що енергія активації розроблених композитів підвищується від $E_a = 95,4$ кДж/моль (матриця) до $E_a = 132,2$ кДж/моль, що свідчить про обмеження рухливості кінетичних елементів композиту та забезпечує термічну стійкість модифікованих матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИБАКТЕРІАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАХИСНИХ НЕОБРОСТАЮЧИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ

Пошук засобів підвищення експлуатаційних характеристик механізмів і деталей морського транспорту відповідає загальної концепції сталого розвитку, яка передбачає збереження та раціональне використання морських ресурсів, впровадження принципів споживання та виробництва. Одним з підходів підвищення ресурсу роботи деталей та механізмів морського транспорту є використання композитних матеріалів (КМ) для захисту поверхонь від обростання. Біологічне обростання морських суден та споруд суттєво погіршує ефективність їх використання, обслуговування та ремонту. На теперішній час широко застосовують модифіковані епоксидні композити. Для вирішення проблеми традиційно використовуються біоциди, які використовують, в тому числі, при створенні нових композитів для захисту поверхонь транспорту.

4.1 Дослідження впливу окситетрацикліну на властивості захисних покриттів

Попередньо у роботі досліджено адгезійні властивості полімерних композитів, наповнених дисперсним окситетрацикліном (ОТ). Вміст окситетрацикліну змінювали в межах $q = 0,5 \dots 3,0$ мас.ч (рис. 4.1). Наповнення добавкою у кількості 0,5 мас.ч. забезпечує суттєве збільшення міцності зчеплення з $\sigma_a = 36,9$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 40,0$ МПа. Таке підвищення міцності адгезійних з'єднань зумовлено адсорбційною здатністю добавки, що що приводить до збільшення щільності зшивання полімеру у поверхневих шарах навколо часток наповнювача.

Введення ОТ за вмісту $q = 1,0 \dots 3,0$ мас.ч. зумовлює надалі зниження показників міцності адгезійних з'єднань до $\sigma_a = 28,0 \dots 34,0$ МПа.

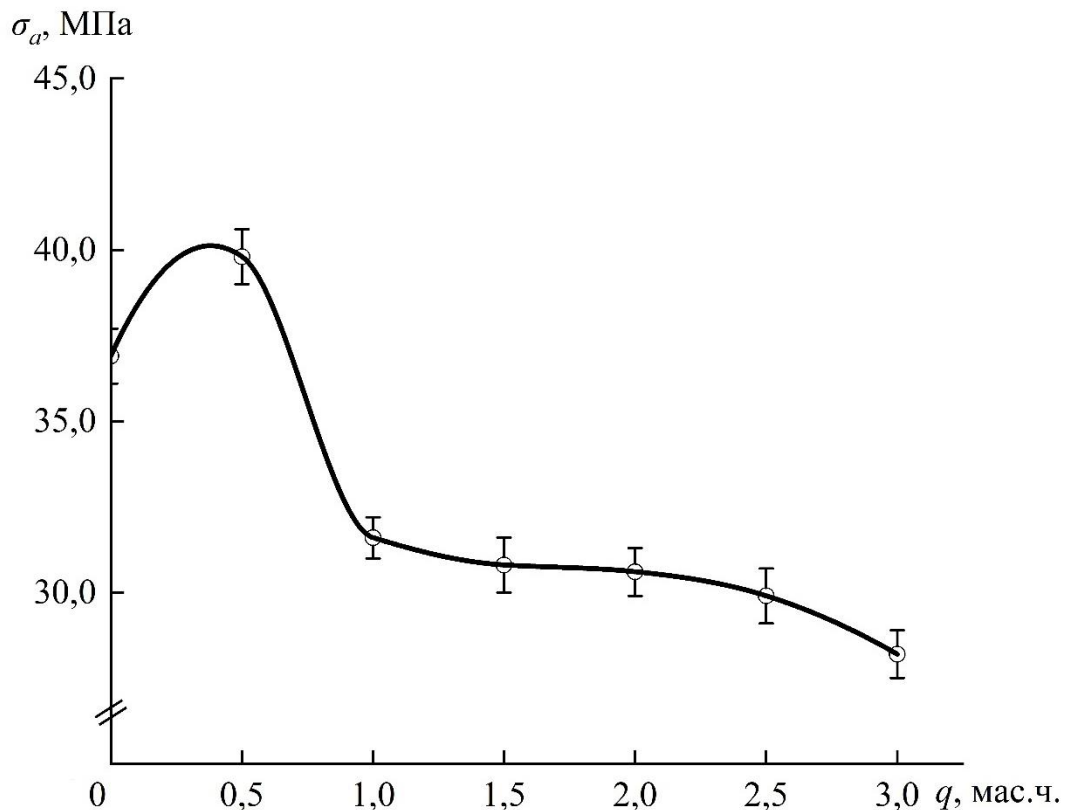


Рис. 4.1. Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) від вмісту наповнювача окситетрацикліну.

Доведено, що збільшення кількості добавки за межі $q = 0,5$ мас.ч. не дозволяє забезпечити достатні адсорбційні властивості гетерогенних систем. Останнє зумовлює утворення напруженого стану у полімеризованій системі. Внаслідок цього формуються матеріали з дефектами у структурі. Це безумовно позначається на погіршенні показників їх адгезійних властивостей.

Крім того, у роботі випробовували вплив дисперсної добавки на динаміку механічних властивостей КМ. Введення дисперсного наповнювача ОТ за вмісту $q = 0,5 \dots 1,5$ мас.ч. приводить до підвищення показників модуля

пружності композитів від $E = 2,8$ ГПа до $E = 3,3 \dots 3,4$ ГПа (рис. 4.2, крива 1). Отримані значення, а особливо їх динаміка від вмісту дисперсної добаки, узгоджуються з аналогічними результатами дослідження адгезійної міцності композитів. Аналіз отриманих результатів дослідження когезійної і адгезійної міцності матеріалів дозволяє стверджувати, що розроблені композити характеризується підвищеною пружністю.

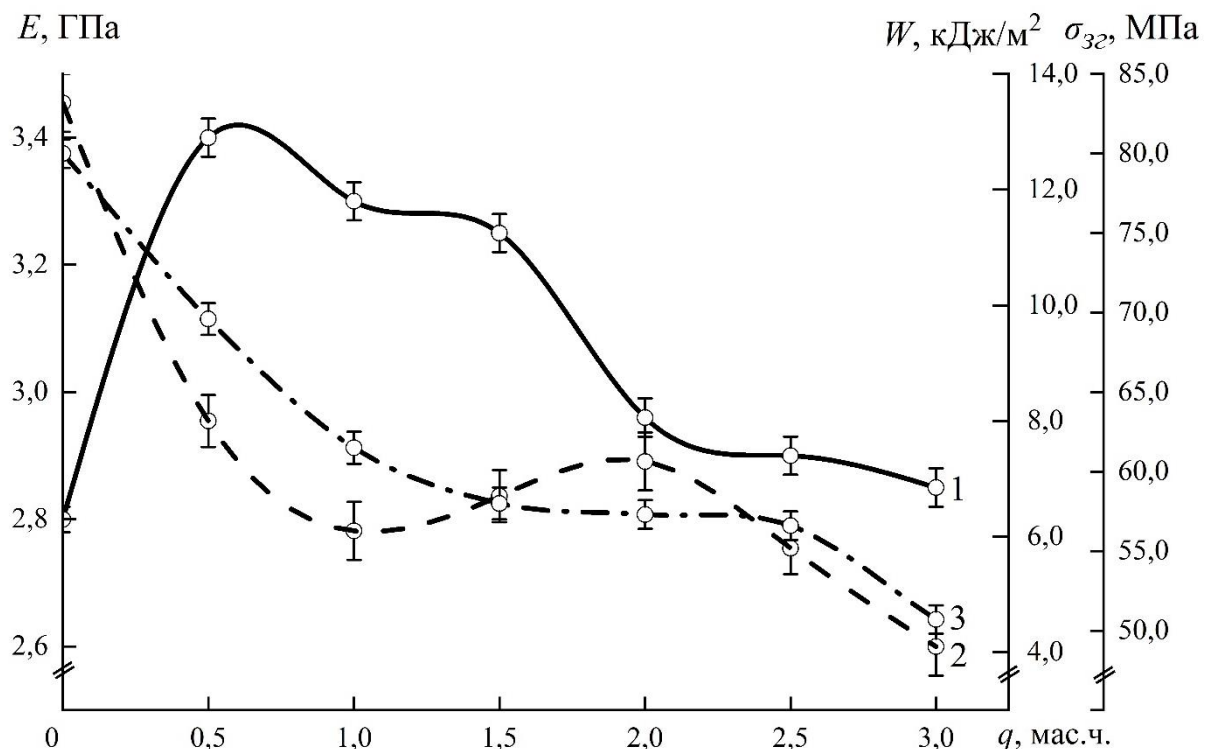


Рис. 4.2. Динаміка модуля Юнга (E), в'язкості при ударі (W) та руйнівних напружень (σ_{32}) від вмісту ОТ: 1 – модуль Юнга (E); 2 – в'язкість при ударі (W); 3 – руйнівні напруження (σ_{32}).

На наш погляд, це зумовлено у першу чергу рухливістю структурних одиниць полімерного матеріалу під впливом динамічних та статичних навантажень. У результаті підвищується пружність композитів після уведення у зв'язувач активної до міжфазової взаємодії добавки. Як наслідок зростає не лише пружність, але й когезійна міцність матеріалів.

Водночас, збільшення кількості наповнювача до 2,0...3,0 мас.ч. зумовлює зниження показників модуля пружності до $E = 2,8...3,0$ ГПа. Це пояснюють надмірним вмістом добавки у гетерогенних системах. У результаті не відбувається перебіг процесів взаємодії на достатньому рівні. Структурна сітка полімеру не є рівномірною. Очевидно, у ній наявна значна кількість дефектів, що передбачає підвищення невірноваженості розроблених композитів.

Незалежно випробовували вплив кількості наповнювача ОТ на ударну в'язкість та руйнівні напруження епоксидних композитів. Максимальні показники наведених вище властивостей ($W = 13,5$ кДж/м² і $\sigma_{32} = 80,0$ МПа) отримали для епоксидної матриці (рис. 4.2, крива 2, 3). При цьому наповнення матеріалів частками окситетрацикліну зумовлює погіршення когезійної міцності матеріалів, позаяк значення руйнівних напружень і ударної в'язкості зменшуються [99].

Враховуючи наведене вище, можна зробити висновок, що надмірна кількість добавки призводить до суттєвого погіршення властивостей матеріалів. При формуванні композитів з необхідними показниками когезійної міцності у епоксидний зв'язувач необхідно вводити добавку за оптиманого вмісту, який становить $q = 0,5$ мас.ч. Водночас зазначимо, що надалі при розробленні нових матеріалів з необхідними властивостями у полімер доцільно вводити наповнювачі різної дисперсності та природи.

Водночас є потреба оцінити вплив температури на динаміку властивостей матеріалів. Тому у роботі досліджували фактор впливу температурного поля на такі властивості матеріалів як теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування й усадка.

Доведено, що крива залежності теплостійкості за Мартенсом добре узгоджується за аналогічною кривою залежністю міцності адгезійних з'єднань та модуля Юнга від вмісту наповнювача у досліджуваних епоксидних композитах. Зокрема, наповнення полімеру частками

окситетрацикліну у кількості $q = 0,5$ мас.ч. сприяє зростанню теплостійкості з $T = 359$ К (для матриці) до $T = 364$ К (табл. 4.1). Це є додатковим підтвердженням впливу дисперсних часток на поліпшення когезійної міцності гетерогенних систем. Водночас наповнення композитів частками ОТ у кількості $q = 1,0 \dots 3,0$ мас.ч. призводить до погіршення теплофізичних властостей розроблених композитів.

Таблиця 4.1.

Властивості композитів в умовах впливу теплового поля

№	Властивості	Кількість наповнювача, q , мас.ч.						
		Полімер ЕД-20	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	Теплостійкість за Мартенсом, T , К	359	364	361	360	356	355	354
2	Температура склування, T_c , К	319	351	355	349	347	339	333
3	Усадка, ΔL , %	0,34	0,28	0,37	0,53	0,41	0,45	0,50

Значущою характеристикою полімерних композитів в умовах впливу теплового поля є температура склування (T_c). Доведено, що максимальною температурою склування $T_c = 351 \dots 355$ К відзначаються матеріали із кількістю добавки $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. (табл. 4.1). Очевидним є те, що температура склування залежить від молекулярних коливань основного ланцюга, сегментів та бокових груп епосидної матриці під впливом температури. При цьому уведення наповнювача забезпечує адсорбційну взаємодію поверхні добавки з макромолекулами. Внаслідок цього відбувається формування поверхневих шарів навколо часток наповнювача,

які відрізняються підвищеним ступенем зшивання. Останнє передбачає підвищення показників теплофізичних властивостей композитів, а, отже, і показників температури склування.

Крім того, розроблені матеріали відзначаються невеликими показниками усадки, які становлять $\Delta L = 1\%$. Останнє є свідченням того, що у процесі експлуатації, особливо в умовах впливу теплового поля, розроблені покриття будуть стійкими до розтріскування та відшаровування. Тобто, можна опосередковано стверджувати про ресурсозбереження устаткування за рахунок використання таких захисних покриттів.

У процесі експерименту будували додатково залежність відносної деформації композитів від температури, на основі яких обчислювали термічний коефіцієнт лінійного розширення епоксикомпозитів (рис. 4.3, рис. 4.4).

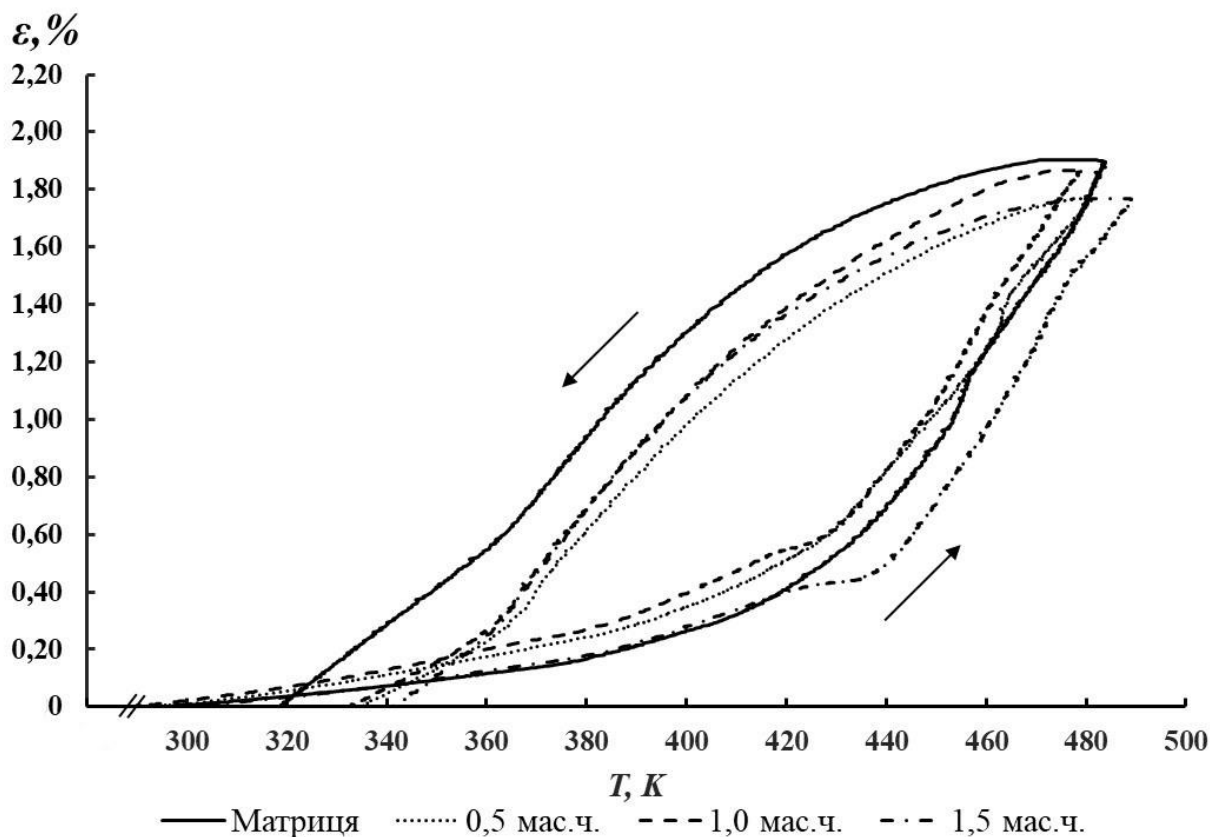


Рис. 4.3. Залежність відносної деформації композитів від температури (для епоксидної матриці та композитів із різним вмістом наповнювача).

Встановлено (табл. 4.2), що в умовах впливу теплового поля ТКЛР епоксикомпозитів зростає незалежно від вмісту дисперсних часток у полімері. При цьому, наповнення матеріалу частками ОТ у кількості 0,5 мас.ч. зумовлює суттєве зниження ТКЛР композитів відносно вихідного полімеру у інтервалі температур області $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ до $\alpha = 2,25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Це пояснюють активацією до міжфазової взаємодії часток дисперсного наповнювача за рахунок наявності на його поверхні каталітично активних центрів. У результаті підвищується ступінь зшивання. Це, у свою чергу, знижує швидкість поширення фронту теплового поля у об'ємі матеріалів, що знижує показники ТКЛР композитів порівняно з матрицею.

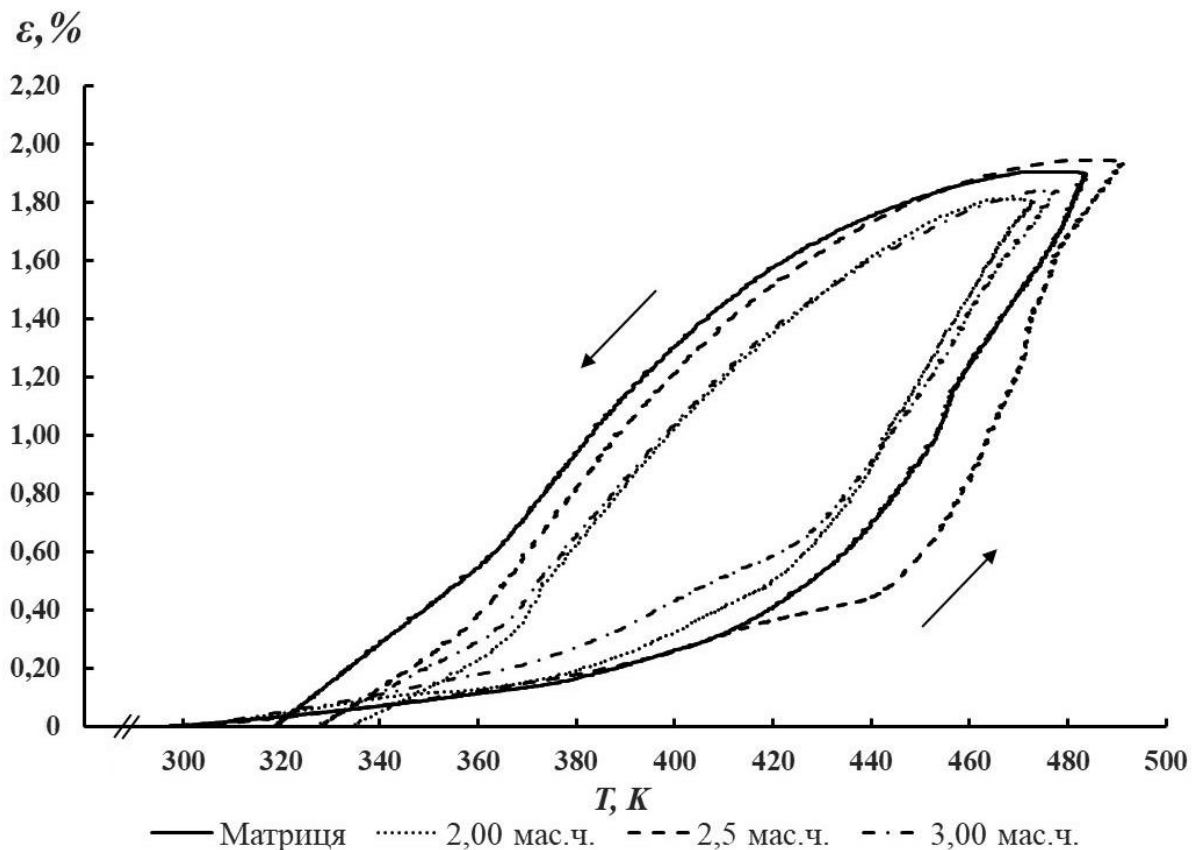


Рис. 4.4. Залежність відносної деформації композитів від температури (для епоксидної матриці та композитів із різним вмістом наповнювача).

У інтервалі температур $\Delta T = 304...374$ К, мінімальними показниками ТКЛР ($\alpha = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відзначається композит із добакою ОТ у кількості 0,5 мас.ч. Водночас зазначимо, що ТКЛР такого епоксикомпозиту зростає порівняно із попереднім інтервалом температур

У інтервалі температур $\Delta T = 304...424$ К ТКЛР епоксидних композитів незалежно від вмісту наповнювача суттєво зростає (у 1,8...2,0 разів). Це зумовлено тим, що полімерна матриця переходить з високоеластичного у в'язкотекучий стан. Зазначимо, що при цьому мінімальним значенням ТКЛР – $\alpha = 4 \times 10^{-5} \text{ K}$ характеризується композит із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. [99]

Таблиця 4.2

ТКЛР композитів, що містять частки ОТ
в умовах впливу теплового поля

Кількість добавки, q , мас.ч.	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
	304...324	304...374	304...424	304...474
Полімер	2,49	2,73	4,95	9,77
0,5	2,24	2,50	4,16	9,15
1,0	2,35	2,85	4,27	9,25
1,5	2,67	2,62	4,21	9,16
2,0	2,86	2,83	4,36	9,73
2,5	3,26	3,13	4,72	9,96
3,0	2,57	3,77	4,93	9,58

У інтервалі температур $\Delta T = 304...474$ К відзначено збільшення показників коефіцієнту лінійного розширення. У зазначеному інтервалі

температур відзначено мінімальний ТКЛР, який становить $\alpha = (9,14...9,25) \times 10^{-5}$ К), для композиту з кількістю добавки – 0,5...1,5 мас.ч.

4.2 Дослідження впливу наносрібла на властивості захисних покриттів

На попередньому етапі дослідження аналізували вплив нанонаповнювача, зокрема часток срібла, на адгезійні властивості матеріалів. Кількість часток наповнювача варіювали у діапазоні від 0,025 до 0,125 мас.ч. У результаті встановлено, що наповнення епоксидного зв'язувача наночастками у кількості $q = 0,025...0,050$ мас.ч. забезпечує зростання показників адгезійних властивостей від $\sigma_a = 36,9$ МПа до $\sigma_a = 37,4...39,6$ МПа (рис. 4.5). Надалі збільшення кількості дисперсних наночасток до 0,075 мас.ч. забезпечує найвищі показники на графіку «адгезійна міцність – вміст наповнювача». У цьому випадку отримали матеріал, для якого характерний показник 46,9 МПа. Тобто, спостерігали зростання показника міцності адгезійних з'єднань у 1,2 разів, що зумовлено активацією фізико-хімічних процесів взаємодії при структуроутворенні матеріалів. При цьому припускали, що розмір дисперсних часток суттєво впливає на перебіг процесів структурування полімеру, адже він відрізняється великою питомою площею. Останнє, у свою чергу, забезпечує збільшення векторів взаємодії активних центрів на поверхні часток з макромолекулами епоксидного олігомеру. Внаслідок цього, відповідно, збільшується ступінь гелеоутворення епоксидної матриці у поверхневих шарах навколо наповнювача, і, як наслідок, зростають показники адгезійної міцності матеріалів. Крім того, збільшується впорядкованість структури полімеру у об'ємі. А це приводить до збільшення довговічності розроблених матеріалів.

Надалі збільшували кількість наночасток у матеріалах і встановили, що за концентрації добавки у кількості $q = 0,100...0,125$ мас.ч. у епоксидному зв'язувачі адгезійні характеристики погіршуються, позаяк їх значення

становить 40,8...43,1 МПа. Даним експериментом доведено, що оптимальний вміст наночастинок срібла становить до 0,075 мас.ч., а введення у полімер часток понад даного вмісту, призводить до отримання структури матеріалів з дефектами, позаяк кількість часток добавки є надмірною. Це безумовно позначається як на показниках адгезії, так і на когезійній міцності розроблених гетерогенних систем.

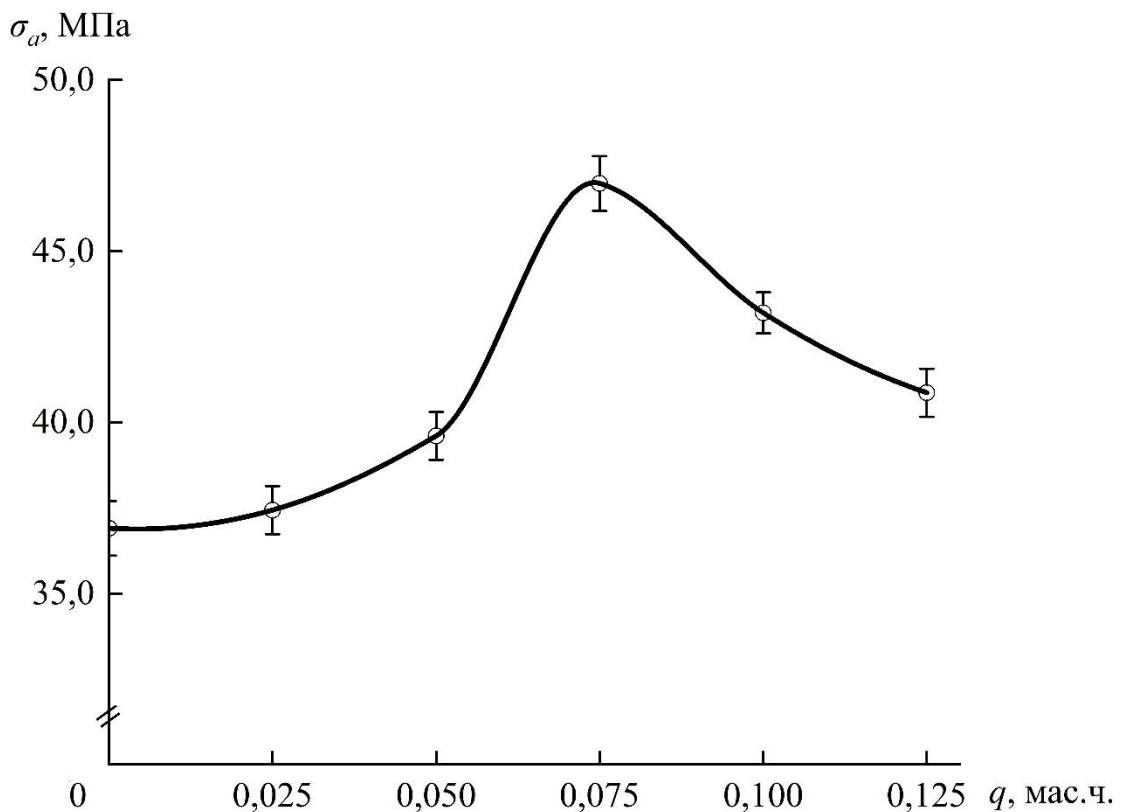


Рис. 4.5. Графік «адгезійна міцність – вміст наповнювача наносрібла» у епоксикомпозитах.

Наступним етапом роботи було проведення випробувань щодо аналізу динаміки механічних характеристик матеріалів щодо вмісту дисперсного наповнювача наносрібла. Експериментально встановлено, що найвищими значеннями модуля Юнга відрізняється епоксидний композит, який містить частки срібла у кількості 0,075 мас.ч. Такий матеріал характеризується наступним показником модуля Юнга – $E = 3,4$ ГПа (рис. 4.6). Надалі збільшували кількість добавки у епоксидному зв'язувачі

до 0,100...0,125 мас.ч., що зумовило зменшення показників даної властивості розроблених матеріалів до $E = 3,2...3,4$ ГПа. Водночас слід зазначити, що отримані результати дослідження за абсолютними показниками є кращими порівняно зі значенням, характерним для вихідної епоксидної матриці ($E = 2,8$ ГПа).

Додатково досліджували іншу характеристику розроблених матеріалів (залежно від вмісту наповнювача у полімері) – руйнівні напруження при згинанні. Найбільші значення на графіку залежності руйнівних напружень від кількості добавки отримали для матеріалу, який наповнений наносріблом у кількості 0,05 мас.ч. (рис. 4.6). Для такого матеріалу показник руйнівних напружень має значення – 102,4 МПа. Дана величина є у 1,2 разів більшою від аналогічного показника, характерного для вихідного епоксидного полімеру. Надалі збільшення кількості наповнювача у гетерогенних системах призводить до погіршення показників даної властивості. Останні мають абсолютні значення, які знаходяться у інтервалі 80,5...90,0 МПа. Це можна пояснити наступним. Наночастки дисперсного наповнювача при полімеризації посилюють міцнісні властивості полімеру за рахунок активації міжфазової взаємодії. У результаті матеріал відрізняється не лише пружними властивостями, але й водночас поліпшується його пластичність. Таким чином, окрім модуля пружності ще й покращуються показники руйнівних напружень, адже остання властивість суттєво залежить від величини прогину зразків при динамічних навантаженнях. Особливо це стосується великих за абсолютним значенням сил деформації, коли руйнування матеріалів відбувається у області пластичних деформацій.

При цьому, за зростання кількості добавки понад оптимальне значення формується, як було вказано вище, структура матеріалів з дефектами. Крім того, виникають пори внаслідок недостатнього змочування наночасток, що сприяє погіршенню когезійної міцності епоксидних композитів в цілому.

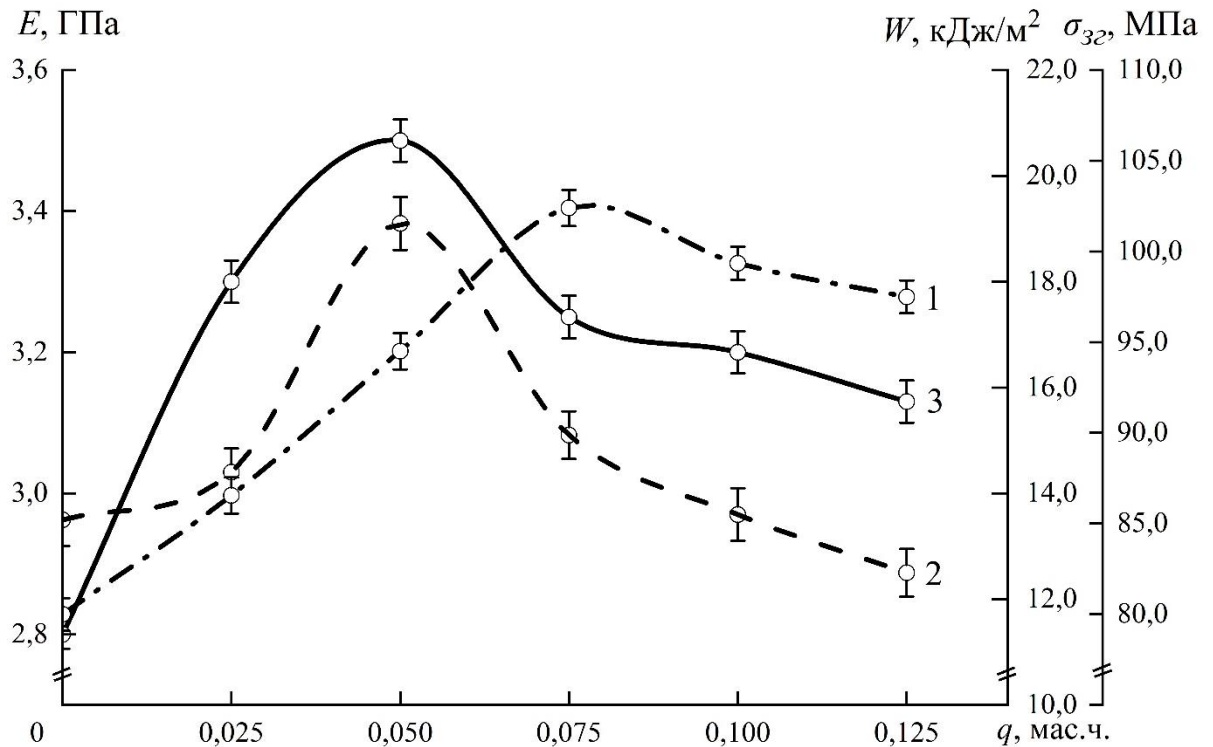


Рис. 4.6. Динаміка модуля Юнга (E), руйнівних напружень (σ_{32}) та в'язкості при ударі (W) від кількості наповнювача наносрібла: 1 – модуль Юнга (E); 2 – руйнівні напруження (σ_{32}); 3 – в'язкість при ударі (W).

Додатково випробовували в'язкість до удару розроблених матеріалів. Отримані результати дослідження узгоджуються з дослідженими руйнівних напружень при згинанні. Доведено, що найкращими абсолютними значеннями в'язкості при ударі відзначаються матеріали, що містять часки у кількості 0,050 мас.ч. (рис. 4.6). Для такого матеріалу абсолютне значення в'язкості при ударі становить 20,1 кДж/м². Цей показник у 1,4 разів є більшим порівняно з аналогічним значенням, характерним для вихідної епоксидної матриці (13,5 кДж/м²). Аналогічно до результатів випробувань, які описано вище, збільшенн кількості нанонаповнювача у гетерогенних системах призводить до погіршення властивостей матеріалів.

Можна констатувати, що у роботі знайдено оптимальний вміст наночасток срібла для формування епоксидних композитів з необхідними показниками адгезійних та когезійних властивостей. Доведено, що

наповнення епоксидного зв'язувача даною добавкою у кількості 0,050...0,075 мас.ч. забезпечує формування композитів, які у комплексі відрізняються покращеними адгезійно-когезійними властивостями.

Зазначимо, що розроблені матеріали і захисні агезиви на їх основі заплановано застосовувати у морському та річковому транспорті. Вони повинні володіти багатофункціональними властивостями, у тому числі повинні відрізнятись підвищеними показниками адгезійної та когезійної міцності, що є основою для попередження корозії та зносу деталей і механізмів технологічного устаткування. Водночас, такі матеріали повинні досить довготривало працювати в умовах впливу статичних й динамічних навантажень. Крім того, стійкість до ударів має досить важливе значення під час експлуатації транспорту. Тому покриття повинні також витримувати ударні навантаження як вибіркового, так і циклічного характеру.

Водночас відмітимо, що морські судна експлуатують у різних часових поясах планети, тому зазнають впливу різноманітних агресивних середовищ і температурного поля. Виходячи з цього, важливим і достаньо актуальним є питання стійкості матеріалів до температурного впливу. Тому у роботі додатково проведено випробування таких теплофізичних властивостей розроблених матеріалів як теплостійкість за Мартенсом, усадка, температура склування й тепловий коефіцієнт лінійного розширення. Зазначимо, що випробовували наведені вище властивості матеріалів залежно від вмісту у них наночасток срібла.

Експериментально доведено, що наповнення епоксидного зв'язувача нанодобавкою у кількості 0,025...0,050 мас.ч. зумовлює зростання показника теплостійкості від $T = 358$ К до $T = 359$ К (табл. 4.3). Встановлено найбільше серед усієї гама досліджуваних композитів значення теплостійкості ($T = 360$ К) для матеріалу, який містить наносрібло у кількості 0,075 мас.ч. Експериментом доведено, що такий матеріал досить стійким до впливу теплових навантажень, порівняно з іншими, і його доцільно застосовувати при експлуатації на транспорті.

Зазначимо, що наповнення полімеру нанодобавкою срібла у кількості понад оптимальне значення (0,100...0,125 мас.ч.) не є доцільним, оскільки формуються матеріали із незначними абсолютними показниками теплостійкості (показники зі збільшенням кількості наноаповнювача знижуються до $T = 354$ К).

Таблиця 4.3

Властивості матеріалів із наночастками срібла за підвищених температур

N	Показник	Кількість наноаповнювача срібла, q , мас.ч.					
		полімер	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
1	Теплостійкість за Мартенсом, T , К	358	358	359	360	357	354
2	Температура склування, T_c , К	319	344	348	351	337	335
3	Усадка, ΔL , %	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5

Окремо аналізували такий важливий показник для матеріалів як температура склування (T_c). Ця характеристика опосередковано дозволяє проаналізувати довговічність захисних покриттів, оскільки релаксація залишкових напружень відбувається в час і суттєво залежить від області склування розроблених полімерних композитів.

Встановлено, що оптимальними значеннями температури склування ($T_c = 348...353$ К) відрізняється композит з кількістю нанодобаки 0,050...0,075 мас.ч. (табл. 4.3). Зазначимо, що за такої кількості наноаповнювача утворюється композит, який водночас відзначається найнижчими значеннями усадки ($\Delta L = 0,3...0,5$ %). Зроблено нами припущення відносно того, що це насамперед зумовлено значною питомою площею нанодисперсних сполук. Останнє сприяє нівелюванню вільного

об'єму у полімері. У такому випадку за підвищення температури попереджується коливання бокових груп макромолекул епоксидного полімеру, внаслідок чого показники теплофізичних властивостей покращуються.

Водночас зауважимо, що за надмірної кількості добавки у матеріалах спостерігали скупчення наповнювача, що попереджує його взаємодію з полімером. За рахунок цього погіршується когезійна міцність гетерогенних систем і, як наслідок, це суттєво впливає на показники теплофізичних властивостей розроблених матеріалів.

Додатково досліджено вплив наночасток на температурний коефіцієнт лінійного розширення композитів (рис. 4.7, 4.8). Експериментально доведено, що найнижчими значеннями ТКЛР у вибраних температурних областях дослідження матеріалів характеризується композит, наповнений наносріблом у кількості 0,05 мас.ч. (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Термічний коефіцієнт лінійного розширення композитів,
наповнених наносріблом

Кількість добавки, <i>q</i> , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
	Інтервали температур випробування, $\Delta T, \text{K}$			
	304...324	304...374	304...424	304...474
Полімер	2,51	2,73	4,97	9,76
0,025	2,68	3,74	4,01	9,72
0,050	1,93	1,96	3,86	9,06
0,075	2,13	2,26	4,15	9,34
0,100	2,63	2,98	4,76	9,95
0,125	2,22	2,67	4,54	9,66

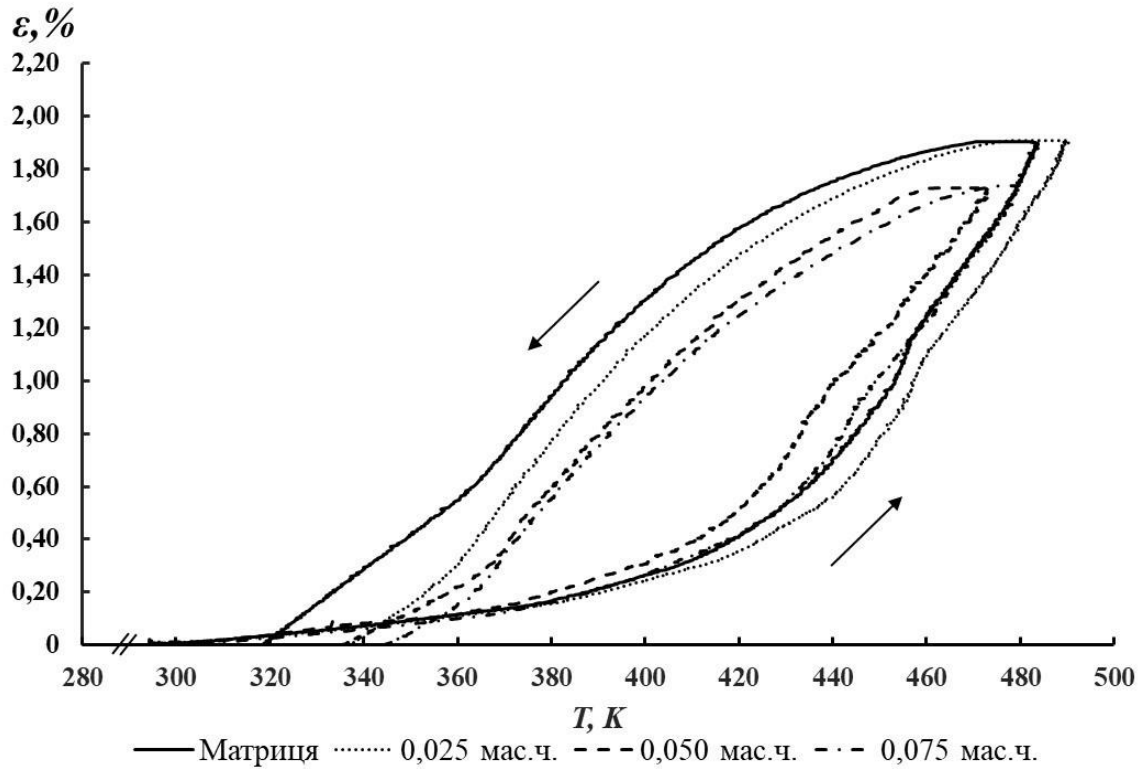


Рис. 4.7. Залежність відносної деформації від температури для КМ із різним вмістом наповнювача наночастинок срібла.

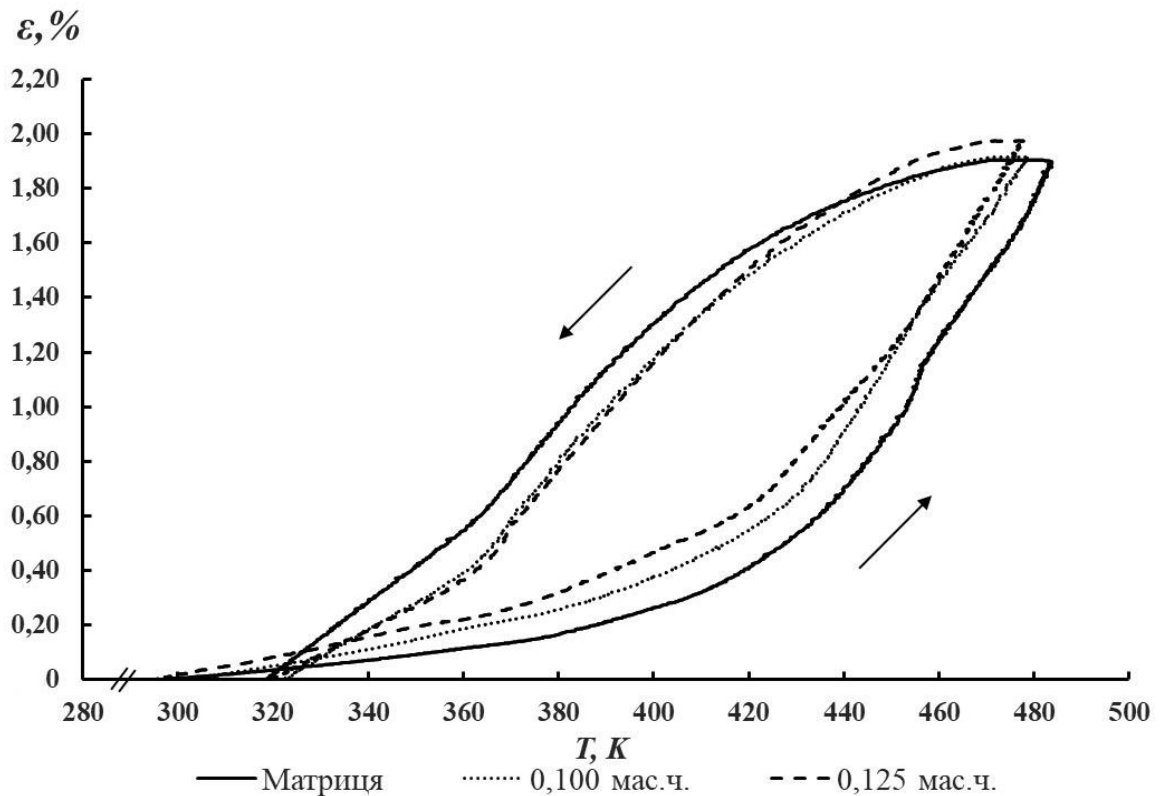


Рис. 4.8. Залежність відносної деформації від температури для КМ із різним вмістом наповнювача наночастинок срібла.

При цьому зауважимо, що за збільшення кількості часток наносрібла у полімерному композиті до $q = 0,075$ мас.ч. відбувається зростання значень ТКЛР. Однак, отримані абсолютні показники ТКЛР матеріалів є меншими за аналогічні показники, характерні для епоксидного вихідного полімеру. Зокрема, у області температур $\Delta T = 304 \dots 324$ К показники ТКЛР є наступними – $\alpha = 2,13 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Зіставлення показників ТКЛР і температури склування матеріалів доводить, що оптимальними властивостями у комплексі відзначається матеріал, наповнений частками наносрібла у кількості 0,075 мас.ч.

Крім того, зауважимо, що максимальними показниками ТКЛР в температурній області $\Delta T = 304 \dots 474$ К відрізняються епоксикомпозити з частками наносрібла у кількості 0,1 мас.ч. ($\alpha = 9,95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Це дозволяє констатувати, що такі матеріали не доцільно застосовувати у промисловості та на транспорті.

4.3 Використання методу математичного планування експерименту з метою визначення оптимального вмісту компонентів для формування захисних покриттів функціонального призначення

Значущим при використанні покриттів для захисту корпусів суден є здатність зберігати адгезійну та когезійну міцність під дією природних зовнішніх факторів, протидіяти проникненню агресивного середовища через полімер до основи, а також здатність покриттів протидіяти обростанню. Тому, на основі комплексних досліджень властивостей композитів, наповнених наносріблом і окситетрацикліном визначено склад покриттів, які досліджували на екотоксичність і біоплівкоутворення. Поліпшеними показниками фізико-механічних властивостей, характеризуються композити, що містять наступні інгредієнти (табл. 4.5):

1. Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. (стосовно 100 мас.ч. епоксидного олігомеру DER-331);

2. Окситетрациклін за вмісту $q = 1,0$ мас.ч.;
3. Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.;
4. Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч.;
5. Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.;
6. Наносрібло за вмісту $q = 0,100$ мас.ч.

Крім того, з метою надання матеріалам необхідних характеристик у епоксидний зв'язувач уводили дві добавки (наночастки срібла та окситетрациклін). Оптимізували концентрацію добавок. Для цього застосовували методику математичної статистики і програмне забезпечення STATGRAPHICS® Centurion XVI.

Зазначимо, що це дозволило знайти оптимальний вміст у композиті одночасно двох наповнювачів, різних за дисперсністю та фізико-хімічною природою. Попередньо вибрано діапазон варіювання вмісту наповнювачів. Такий діапазон вибрано на основі попередньо проведених експериментів стосовно впливу кількості часток на когезійні властивості розроблених матеріалів. У таблиці 4.5 наведено основні рівні зміни вмісту компонентів НС і ОТ.

Таблиця 4.5

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Добавки	Фактор	Середнє значення, q , мас.ч.	Діапазон зміни, Δq , мас.ч.	Умовні та натуральні показники змінних (мас.ч.)		
				-1	0	+1
Окситетрациклін (ОТ)	x_1	1,0	0,5	0,5	1,0	1,5
Наносрібло (НС)	x_2	0,075	0,025	0,050	0,075	0,100

У роботі проведено експерименти по 9 варіантах ($N = 9$). Кожен експеримент мав повторюваність ($p = 3$). Це було необхідно для нівелювання

відчутних похибок експерименту (див. табл. 2.1). Для того, щоб отримати ортогональну матрицю планування [97, 100], вводили коректовані значення рівня x' і обчислювали за наступною формулою (2.1):

Результати повного факторного експерименту з розширеною матрицею планування наведено у таблиці 4.6.

Будували регресійну математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ відповідно до формули 2.3.

Таблиця 4.6

Показники руйнівних напружень композитів

N	Кількість наповнювача, q , мас.ч.		Показники руйнівних напружень, σ_{32} , МПа	Показники модуля Юнга, E , ГПа
	x_1	x_2	y	y_2
1	0,5	0,05	92,3	3,0
2	1,5	0,05	82,4	2,6
3	0,5	0,10	80,0	2,7
4	1,5	0,10	83,1	2,7
5	1,0	0,07	81,4	2,8
6	1,5	0,07	87,6	3,2
7	0,5	0,07	84,4	2,9
18	1,0	0,10	80,3	2,6
9	1,0	0,05	82,6	2,7

Регресійні значення обчислювали за формулою 2.4. Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Регресійні значення

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
82,20	-0,60	-2,32	3,53	-1,02	3,25

Результатом аналізу руйнівних напружень КМ отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 82,21 - 0,60x_1 - 2,32x_2 + 3,53x_1^2 - 1,02x_2^2 + 3,25x_1x_2.$$

Відповідно до формули 2.2 застосовували критерій Кохрена з метою визначення відтворюваності результатів експерименту. Адекватність результатів аналізували за формулою 2.3. Далі визначали дисперсії відтворення, значення яких наведено у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

Дисперсійна адекватність (S_{ui}^2) і дисперсійне відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

N	Дисперсійна адекватність		Дисперсійне відтворення	
	Умовне показник	Показник	Умовний показник	Показник
1	2	3	4	5
1	S_{u1}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_1$	0,02
2	S_{u2}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_2$	0,06
3	S_{u3}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	S_{u4}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_4$	0,08
5	S_{u5}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_5$	0,06

Продовження таблиці 4.8

1	2	3	4	5
6	S_{u6}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_6$	0,08
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	0,01	$\sigma^2\{y\}_9$	0,02

Водночас:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,23, \quad \sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,026.$$

При розрахунку встановлено, що показник критерію Кохрена (при 5 %) за формулою 2.4. Отримали:

$$G_{розр} = \frac{0,04}{0,23} = 0,174.$$

Таким чином для фіксованої ймовірності, яка становить $\alpha = 0,05$, перевірка результатів експериментальних досліджень за критеріями Кохрена [97, 100], засвідчила правдивість результатів. Дисперсійна адекватність становить $S_{u\max}^2 = 0,04$. Розрахований показник критерія Кохрена: $G_{розр} = 0,174$. Табличний показник значення Кохрена: $G_{табл} = 0,478$.

Порівняння отриманих значень доводить виконання наступної умови:

$$G_{розр} = 0,174 \leq G_{табл} = 0,478.$$

На наступному етапі аналізували результати за планом експерименту, оцінюючи значимість коефіцієнтів регресійної моделі за формулою 2.11

(таблиця 4.9). В подальшому – визначення дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 4.10).

За критерієм Стьюдента визначали значимість коефіцієнтів регресії [97]. В сукупності визначали як табличний (t_m), так і розрахунковий (t_p) критерії Стьюдента (табл. 4.10).

На наступному етапі враховували критерій: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$. Це дозволило знайти показник критерію Стьюдента. Він має значення $t_T = 2.1$.

Для обчислювали критерій Стьюдента (t_p) [125] і знаходили значимість показників $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$.

Так як наведені вище показники є більшими від t_T , вважали, що регресійні коефіцієнти $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ достовірні.

Таблиця 4.9

Результати дослідження значень руйнівних напружень при згинанні КМ

N	Показники руйнівних напружень, $\sigma_{зз}$, МПа			Усереднений показник
	1	2	3	
1	92,4	92,2	92,3	92,3
2	82,6	82,3	82,3	82,4
3	79,9	80,1	80,0	80,0
4	83,3	83,1	82,9	83,1
5	81,2	81,5	81,6	81,4
6	87,8	87,4	87,6	87,8
7	84,5	84,5	84,2	84,4
8	80,4	80,4	80,1	80,3
9	82,6	82,7	82,5	82,6

Таблиця 4.10

Розрахунки критерію Стюдента (t_p) та дисперсії показників регресії (S_b^2)

N	Дисперсійні регресійні показники		Обчислені показники критерію Стюдента	
	Показник	Натуральна величина	Показник	Натуральна величина
1	$S_{b_0}^2$	0,001	t_{0p}	1515,6
2	$S_{b_1}^2$	0,006	t_{1p}	9,2
3	$S_{b_2}^2$	0,005	t_{2p}	35,6
4	$S_{b_{11}}^2$	0,008	t_{11p}	31,5
5	$S_{b_{22}}^2$	0,009	t_{22p}	8,5
6	$S_{b_{12}}^2$	0,007	t_{12p}	40,6

Тому рівняння регресії залишає свій початковий вигляд:

$$y = 82,21 - 0,60x_1 - 2,32x_2 + 3,53x_1^2 - 1,02x_2^2 + 3,25x_1x_2$$

За критерієм Фішера перевіряли адекватність регресійної моделі [97]. Тоді, отримали наступне розрахункове значення критерію Фішера – $F_p = 1,565$.

$F_{(0,05; f_{ad}; f_u)}$ – показник Фішера (при 5 %).

$$(f_1 = N - (k + 1) = 9 - (6 + 1) = 2, f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18).$$

$$F_{(t)} = 3,6.$$

Порівнявши розрахункове значення критерію Фішера з табличним, бачимо виконання умови [97]. Можна припустити, що отримана регресійна модель є адекватною.

Відповідно [97] замінивши дані значення у рівнянні регресії і при наступному їх перетворенні, отримали рівняння регресії з натуральним значенням змінних:

$$\sigma_{3z} = 114,8 - 49,0q_1 - 108,7q_2 + 14,1q_1^2 - 1626,7q_2^2 + 260,0q_1q_2$$

Дане рівняння з натуральними значеннями, дає можливість передбачити лише значення вихідної величини для будь якої точки, що знаходиться в межах варіювання факторів.

Геометрична інтерпретація отриманих значень показана у вигляді поверхні відгуку (рис. 4.9- 4.11).

У ході проведення експерименту встановлено значущість обох факторів. Можна підкреслити, що на значення руйнівних напружень при згинанні має найбільший вплив при квадратичній залежності першого фактору (окситетрацикліну) та добутку двох факторів (відповідно до карти Парето).

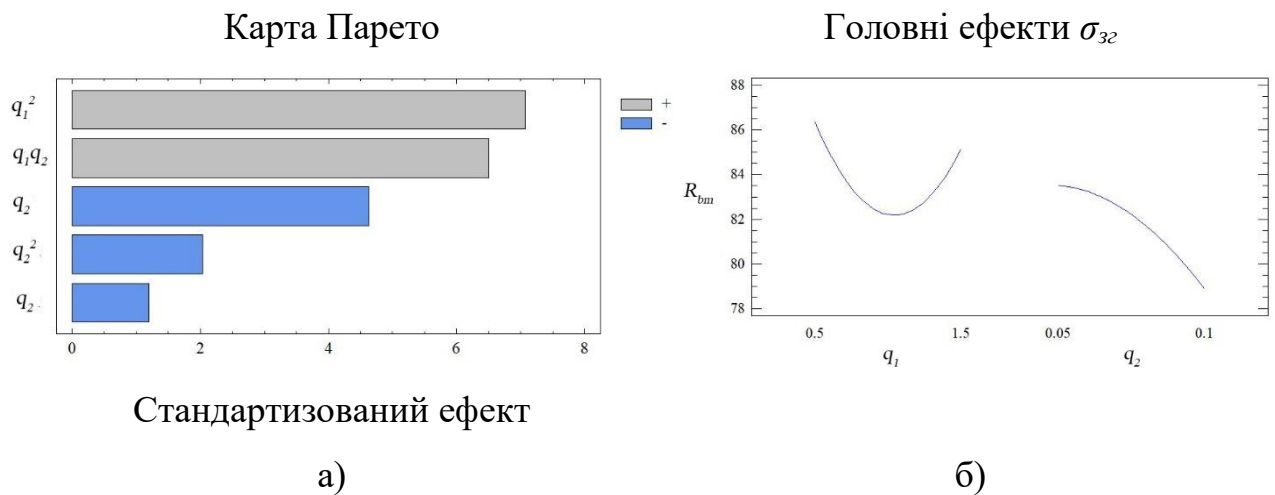


Рис. 4.9. Гістограма Парето (а) і визначальні ефекти σ_{3z} (б)

Аналізуючи розраховану поверхню відгуку (рис. 4.10) встановлено, що оптимальними показниками руйнівних напружень при згинанні характеризується епоксидний композит за наступного вмісту наповнювачів: окситетрациклін – 0,5 мас.ч., наносрібло – 0,050 мас.ч. ($\sigma_{3z} = 92,4$ МПа).

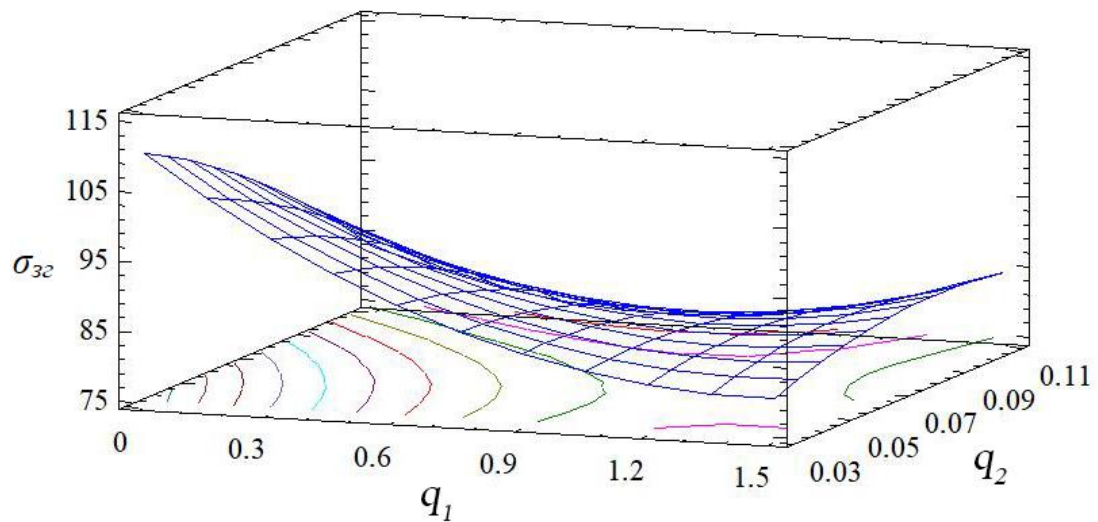


Рис. 4.10. Розрахункова поверхня $\sigma_{32} = f(q_1, q_2)$.

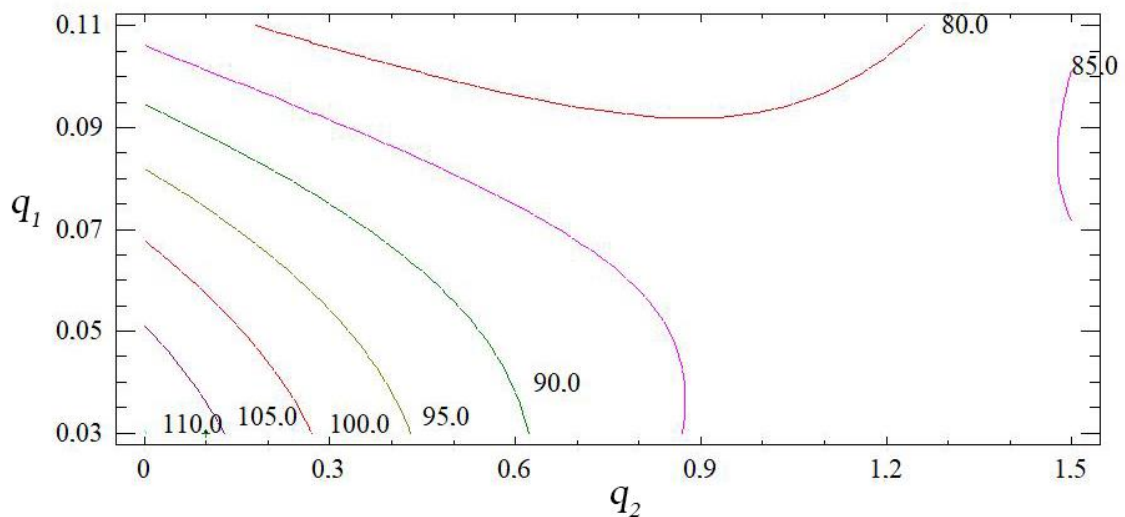


Рис. 4.11. Переріз розрахункової поверхні.

Відповідно до попередньо проведених розрахунків було оптимізовано компоненти композиції за показниками модуля пружності при згинанні. Згідно табл. 4.5 і табл. 4.6 було вибрано схему планування експерименту та рівні змінних в умовному і натуральному масштабах.

Досліджуючи результати модуля пружності композитного матеріалу отримали значення коефіцієнтів рівняння регресії, які відображені у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

Коефіцієнти рівняння регресії для модуля пружності

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
2,97	-0,02	-0,05	0,15	-0,25	0,10

У результаті рівняння регресії виглядає наступним чином:

$$y = 2,97 - 0,02x_1 - 0,05x_2 + 0,15x_1^2 - 0,25x_2^2 + 0,10x_1x_2.$$

Надалі використовували критерій Кохрена (формула 2.2) для статистичної обробки отриманих результатів експерименту. Дисперсійні показники знаходили за формулою (2.3) (таблиця 4.12).

Розраховували критерій Кохрена за формулою 2.9.

Згідно розрахованого критерію Кохрена ($\psi = 0,05$) можна констатувати, що результати експерименту є достовірними. При цьому значення дисперсії становить $S_{u\max}^2 = 0,020$.

Таблиця 4.12

Дисперсійна адекватність (S_{ui}^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$)

№ п/п	Дисперсійна адекватність		Дисперсійний показник	
	Умовний показник	Показник	Умовний показник	Показник
1	2	3	4	5
1	S_{u1}^2	0,003	$\sigma^2\{y\}_1$	0,005
2	S_{u2}^2	0,005	$\sigma^2\{y\}_2$	0,010
3	S_{u3}^2	0,006	$\sigma^2\{y\}_3$	0,013
4	S_{u4}^2	0,003	$\sigma^2\{y\}_4$	0,005

Продовження таблиці 4.12

1	2	3	4	5
5	S_{u5}^2	0,014	$\sigma^2\{y\}_5$	0,029
6	S_{u6}^2	0,004	$\sigma^2\{y\}_6$	0,007
7	S_{u7}^2	0,020	$\sigma^2\{y\}_7$	0,039
8	S_{u8}^2	0,002	$\sigma^2\{y\}_8$	0,005
9	S_{u9}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_9$	0,020

Розрахунковий показник критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,295$. Відповідно, табличний показник критерію Кохрена становить: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, має місце виконання умови: $G_{розр} = 0,295 \leq G_{табл} = 0,48$.

Наступним етапом було обчислення значимості регресійних показників (таблиця 4.13). Табличне значення критерію Стюдента становить $t_T = 2,1$. В подальшому визначали дисперсії коефіцієнтів регресії і розрахункові значення критерію Стюдента [97] (табл. 4.14).

Таблиця 4.13

Результати дослідження модуля пружності при згинанні КМ

N	Модуль Юнга, E , ГПа			Усереднений показник
	1	2	3	
1	3,04	3,09	3,14	3,0
2	2,74	2,72	2,61	2,6
3	2,87	2,79	2,71	2,7
4	2,84	2,79	2,74	2,7
5	2,77	2,89	3,01	2,8
6	3,35	3,29	3,23	3,2
7	2,99	2,85	3,13	2,9
8	2,69	2,74	2,64	2,6
9	2,79	2,89	2,69	2,7

Відповідно до показника Стюдента, вказані вище розрахункові показники t_{0p} , t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} є вищими від t_T , тому регресійні показники b_0 , b_{11} , b_{22} , b_{12} є значимими [97]. Так як значення t_{1p} , t_{2p} критерію Стюдента є меншими від t_T , ми можемо вважати показники коефіцієнтів рівняння регресії b_1 , b_2 незначимими.

Таблиця 4.14

Показники розрахунку критерію Стюдента (t_p) та дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2)

N	Дисперсійні показники		Показники при розрахунку	
	Показник	Абсолютна величина	Показник	Абсолютна величина
1	$S_{b_0}^2$	0,001	t_{0p}	99,36
2	$S_{b_1}^2$	0,002	t_{1p}	0,49
3	$S_{b_2}^2$	0,001	t_{2p}	1,52
4	$S_{b_{11}}^2$	0,005	t_{11p}	2,33
5	$S_{b_{22}}^2$	0,006	t_{22p}	4,45
6	$S_{b_{12}}^2$	0,002	t_{12p}	2,51

Відкинувши всі незначущі коефіцієнти, рівняння регресії має наступний вигляд:

$$y = 2,97 + 0,15x_1^2 - 0,25x_2^2 + 0,10x_1x_2$$

Користуючись критерієм Фішера перевіряли адекватність отриманої моделі [97]. В процесі роботи визначили його табличне та розрахункове значення. За критерію Фішера табличне значення при 5 % рівні значимості

має величину $F_{(t)} = 2,93$, що є більшим від розрахункового ($F_p = 2,657$), при якому виконується умова [97]. Відповідно до вище вказаного, рівняння регресії є адекватним.

При перетворенні елементів рівняння регресії, отримали його наступний вигляд з натуральним значенням змінних параметрів:

$$E = 2,1 - 1,83333q_1 + 50,0q_2 + 0,6q_1^2 - 400,0q_2^2 + 8,0q_1q_2$$

У процесі проведення експериментальних досліджень визначено значущість обох факторів. Підкреслимо, що відповідно до аналізу карти Парето можна стверджувати, що вплив наносрібла на вказані показники модуля Юнга має більш виражений характер на відмінно від окситетрацикліну (рис. 4.12).

Аналізуючи комбінації експериментальних факторів за розрахунковою поверхнею відгуку (рисунок 4.13, 4.14), спостерігали максимальні показники значень модуля пружності при згинанні за вмісту наповнювачів: наносрібло – 0,075 мас.ч., окситетрациклін – 1,5 мас.ч. ($E = 3,3$ ГПа). При цьому зміна співвідношення вмісту наповнювачів призводить до погіршення показників модуля Юнга.

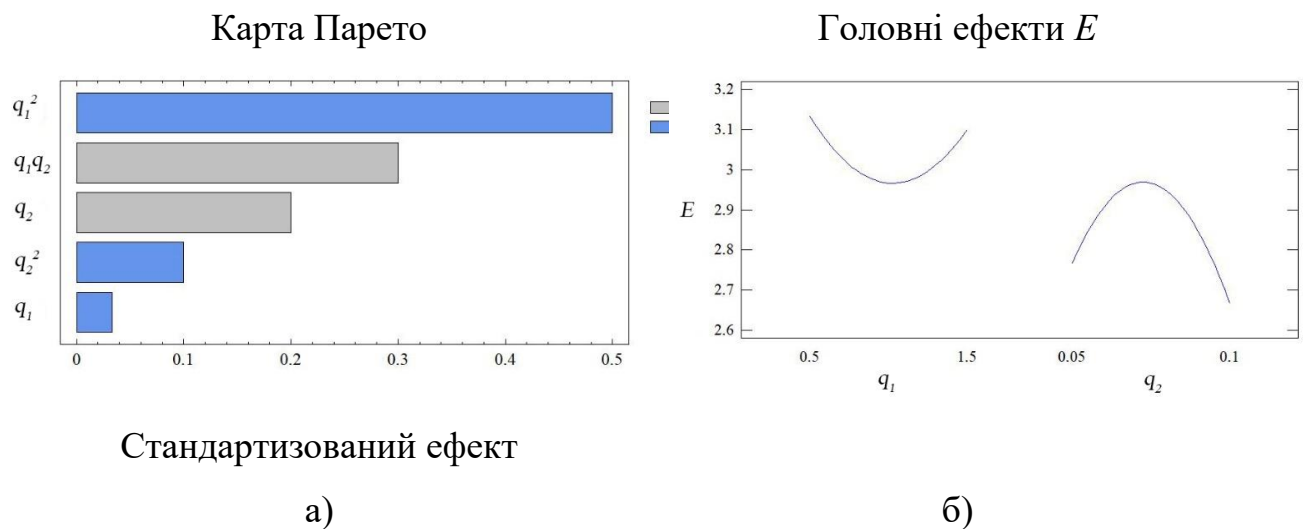


Рис. 4.12 Гістограма Парето (а) і значущі ефекти E (б)

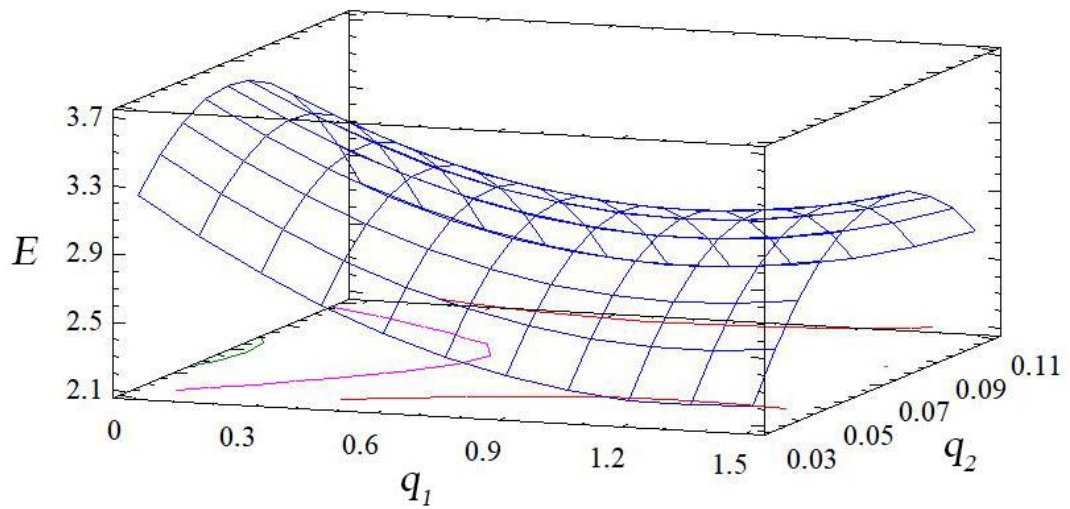


Рис.4.13. Загальний вигляд поверхні $E = f(q_1, q_2)$.

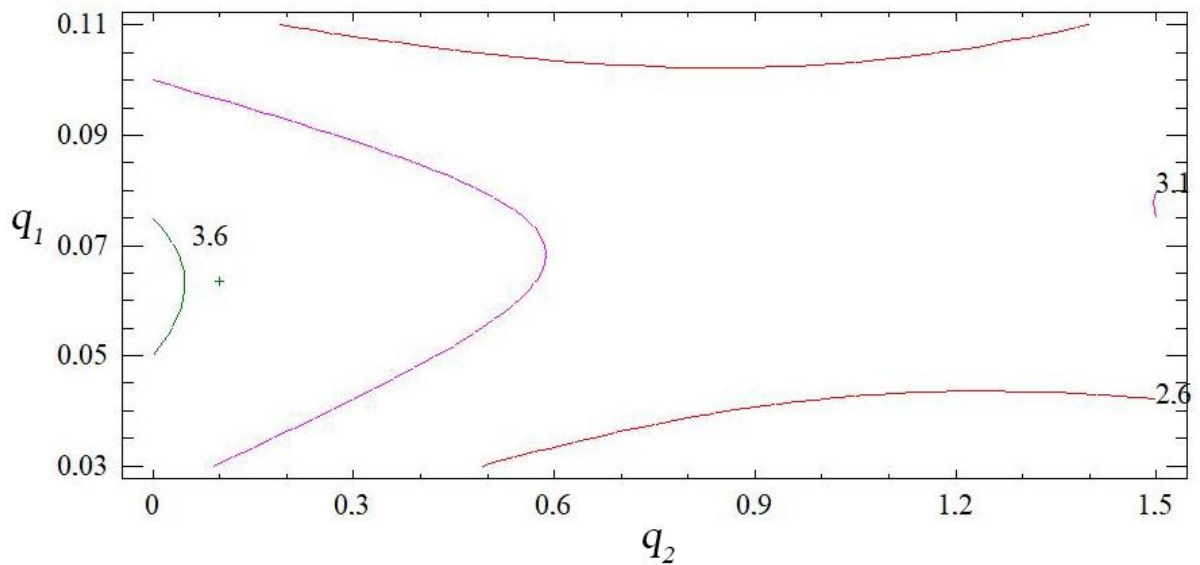


Рис. 4.14. Переріз поверхні відгуку.

4.4 Дослідження екотоксичності композиційних матеріалів на основі епоксидної матриці DER-331, наповненої домішками-біоцидами

Отже на основі комплексних досліджень і математичного планування експерименту (розділ 4.3) встановлені варіанти покриттів, які досліджували на екотоксичність, біоплівкоутворення (табл. 4.15).

Таблиця 4.15

Наповнювач та його вміст в епоксидному олігомері DER-331

Порядковий номер зразка	Різнovid наповнювача та його вміст в епоксидному олігомері DER-331
1	Епоксидна матриця DER-331
2	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. (стосовно 100 мас.ч. епоксидолігомеру)
3	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,0$ мас.ч.
4	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.
5	Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)
6	Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)
7	Наносрібло за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)
8	Контрольний сталевий зразок без покриття (марка – Ст3)
9	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.
10	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч.
11	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.

Результати дослідження структури та мікрорельєфу поверхонь (метод скануючої електронної мікроскопії) композитних матеріалів наведено на рисунку 4.15. Аналіз структури епоксидної матриці (рис. 4.15, а) дозволяє стверджувати про гомогенність полімеру. Тоді, як аналіз поверхні композиту наповненого частками окситетрацикліну за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло

за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. дозволив виявити суттєві відмінності в морфології поверхні (рис. 4.15, б). Встановлено нанопористу структуру покриттів, розміри яких є в межах $0,1 \dots 1,0$ нм. Вважали, що утворення однорідних пор пов'язано із рівномірністю розподілу часток срібла в об'ємі полімерної матриці, що забезпечено на стадії формування композиції, завдяки комплексоутворенню, що супроводжується утворенням міжмолекулярних контактів між зв'язувачем та іоном металу. Під час полімеризації утворюється наногетерогенна структура покриттів за наявності часток срібла і окситетрациклінової складової. Вважали, що пориста наногетерогенна структура покриттів дозволить підвищити швидкість вивільнення іонів срібла з поверхні полімеру. При цьому наночастки срібла мають здатність адгезії до клітинної стінки бактерій та здатні проникати в неї, що забезпечує зміни клітинної мембрани, а згодом і загибель клітин. Це у свою чергу дозволяє попередити обростання мікроорганізмами. Додатково встановлено, відсутність явно виражених направлених ліній сколу для досліджуваних матеріалів, що свідчить про не значні залишкові напруження у композиті. А це у свою чергу додатково підтверджує високі показники фізико-механічних властивостей композитних матеріалів (табл. 4.6, табл.4.13). Покриття, де використовували антибактеріальні добавки окремо (рис. 4.15, в, г), характеризуються дещо іншим рельєфом поверхні із незначним агломеруванням мікро і нанодисперсної складової біоцидів.

Результати дослідження зразка (окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.) методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії наведено на рис. 4.16. Аналізуючи отримані дані хімічного складу поверхні композиту, встановили наявність таких елементів: Cl, Fe, C, O. Вважали, що чітко виражені ділянки вуглецю (C) виявленого рентгенівською енергодисперсійною спектроскопією є складовою епоксидної матриці. Враховуючи, що вуглець є однією із складових полімерного матеріалу вагова частка C повинна займати максимальну площу поверхні. Стосовно кисню (O) він може бути

віднесений як до епоксидної матриці, так і до домішок-біоцидів (окситетрацикліну чи наносріблу).

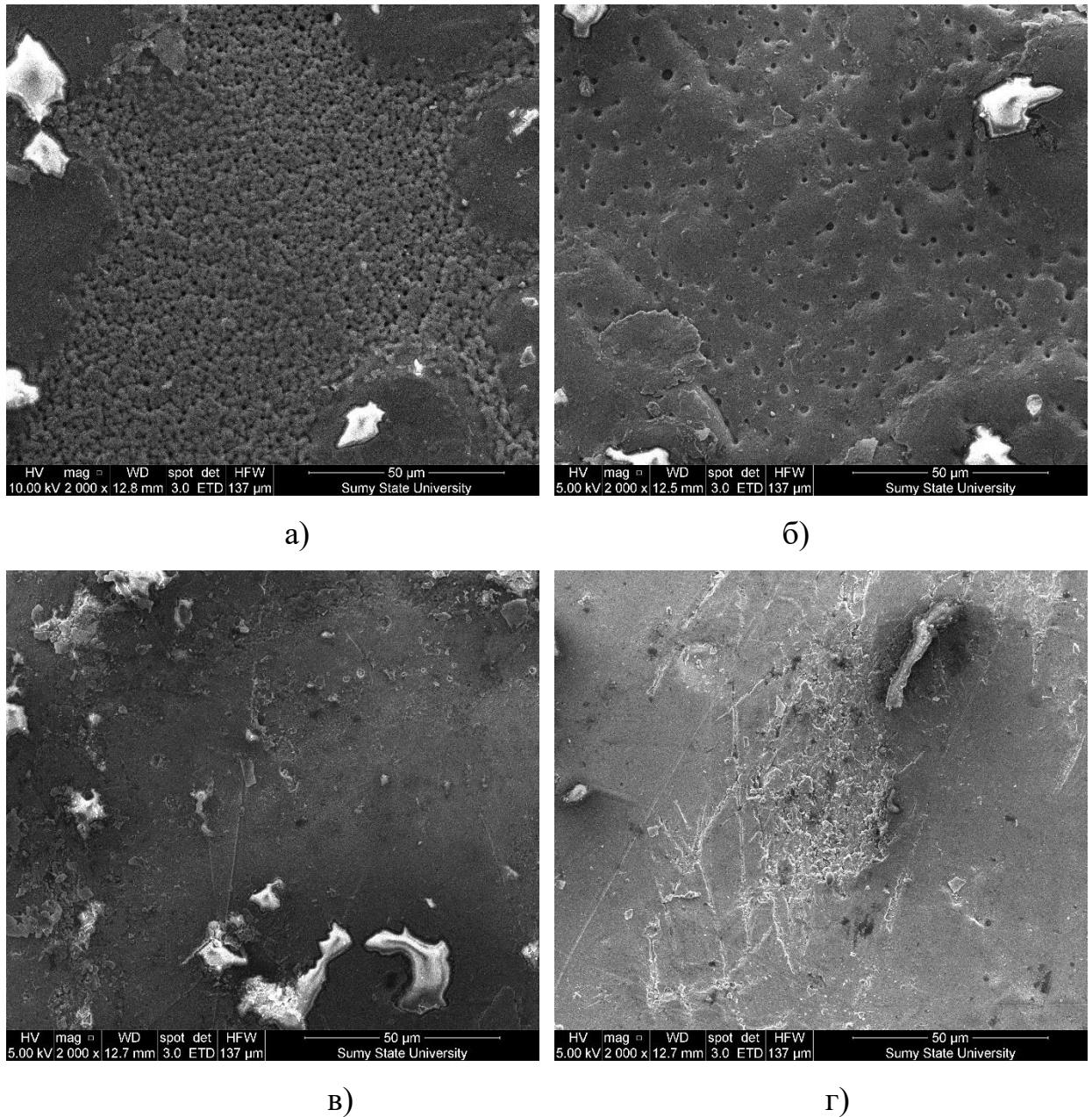


Рис. 4.15. Морфологія поверхні композитних матеріалів: а) епоксидна матриця DER-331; б) окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.; в) окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.; г) наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.

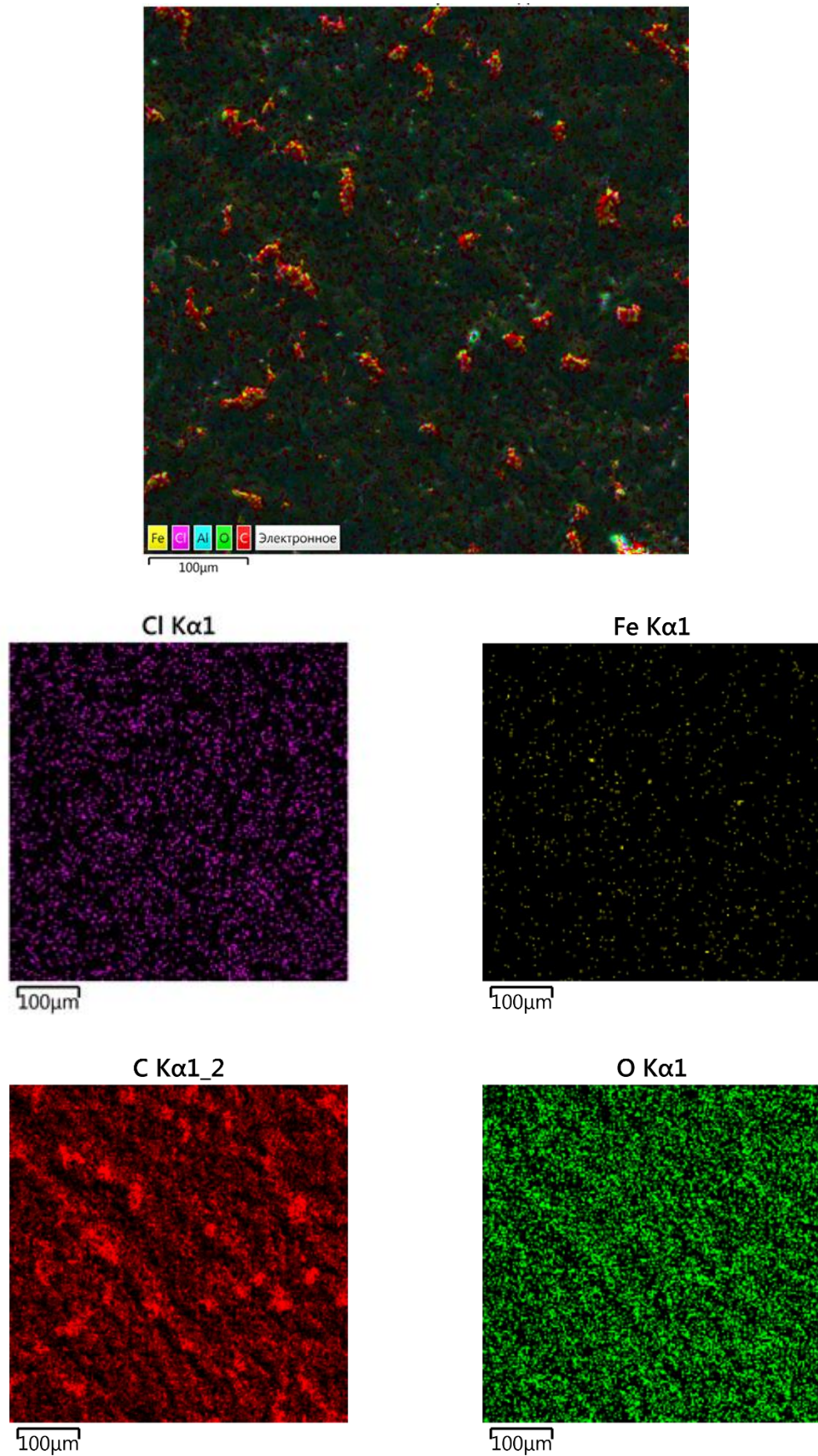


Рис. 4.16. Аналіз досліджуваного зразка методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Також на поверхні захисного покриття спостерігали наявність металевої складової (Fe). Очевидно Fe можна віднести до домішок наносрібла. Тоді як хлор (Cl) є однією із складових окситетрацикліну.

При дизайні експерименту для вивчення екотоксичності досліджуваних композитних поверхонь та процесу біоплівкоутворення був врахований той факт, що наносрібло та окситетрациклін мають антибактеріальні властивості. В той же час, відома токсична дія наночастинок срібла на живі організми [101]. У біотичних дозах наносрібло навпаки має позитивні ефекти: здатне стимулювати обмін речовин та приріст маси тіла, збільшувати кількість біфідобактерій у складі мікрофлори, підвищувати антиоксидантний статус організму.

Враховуючи все вище зазначене, нами був проведений аналіз екотоксичності зразків лабораторно-аналітичні дослідження виконані з використанням загальноприйнятих у мікробіології [101], із застосуванням модельної системи нормальної мікрофлори кишечника (пробіотичних штамів *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium bifidum* та штаму *Escherichia coli*, виділеного із водного середовища) в умовах *in vitro*. Отримані результати тестів *in vitro* з оцінки безпеки наноматеріалів на модельній системі нормальної мікрофлори кишечника із формуванням моделі із пробіотичних штамів наведені у таблиці 4.16.

При порівнянні результатів *in vitro* тестів з оцінки безпеки тест-зразків із покриттям, що містить наносрібло та/або окситетрациклін, було враховано час фізіологічних стадій розвитку розмноження чистих тест-культур в рідкому середовищі з металевою тест-пластиною без покриття. Нами встановлено, що металева тест-пластина із покриттям, яке містить окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. та наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. має інгібуючий вплив на пробіотичні штами *L. acidophilus*, *E. coli*, оскільки спостерігається достовірне зменшення КУО/мл тест-штамів в середовищах із випробуваним наноматеріалом і в середовищах без нього не менше ніж на один логарифмічний порядок в моделі *in vitro*. Для цього зразка

зафіксована токсична дія відносно даної пробіотичної тест-культури. Для всіх інших зразків тест-пластин з наносріблом та/або окситетрацикліном різної концентрації не зафіксована токсична дія відносно модельної системи нормальної мікрофлори.

Таблиця 4.16

Результати *in vitro* тестів з оцінки безпеки наноматеріалів на модельній системі нормальної мікрофлори

№ п/п	Склад компонентів композиту	Вихідна/кінцева кількість тест-культур, lg КУО/мл		
		<i>Lactobacillus</i> <i>acidophilus</i>	<i>Bifidobacterium</i> <i>bifidum</i>	<i>Escherichia</i> <i>coli</i>
1	2	3	4	5
1	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. стосовно 100 мас.ч. епоксиолігомеру DER- 331)	2,0 / 2,34	2,0 / 2,34	2,0 / 2,34
2	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,0$ мас.ч.	2,0 / 2,10	2,0 / 2,11	2,0 / 2,11
3	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.	2,0 / 2,11	2,0 / 1,57	2,0 / 1,57
4	Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)	2,0 / 2,40	2,0 / 2,27	2,0 / 2,27
5	Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)	2,0 / 2,36	2,0 / 2,43	2,0 / 2,43

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5
6	Наносрібло за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм)	2,0 / 2,35	2,0 / 2,43	2,0 / 2,42
7	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.	2,0 / 2,08	2,0 / 2,59	2,0 / 2,59
8	Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч	2,0 / 2,48	2,0 / 2,69	2,0 / 2,69
9	Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.	2,0 / 1,89	2,0 / 1,04	2,0 / 1,05
10	Контрольний сталевий зразок без покриття (марка Ст3)	2,0 / 4,0	2,0 / 2,82	2,0 / 3,21

Звертає на себе увагу той факт, що тест-культури модельної системи нормальної мікрофлори за наявності тестованих металевих пластин із покриттям мають достовірно меншу ($p \leq 0,05$) кількість бактеріальних клітин у 1 мл поживного середовища у порівнянні із контрольним ростом тест-культур у тіогліколевому середовищі на 72 години культивування. Це може опосередковано вказувати на вимивання компонентів покриття (окситетрацикліну або наносрібла) металевих тест-пластин та бактеріостатичний вплив сформованого середовища на тест-культури.

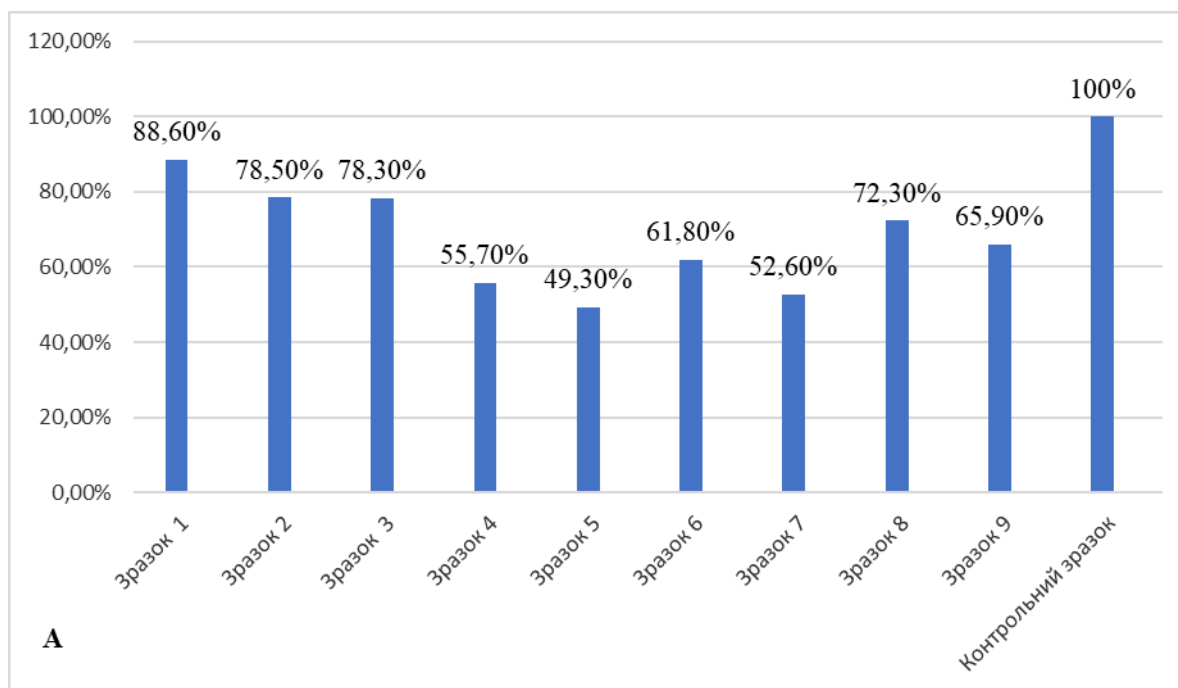
Для підтвердження цього припущення, нами було проведено вивчення адгезивних властивостей тест-культур модельної системи нормальної мікрофлори робочої суспензії до співкультивування з тестованими металевими тест-пластинами з покриттям через 72 годину після культивування зі тест-зразками.

Аналізуючи результати дослідження адгезивних властивостей тест-культур, які були використані у *in vitro* тестах на екотоксичність компонентів покриття металевих пластин (*Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium bifidum* та *Escherichia coli*) було встановлено, що вихідні штами вказаних тест-культур володіли високою адгезивною властивістю (ІАМ ≥ 7 бак.кл/еритроцит); після 72 годин культивування із зразками тестованих металевих пластин рівень адгезивності достовірно ($p \leq 0,05$) знизився. Так, *Lactobacillus acidophilus*, які проявляли високий рівень адгезії, через 72 години мали середній ступінь адгезії (ІАМ 3,5 бакт.кл/еритроцит); *Bifidobacterium bifidum* – низький ступінь адгезії (ІАМ 1,95 бакт.кл/еритроцит); тест-культура *Escherichia coli*, яка мала на початку експерименту найбільш високий рівень адгезії (ІАМ 8,3 бакт.кл/еритроцит) зменшила адгезивний потенціал до низького рівня (ІАМ 2,0 бак.кл/еритроцит). Отримані дані, можуть свідчити про те, що після тривалого контакту тест-культури із покриттям металевих пластин, або внаслідок вимивання компонентів даного покриття, планктонна мікрофлора змінює свої адгезивні властивості у бік зменшення адгезивного потенціалу. Ці результати вказують на пригнічення початкового етапу розвитку біоплівки, а саме прикріплення бактерій до біотичної або абіотичної поверхні, гальмування переходу до біоплівкового способу життя.

Одним з найважливіших факторів реалізації процесу адгезії є шорсткість поверхні субстрату, на якому формується біоплівка. Саме тому, принциповим аспектом вивчення біоплівкоутворення є вивчення принципово різних біологічних механізмів – адгезії та колонізації.

Аналізуючи результати утворення біоплівки на поверхні металевих пластин із покриттям за коефіцієнтом редукції загального об'єму біоплівки, до складу яких входили наносрібло та/або окситетрациклін встановлено, що компоненти які входять до складу покриття мають різний вплив на рівень біоплівкоутворення на 120 годину експерименту (рис. 4.17).

Отримані дані (рис. 4.17, а) свідчать, що компоненти покриття зменшують рівень адгезивності тест-культур (табл. 4.16) та пригнічують формування біоплівки бактеріальної етіології на 120 годину експерименту. Виявлено достовірне зниження загального об'єму сформованої біоплівки на 120 годину експерименту (рис. 4.17, а) та 120 годину експерименту спостерігалось зменшення біомаси біоплівки на металевому тест-зразку з наносріблом за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. (рис. 4.18, а) та з наносріблом за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм) (рис. 4.17, б), що підтверджується результатами скануючої електронної мікроскопії.



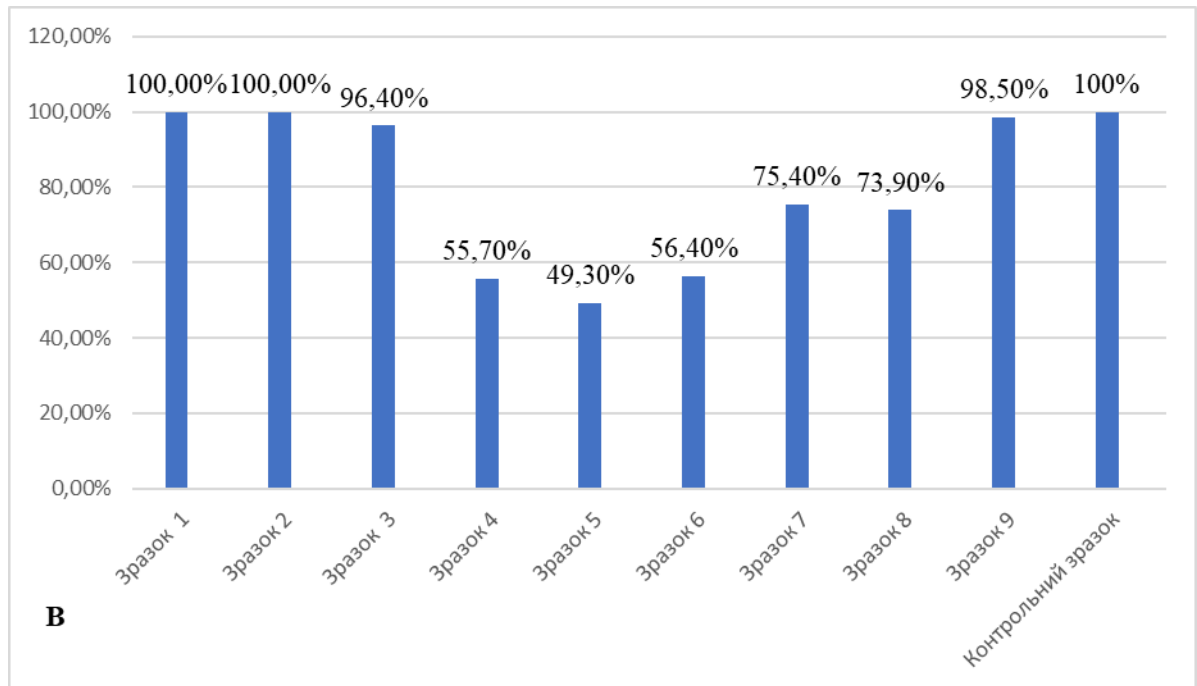


Рис. 4.17. Результати впливу компонентів покриття металевих зразків на утворення змішаної біоплівки: А) – двокомпонентна біоплівка (120 годин): *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, виділених із водного середовища. В) – трьохкомпонентна біоплівка: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, виділені з водного середовища та музейна культура *Aspergillus niger*.

Зразок 1 – Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч.;
 Зразок 2 – Окситетрациклін за вмісту $q = 1,0$ мас.ч.;
 Зразок 3 – Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.; Зразок 4 – Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм); Зразок 5 – Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм); Зразок 6 – Наносрібло за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм); Зразок 7 – Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.; Зразок 8 – Окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. + Наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч; Зразок 9 – Окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. + Наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.; 10 – Контрольний сталевий зразок без покриття (марка Ст3).

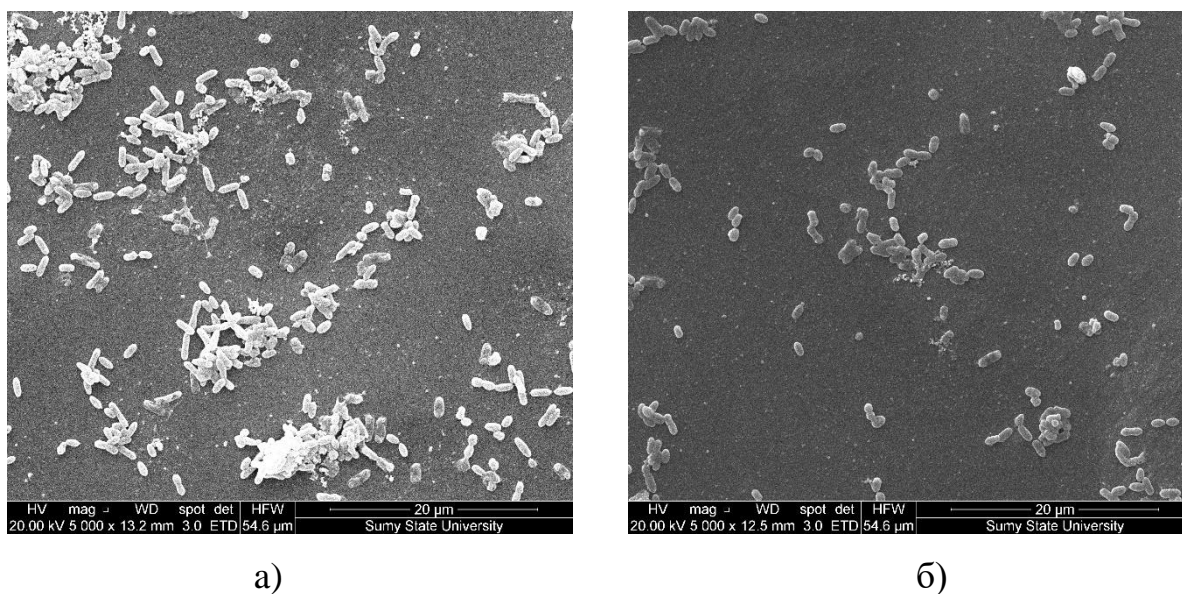


Рис. 4.18. Результати скануючої мікроскопії зразків (120-та година формування двокомпонентної бактеріальної біоплівки та поверхні тест-зразків): металевий зразок із покриттям, що містить наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. (а) та наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (б) (дисперсність 10-100 нм), перша серія експерименту.

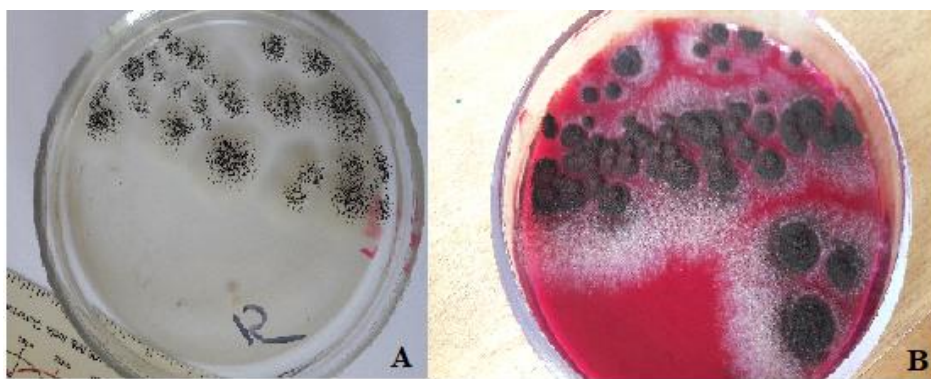
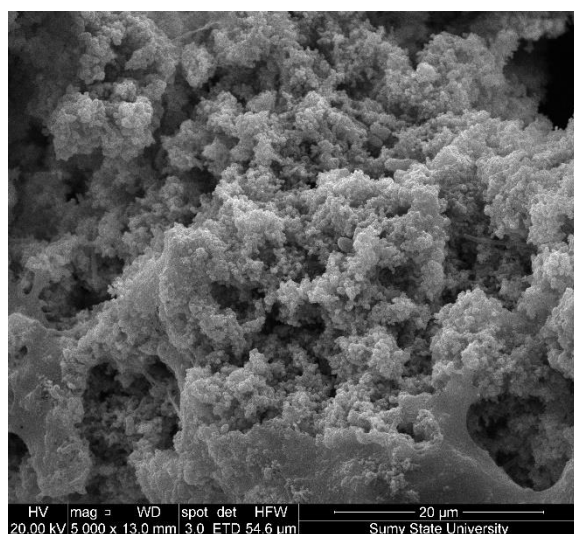


Рис. 4.19. Контрольний висів матеріалу змодельованої біоплівки (72 год) на поверхні зразка із покриттям, що містить окситетрациклін за вмісту $q = 1,0$ мас.ч. на середовище Сабуро (А): колонії *A. niger* та середовище Ендо (В): відсутність колоній *E. coli* та *K. pneumoniae* та наявні колонії *A. niger*.

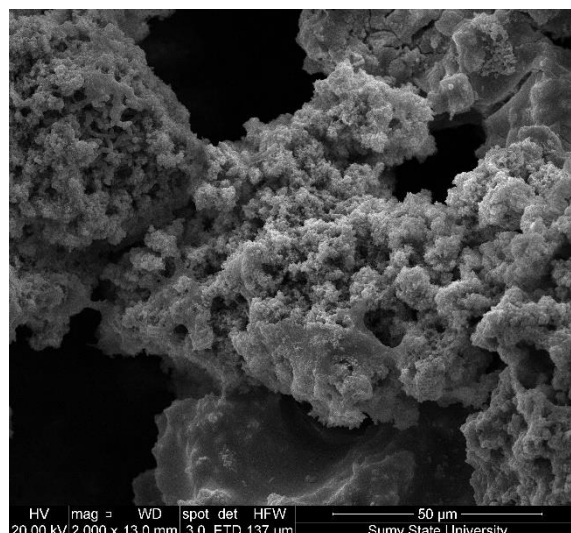
Аналіз динаміки формування трьохкомпонентної бактеріально-грибкової біоплівки (друга серія експерименту) показав, що на ранніх

строках інкубації (72 година) на поверхні зразків із покриттям до складу яких входить окситетрациклін (зразок 1, 2, 3, рис. 4.17, б) біоплівка була представлена єдиним компонентом - *Aspergillus niger*, бактеріальні клітини *Escherichia coli* та *Klebsiella pneumoniae* у біоплівці при контрольному висіві матеріалу сформованої біоплівки на диференціально-діагностичне середовище Ендо (рис. 4.19) та під час вивчення всіх тестованих металевих пластин із покриттям за допомогою СЕМ (рис. 4.20).

Отриманий результат може свідчити про те, що при тривалому знаходженні даних металевих тест-пластинок, що містять антибіотик, відбувається стимуляція росту грибової мікробіоти, а саме гриба-біодеструктора - *Aspergillus niger*. Слід зазначити той факт, що у біоплівках, які культивували на металевих пластинах із всіма видами покриття, відсутній міцелій *Aspergillus niger*, а присутні спори даного гриба (рис. 4.20).



а)



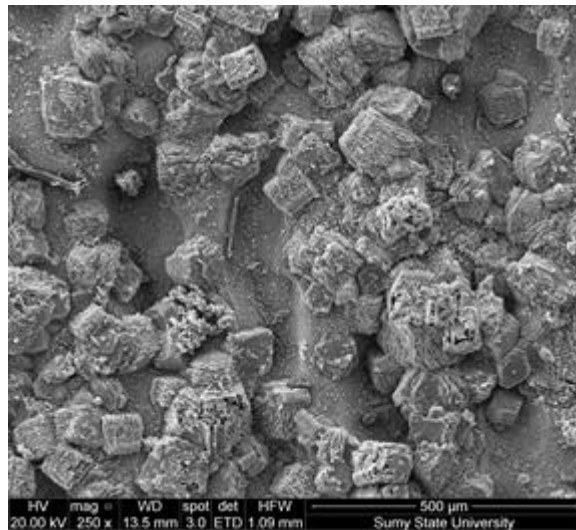
б)

Рис. 4.20. Результати скануючої мікроскопії зразків (72-га година формування трикомпонентної бактеріально-грибової біоплівки): а) окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. та наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.; б) окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч.

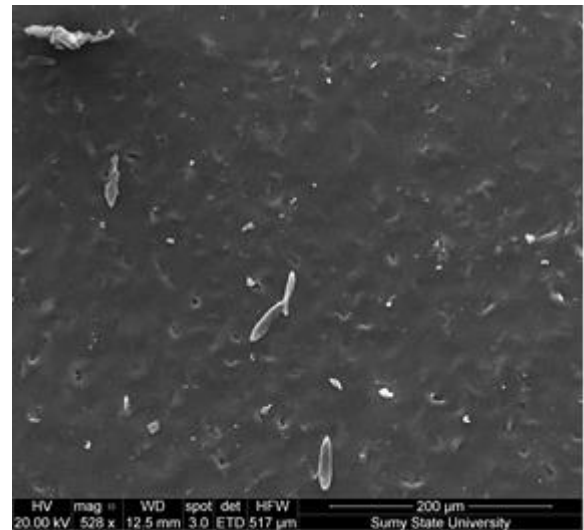
У природних умовах мультивидові біоплівки є переважаючою формою тривалого, у часовому аспекті, існування мікробних «спільнот» - *Quorum sensing*. У такій формі існування на компоненти біоплівки впливають різні фактори, в тому числі наночастки покриття, що відповідно може змінити фізико-хімічні особливості поведінки діючих речовин покриття та впливати на процес біоплівкоутворення. Це може бути пов'язано з тим, наприклад, що наночастки та наноматеріали мають комплекс фізичних, хімічних властивостей та біологічну дію. Вочевидно, різні чинники довкілля та мікрооточення (продукти життєдіяльності) біоплівкоутворюючих мікроорганізмів, можуть змінювати склад та/або впливати по мірі формування біоплівки на її зрілість. Крім того, відомо, що деякі мікроорганізми у мультивидових біоплівках при тривалому існуванні можуть виступати посередниками між іншими колонізаторами, що відповідно буде змінювати склад та біомасу біоплівки.

У зв'язку із вищевикладеним та отриманими попередніми результатами, з метою мікробіологічно-аналітичних оцінок тривалого впливу компонентів покриття тест-зразків на процеси біоплівкоутворення, нами була проведена додаткова серія експериментів формування біоплівок на тест-зразках впродовж 14 діб.

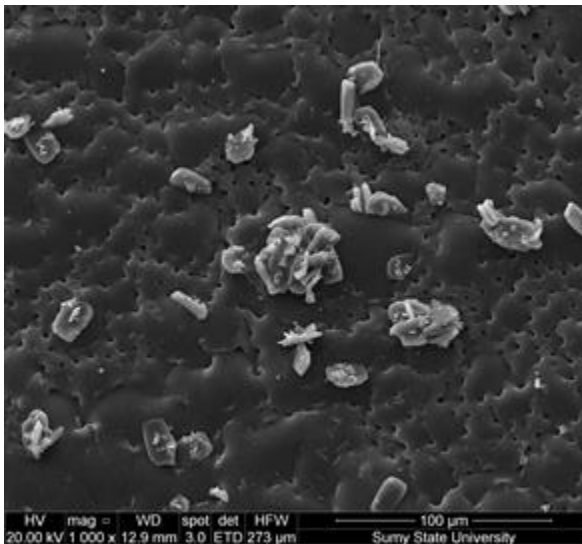
Отримані результати додаткової серії експерименту по формуванню двокомпонентної біоплівки свідчать про те, що при збільшенні термінів інкубації (14 діб) біоплівкоутворюючих тест-культур – *Escherichia coli* та *Klebsiella pneumoniae*, спостерігається зменшення кількості клітин модельної двокомпонентної біоплівки (порівняно з 120 годинаю експерименту) на поверхні покриття металевих пластин, які виявлялися в типовій вегетативній формі без ознак активного поділу (рис. 4.21), відсутній екзоклітинний матрикс, що підтверджується результатами СЕМ.



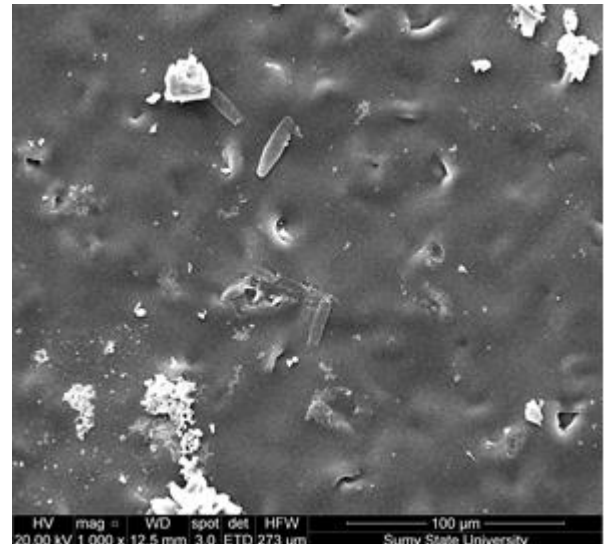
а)



б)



в)



г)

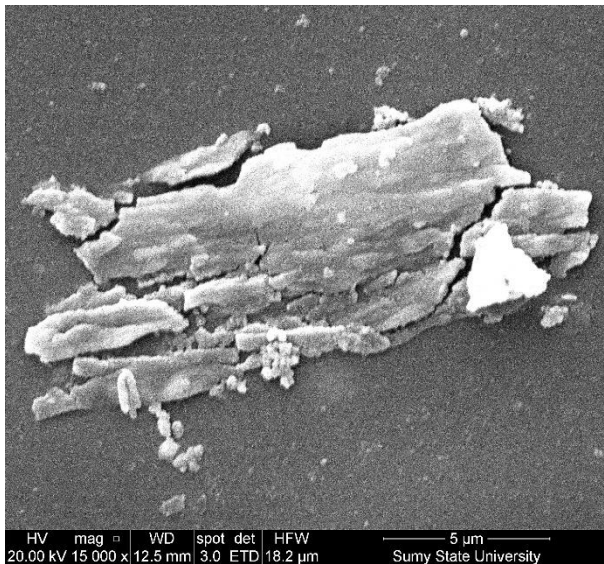
Рис. 4.21. Результати скануючої мікроскопії зразків (14-та доба формування двокомпонентної бактеріальної біоплівки та поверхні металевих тест-зразків): а) контрольний сталевий зразок без покриття (марка Ст3); б) наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм); в) окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. та наносрібло за вмісту $q = 0.050$ мас.ч.; г). наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм).

Зміна результатів біоплівкоутворення при збільшенні термінів інкубації (14 діб) тест-культур *Escherichia coli* та *Klebsiella pneumoniae* при

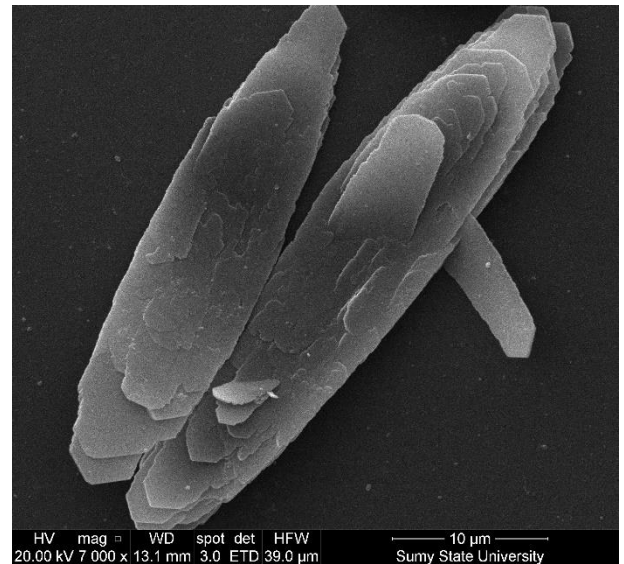
моделюванні біоплівки, може бути пов'язана з тим, що при контакті та тривалій експозиції бактеріальних клітин із компонентами покриття металевих тест-зразків, наночастки покриття, можуть інгібувати останній етап формування зрілих біоплівок із формуванням масивного екзоклітинного матриксу. Екзоклітинний матрикс, який з одного боку, виконує захисну функцію та активно приймає участь у формуванні змішаних біоплівок, з іншого, перешкоджає дифузії бактерицидних агентів та дії ушкоджуючих фізичних факторів зовнішнього середовища. Відсутність повноцінного екзоклітинного матриксу (рис. 4.21, б-г) при формуванні двокомпонентних біоплівок підтверджує той факт, що компоненти покриття, які використовувалися як основа для формування змішаної біоплівки змінюють адгезивні властивості тест-культур у бік зменшення, що підтверджується *in vitro* тестами та впливають швидкість і якість наступних етапів біоплівкоутворення, в тому числі на четвертий етап – формування зрілої біоплівки. Слід зазначити, що на поверхні металевих зразків із використанням композитного матеріалу на основі епоксидного олігомеру DER-331 з домішками-біоцидами: наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (дисперсність 10-100 нм) (рис. 4.22, а); окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. та наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. (рис. 4.22, б); окситетрациклін за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. (рис. 4.22, в); відсутній виражений екзоклітинний матрикс та серед бактеріальних клітин біоплівкоутворюючих тест-культур виявляються зруйновані клітини. Це підтверджує той факт, що при тривалому контакті біоплівкоутворюючих бактерій, які викликають біобростання та біодеструкцію, дані клітини руйнуються, що призводить до пригнічення основних стадій біоплівкоутворення та дозрівання біоплівки.

Бактеріальні клітини тестових культур, що утворюють біоплівки, включають зруйновані клітини. З нашої точки зору, це підтверджує факт, що бактеріальні клітини утворюють біоплівку і руйнуються внаслідок тривалого контакту з вищевказаними композиційними матеріалами. Зрештою, це призводить до пригнічення утворення та дозрівання біоплівки та, як

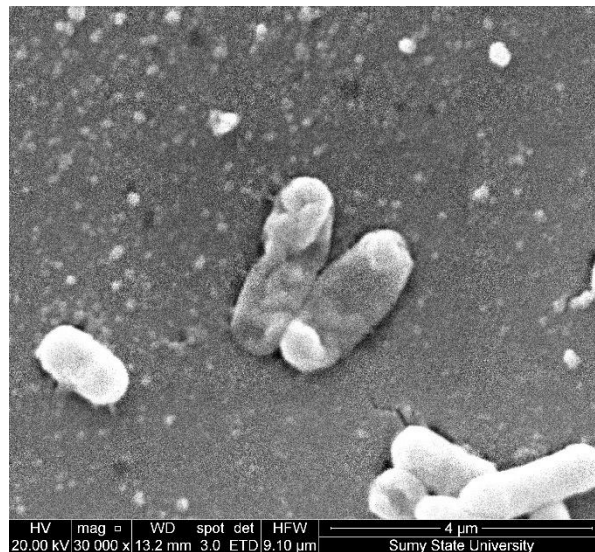
наслідок, до гальмування процесу біообростання поверхонь. Іони срібла мають високу спорідненість до електронодонорства груп, які присутні в клітинних мембранах, білках, такі як сульфгідрильні, карбонільні, фосфатні.



а)



б)



в)

Рис. 4.22. Результати скануючої мікроскопії зразків (14-та доба формування двокомпонентної бактеріальної біоплівки та поверхні металевих тест-зразків), вигляд клітин тест-культур (руйнація): а) контрольний сталевий зразок без покриття (марка Ст3); б) наносрібло за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.; в) окситетрациклін за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. та наносрібло за вмісту $q = 0,050$ мас.ч.

Вони також можуть зв'язуватися з тіловими групами білка, змінювати їх тривимірну структуру і, таким чином, блокувати активні центри зв'язування. Особлива структура і численні шляхи контакту з мембраною бактеріальної клітини надають їм унікальний спосіб протидія росту бактеріям. На основі отриманих результатів РЕМ-зображень, досліджено вплив компонентів полімерного покриття та оцінено причину відсутності активного процесу утворення біоплівки в кожному випадку. На рисунку 4.18 представлено збільшення об'єкта дослідження, що дозволяє порівняти ступінь утворення біоплівки. Збільшені зображення (рис. 4.20) дозволяють розглянути компоненти грибової тест-культури та демонструють виявлений вплив наноконструкцій покриття на бактеріальну тест-культуру. Відсутність повного екзоклітинного матриксу (рис. 4.21, б, в, г) при формуванні двокомпонентних біоплівок підтверджує, що покриття з наповнювачем знижують адгезійні властивості тест-культур, підтверджені тестами *in vitro*.

4.5. Розроблення різнофункціональних епоксикомпозитних покриттів для засобів водного транспорту

Робота деталей суднового устаткування в умовах впливу різнорідних навантажень і впливу температури, а також біологічне обростання устаткування річкової і морської галузі суттєво погіршує ефективність використання цих об'єктів та підвищує економічні витрати, які пов'язані з їх експлуатацією, обслуговуванням та їх ремонтом [102]. Тому, в результаті проведених комплексних досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей та екологічності розроблені нові матеріали з поліпшеними властивостями.

Матеріал № 1 (ПКМ 1). Основне призначення – адгезив для відновлення корпусних деталей, усунення зазорів деталей турбонагнітачів типу PDH, ТК, ТКР.

Відновлення розробленим полімерним адгезивом доцільно проводити роторних деталей, а саме посадки колеса компресорної частини турбокомпресора. Інструкцією з експлуатації турбокомпресорів типу PDH регламентується застосування полімерних матеріалів при послабленні посадки колеса компресора на шийці валу ротора при зміні номінальних розмірів $+0,030$ мм / $-0,030$ мм. Таким чином з'єднання колеса компресора із шийкою валу пресою посадкою із застосуванням плівки адгезиву забезпечує збільшення розпресувального зусилля у 2...3 рази порівняно з пресою посадкою без плівки, а це у свою чергу забезпечує зменшення часу на операції пов'язані із балансуванням вузла.

Додатково розробленим полімерним адгезивом можливо відновлювати і статорні елементи турбокомпресора, зокрема корпус турбокомпресора, який ремонтують залежно від величини і місця розташування дефекту. При цьому на корпусі компресора і його патрубках допускається наявність тріщин в кількості не більше трьох із довжиною не більше 40...60 мм, які доцільно усувати шляхом використання полімерних матеріалів (окрім газовпускної і газовипускної частини корпусу).

Інгредієнти для матеріалу, q , мас.ч.:

- епоксидна смола DER-331	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	8
- модифікатор 2-Бензофуран-1,3-діон	0,1

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 4.17.

Таблиця 4.17

Властивості покриття №1

Властивість	Показник
1	2
Адгезійна міцність при відриві, σ_a , МПа	54,6...64,8
Адгезійна міцність при зсуві, τ , МПа	14,6...18,3

1	2
Залишкові напруження, σ_3 , МПа	1,1...1,3
Терmostійкість (максимальне значення температури піка екзоэффекту становить) T_{max} , К	542...573
Час повної полімеризації, τ , год	72...120

Операції по відновленню виконують після попередньої підготовки деталей (рис. 4.23, а).

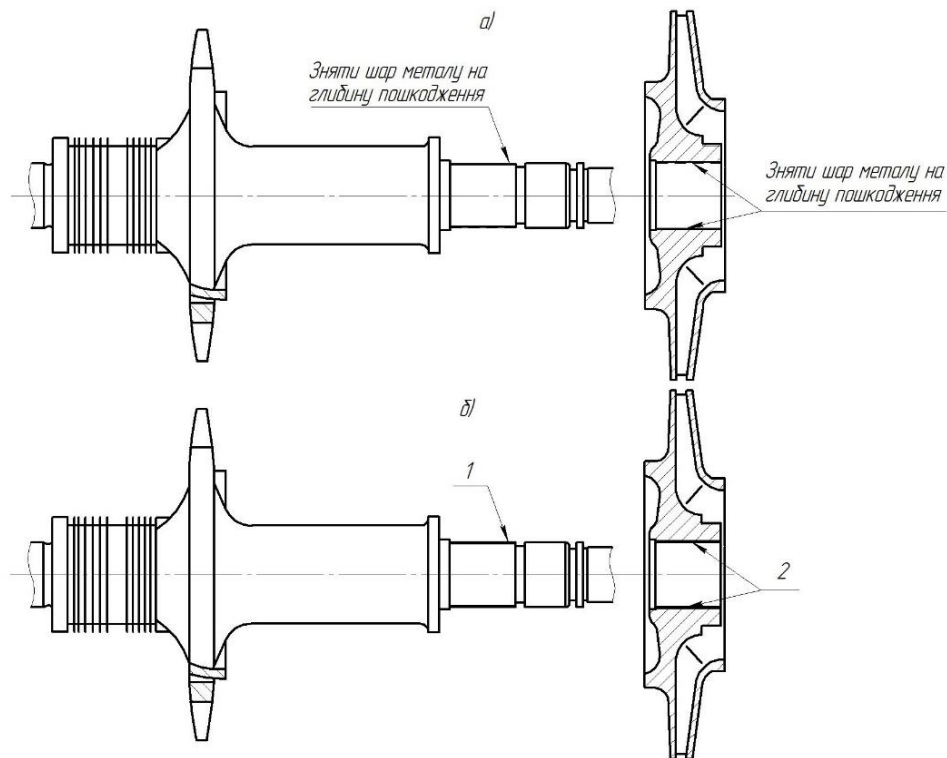


Рис. 4.23. Відновлення посадки колеса компресорної частини турбокомпресора епоксидним адгезивом: а) підготовка поверхонь деталей перед відновленням; б) нанесення епоксидного адгезиву і посадка колеса компресора: 1 – вал ротора компресорної частини; 2 – робоче колесо компресора.

Для забезпечення адгезійної міцності поверхні, на яку наносять полімерний матеріал, необхідно знежирити ацетоном (ISO 757-1:1982).

Підготовлену таким чином поверхню деталі до нанесення адгезиву захищають від забруднень.

Нанесення епоксидного адгезиву на елементи (вал, робоче колесо) компресорної частини турбокомпресора (рис. 4.23, б) виконують методом пневматичного розпилення товщиною 0,1...0,3 мм. В умовах експлуатації судна не завжди є можливість використання габаритних термошаф для витримування температурного режиму полімеризації $T = 413$ К. У цьому випадку можливо проводити полімеризацію при температурі $T = 293$ К впродовж часу $\tau = 120$ год, що забезпечує незначне зменшення адгезійної міцності в межах до 5%.

Матеріал № 2 (ПКМ 2). Основне призначення – підвищення корозійної стійкості і стійкості до біологічного обростання елементів силових агрегатів, підводних і надводних частин корпусу, арматури і трубопроводів систем, надбудови суден.

Інгредієнти для матеріалу, q , мас.ч.:

- епоксидна смола DER-331	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	8
- модифікатор 2-Бензофуран-1,3-діон	0,1
- окситетрациклін (ОТ)	1,5
- наносрібло (НС)	0,075

Основні властивості розробленого покриття наведено у табл. 4.18.

Таблиця 4.18

Властивості покриття

Властивість	Показник
1	2
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	54,6...66,5
Адгезійна міцність при зсуві, τ , МПа	14,6...19,0
Залишкові напруження σ_z , МПа	1,1...1,2

Продовження таблиці 4.18

1	2
Руйнівні напруження при згинанні, σ_{zg} , МПа	92,4...102,4
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	3,3...3,4
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	17,5...20,1
Термостійкість (максимальне значення температури піка екзоэффекту становить) T_{max} , К	542...593
Екотоксичність:	
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	2,0 / 1,89
<i>Bifidobacterium bifidum</i>	2,0 / 1,04
<i>Escherichia coli</i>	2,0 / 1,05
Час повної полімеризації, τ , год	72...120

Розроблені матеріали за показниками властивостей порівнювали із відомими. Результати, які наведено у (табл. 4.19) доводять, що нові матеріали за показниками адгезійної міцності, фізико-механічних, теплофізичних властивостей та екотоксичності суттєво перевищують аналогічні показники захисних покриттів, які використовують на сьогодні у світовій промисловості та на транспорті. Це свідчить про необхідність застосування нових матеріалів для підвищення надійності водного транспорту.

Розроблені модифіковані полімерні компаунди, технології їх формування та нанесення впроваджено у ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ, Україна), що дозволило підвищити показники стійкості до біообростання деталей у 1,0..1,5 разів; підвищити антикорозійні властивості поверхонь металоконструкцій у 1,0..1,5 разів; подовжити ресурс роботи насосів у 1,5...2,0 разів. (додаток А). Нові матеріали у вигляді адгезивів пройшли дослідно-промислово перевірку на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща). Використання нових

покриттів забезпечило збільшення тривалості роботи засобів транспорту у 2,0...2,5 разів (додат. Б).

Таблиця 4.19

Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих покриттів

Показник	ПКМ 1	ПКМ 2	П 1	П 2
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	54,6...64,8	54,6...66,5	17,2...26,2	24,5...32,5
Залишкові напруження, σ_z , МПа	1,1...1,3	1,1...1,2	2,0...2,2	1,5...2,1
Руйнівні напруження при згинанні, σ_{z2} , МПа	-	92,4...102,4	57,0...62,5	60,2...70,0
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	-	3,2...3,4	3,0...3,3	2,5...3,2
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	-	17,5...20,1	16,5...17,0	17,0...18,3
Термостійкість (максимальне значення температури піка екзофекту становить) T_{max} , К	542...573	542...593	525...530	520...530
Екотоксичність				
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	-	2,0 / 1,89	-	2,0 / 2,32
<i>Bifidobacterium bifidum</i>	-	2,0 / 1,04	-	2,0 / 1,95
<i>Escherichia coli</i>	-	2,0 / 1,05	-	2,0 / 2,05
Час повної полімеризації, τ , год	72...120	72...120	168...240	168...180

Примітка. ПКМ 1...ПКМ 5 – розроблені полімер-композитні матеріали;

П 1 – двокомпонентне епоксидне покриття, призначене для захисту від корозії і ерозії гідросистем і їх обладнання, Belzona 1341 Supermetalglide (Великобританія);

П 2 – однокомпонентне покриття, яке не містить у своєму складі олово-органічних з'єднань, призначене для захисту підводної частини суден від обростання, Intersmooth 360 Ecoloflex SPC (Тайвань).

4.6. Висновки до розділу

4.6.1. Встановлено, що оптимальний вміст наночасток срібла в епоксидній матриці становить $q = 0,075$ мас.ч., що забезпечує формування матеріалу із значенням адгезійної міцності – $\sigma_a = 46,9$ МПа, значення усадки матеріалу становить $\Delta L = 0,37$ %.

4.6.2. Встановлено, що оптимальний вміст наносрібла у епоксидному композиті становить $q = 0,050$ мас.ч. За такого вмісту нанодобавки отримано епоксикомпозитні матеріали з наступними властивостями: модуль пружності – $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість – $W = 20,1$ кДж/м², теплостійкість за Мартенсом – $T = 360$ К. У першу чергу це зомовлено активним впливом нанонаповнювача на перебіг структуроуворюючих процесів полімеризації композитів.

4.6.3. При дослідженні теплофізичних властивостей матеріалів встановлено оптимальний вміст наносрібла – $q = 0,050 \dots 0,075$ мас.ч. Уведення добавки за такої кількості забезпечує формування композитного матеріалу з максимальними показниками температури склування – $T_c = 349 \dots 352$ К і мінімальними значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваному діапазоні температур – $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

4.6.4. Методами математичної статистики з використанням програмного забезпечення проведено оптимізацію кількості різних наповнювачів у епоксидному зв'язувачі DER-331 для отримання покриттів функціонального призначення. Встановлено оптимальний вміст основного (окситетрацикліну) і додаткового (наносрібла) наповнювачів для формування композитів з підвищеними когезійними характеристиками. Доведено, що введення окситетрацикліну за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. та наносрібла за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу з такими властивостями: руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 87,7$ МПа, модуль Юнга – $E = 3,3$ ГПа.

4.6.5. Аналіз результатів *in vitro* тестування поверхонь, які виготовлені з використанням композитного матеріалу на основі епоксидного олігомеру DER-331 з домішками-біоцидами (наносрібло та/або та окситетрациклін) показав наявність токсичної дії по відношенню до *E. coli* та пробіотичного штаму *L. acidophilus* лише для зразків з окситетрацикліном за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. та з наносріблом за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. Всі інші зразки металевих тест-пластин з різними концентраціями наносрібла та/або окситетрацикліну у композитному покритті не мають токсичної дії по відношенню до нормальної мікрофлори.

4.6.6. Після тривалого контакту із покриттям металевих тест-зразків планктонна мікрофлора змінює свої адгезивні властивості. Зафіксоване зменшення адгезивного потенціалу, що пригнічує початковий етап розвитку біоплівки – прикріплення бактерій до біотичної або абіотичної поверхні, та гальмує перехід до біоплівкового способу життя. Динаміка процесів на початкових етапах біоплівкоутворення вказує на те, що наночастки срібла (у концентраціях, які пригнічують ріст та розмноження мікробіоти), як складова композитних покриттів на основі епоксидного олігомеру DER-331, можуть бути інгібуючим фактором біообростання, що у свою чергу дозволяє рекомендувати розроблені покриття для захисту корпусів водного транспорту від обростання мікроорганізмами.

4.6.7. Нові матеріали впроваджено у ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ, Україна), що дозволило отримати підвищення стійкості до біообростання металоконструкцій у 1,0..1,5 разів; підвищення антикорозійних властивостей поверхонь металоконструкцій у 1,0..1,5 разів; збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації устаткування насосно-компресорних труб та арматури у 1,5...2,0 разів. Крім того, нові матеріали у вигляді адгезивів пройшли дослідно-промислову перевірку на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща). Використання нових покриттів забезпечило збільшення тривалості роботи засобів транспорту у 2,0...2,5 разів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача – пригнічення розвитку популяції бактеріальних мікроорганізмів, шляхом спрямованого керування процесами структуроутворення модифікованих епоксикомпозитних матеріалів, що дозволило попередити обростання металоконструкцій і поверхонь устаткування річкового і морського транспорту. Вирішення науково-технічної задачі полягає у розробці нового класу модифікованих епоксикомпозитних покриттів наповнених домішками-біоцидами з високими показниками експлуатаційних характеристик для захисту підводних і надводних частин корпусу суден та їх металоконструкцій. Отримано наступні результати:

1. На основі комплексних досліджень властивостей та структури розроблених епоксикомпозитів встановлено залежності між вмістом твєдників різної фізико-хімічної природи, температури полімеризації і показниками адгезійної та когезійної міцності, що дозволяє використовувати покриття для відновлення пошкоджених поверхонь технологічного устаткування. Забезпечено підвищення адгезійної міцності у 2,2 разів епоксидних композитів шляхом введення твєдника поліетиленполіаміну ПЕПА за вмісту $q = 8$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру DER-331 за температури полімеризації ($T = 413 \pm 2$ К). Значення адгезійної міцності при відриві таких матеріалів становить – $\sigma_a = 54,6$ МПа, адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 14,6$ МПа. Досягнуто підвищення когезійної міцності в 1,2 разів епоксидних композитів шляхом введення твєдника триетилентетраміну ТЕТА за вмісту $q = 8$ мас.ч. у 100 мас.ч. епоксидної смоли DER-331 і температури полімеризації ($T = 393 \pm 2$ К). Значення модуля пружності при згинанні таких матеріалів становить – $E = 2,9$ ГПа, руйнівних напружень при згинанні – $\sigma_{зг} = 95,1$ МПа, ударної в'язкості – $W = 13,5$ кДж/м².

2. Забезпечено синергетичний ефект підвищення адгезійної міцності в 0,8...1,1 разів та когезійної міцності в 1,3 разів епоксидних композитів шляхом введення у зв'язувач модифікатора 2-Бензофуран-1,3-діону ($C_8H_4O_3$)

за вмісту $q = 0,1 \dots 0,5$ мас.ч. у 100 мас.ч. смоли ЕД-20, що пов'язано з молекулярною сумісністю інгредієнтів і дозволяє регульовано впливати на процеси структуроутворення, забезпечуючи підвищений ступінь зшивання епоксидних композитів.

3. Методами термогравіметричного, диференційно-термічного аналізу встановлено термостійкість розроблених епоксидних композитів, яка характеризується початковою температурою і максимальним значенням екзо ефекту. Встановлено, що для композитних матеріалів, модифікованих 2-Бензофуран-1,3-діоном ($C_8H_4O_3$) за вмісту – $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч., початкова температура екзо ефекту становить – $T_k = 479 \dots 499$ К, а максимальне значення екзо ефекту – $T_{max} = 542$ К. На основі початкової, кінцевої температури та температурного інтервалу екзо ефекту зроблено комплексну оцінку працездатності розроблених композитних матеріалів під впливом теплового поля. Це, у свою чергу, дозволяє підвищити ресурс роботи розроблених покриттів в умовах впливу підвищених температур.

4. Теоретично встановлено та експериментально доведено ефективність використання наносрібла ($d = 10 \dots 100$ нм) при формуванні епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі. Встановлено, що оптимальний вміст наночасток срібла в епоксидній матриці становить $q = 0,075$ мас.ч., що забезпечує формування матеріалу із значенням адгезійної міцності – $\sigma_a = 46,9$ МПа і усадкою матеріалу – $\Delta L = 0,37$ %. Це, у свою чергу, свідчить про можливість довготривалої експлуатації покриттів за рахунок зменшення ймовірності їх розтріскування і розшарування. Водночас, підвищення показників когезійної міцності спостерігали при введенні нанодобавки за вмісту $q = 0,05$ мас.ч. При цьому отримано епоксикомпозитні матеріали з наступними властивостями: модуль пружності при згинанні – $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість – $W = 20,1$ кДж/м².

5. Проведено комплексні дослідження впливу окситетрацикліну на властивості епоксикомпозитних матеріалів. Доведено, що введення

окситетрацикліну ($d = 5 \dots 10$ мкм) за оптимального вмісту $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. забезпечує зменшення термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваних температурних діапазонах і збільшення температури склування до $T_c = 352 \dots 356$ К, що пов'язано із зменшенням гнучкості і рухливості основного ланцюга та бокових груп епоксидної смоли, а, отже, і швидкості переходу із нерівноважного стану в рівноважний. Тобто, менша гнучкість і рухливість ланцюга та його сейментів забезпечує більшу величину потенціального бар'єру коливання бокових груп і, як наслідок, вищу температуру склування полімеру.

6. Доведено, що використання композиту із оптимальним вмістом двох у комплексі різнодисперсних добавок біоцидів – окситетрациклін – $q = 1,5$ мас.ч. ($d = 5 \dots 10$ мкм) + наносрібло – $q = 0,075$ мас.ч. ($d = 10 \dots 100$ нм) забезпечує гальмування процесу біообростання. Вважали, що утворена наногетерогенна структура полімеру забезпечує зміну клітинної мембрани біобактерій з подальшим її руйнуванням за рахунок вивільнення іонів срібла з поверхні полімеру. Це призводить до пригнічення утворення та дозрівання біоплівки та, як наслідок, до гальмування процесу біообростання поверхонь металокопструкцій.

7. Розроблені модифіковані полімерні покриття, технологія їх формування і нанесення впроваджено у ТОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ, Україна) (відновлення насосно-компресорних труб і арматури та захист металокопструкцій), що дозволило підвищити стійкість до біообростання металокопструкцій у 1,0..1,5 разів; підвищити антикорозійні властивості поверхонь металокопструкцій у 1,0..1,5 разів; подовжити ресурс роботи насосів у 1,5...2,0 разів. Нові матеріали у вигляді адгезивів пройшли дослідно-промислово перевірку на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща). Використання нових покриттів забезпечило збільшення тривалості роботи засобів транспорту у 2,0...2,5 разів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lysenkov, E.A.: The influence of carbon nanotubes on the sensitivity of humidity sensors based on organic-inorganic polymer materials. *Funct. Mater.* 22, 40–46 (2015). doi.org/10.15407/fm22.01.040
2. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. (2005)
3. Бобович, Б.Б.: Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение). (2014)
4. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Алексенко, В.Л.: Епоксидні нанокompозити. ХДМА (2015)
5. Крыжановский, В.К., Бурлов, В.В., Паниматченко, А.Д., Крыжановская, Ю.В.: Технические свойства полимерных материалов. СПб. Профессия. (2005)
6. Кербер, М.Л., Виноградов, В.М., Головкин, Г.С., Горбаткина, Ю.А.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб. Профессия. (2008)
7. Bilogurova, L., Shevtsova, M.: Investigation of the improvement of the physical and mechanical properties of polymer composite materials with nano-sized powders. *Materwiss. Werksttech.* 40, 331–333 (2009). doi.org/10.1002/mawe.200800451
8. Kashytskyi, V., Savchuk, P., Malets, V., Herasymiuk, Y., Shcheglov, S.: Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings. *Eastern-European J. Enterp. Technol.* 3, 16–22 (2017). doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103128
9. Любин, Д.: Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение. (1988)
10. Буря, А.И., Ерёмкина, Е.А.: Влияние содержания бронзы на износостойкость ароматического полиамида фенилон. *Вестник*

Черниговского государственного технологического университета. Серия: Технические науки. 27–32 (2015)

11. Буря, А.И., Еремина, Е.А., Арламова, Н.Т.: Влияние содержания карбонильного никеля на термостойкость металлополимеров на основе фенилона. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 14–18 (2014)

12. Burya, A.I., Yeriomina, Y.A.: The effect of various metallic filling materials on the wear resistance of aromatic-polyamide-based composite materials. *J. Frict. Wear*. 37, 151–154 (2016). doi.org/10.3103/S1068366616020033

13. Люшук, О.М., Савчук, П.П., Кашицкий, В.П., Лабунець, В.Ф., Загребельний, В.В.: Дослідження зносостійкості оптимізованих високонаповнених епоксикомпозитів фрикційного призначення. *Наукові нотатки*. 228–231 (2017)

14. Diesels 6CHNSP 27.5/36 (6L275ППН, 6-27.5A2L). Technical Conditions for the Overhaul of a Diesel Engine in a Ship's Hull. (Part II—Detection, Repair of Parts and Assembly Units), North-Western Inspection of the Russian River Register. pp. 85 (2004)

15. ND 2-039901-005. Guidelines for the Technical Monitoring of Repair of Marine Vessels; Russian Maritime Register of Shipping: St. Petersburg, Russia. (2016)

16. Bicen, S., Celik, M.: A RAM extension to enhance ship planned maintenance system. *Aust. J. Marit. Ocean Aff.* 1–20 (2022). doi.org/10.1080/18366503.2022.2075575

17. Salamone, J.C.: *Polymeric materials encyclopedia*. CRC press (2020)

18. Артеменко, С.Е., А.: Технология полимерных композиционных материалов, армированных базальтовыми волокнами. *Пластические массы*. 5–6 (2010)

19. Перепелкин, К.Е.: *Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты*. Монография. Научные основы и технологии (2009)

20. Щеголева, Н.Е., Гращенков, Д.В., Ваганова, М.Л., Солнцев, С.С.: Композиционные материалы, армированные волокнистыми наполнителями. Перспективные материалы. 22–30 (2014)
21. Белов, П.А., Гордеев, А.В.: Моделирование свойств композиционного материала, армированного короткими волокнами. Учет адгезионных взаимодействий. Композиты и наноструктуры. 40–46 (2010)
22. Перепелкин, К.Е.: Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. СПГУТД (2008)
23. Бабаєв, О.А., Юдін, О.М., Лукашов, В.К.: Можливості та перспективи ефективного використання базальтових волокнистих матеріалів та виробів з них в інтересах теплоенергетичних комплексів та інших галузей. Молодий вчений. 233–237 (2016)
24. Солтис, Л.М., Сіренко, Г.О., Мідак, Л.Я.: Вплив орієнтації волокнистих наповнювачів полімерного композиту на зношування та параметри мікрошорсткості поверхонь тертя. Вісник Прикарпатського національного університету. Серія: Хімія. 11, 95–104 (2011)
25. Греков, М.А., Морозов, Н.Ф.: О равновесных трещинах в композитах, армированных однонаправленными волокнами. Прикладная математика и механика. 70, 1054–1066 (2006)
26. Панин, И.Н., Панин, М.И., Николаев, С.Д., Николаев, А.С., Гаврилова, И.М.: Расчет коэффициента заполнения структур композитных материалов текстильным армирующим компонентом. Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 73–78 (2013)
27. Набережна, О.О., Перемітько, В.В., Буря, О.І.: Вплив вмісту органічного волокна на трибологічні властивості композитів на основі фенілолу. Вісник Чернігівського державного технологічного університету: Серія: Технічні науки. 78, 33–37 (2015)
28. Шабанов, Д.Н., Терехов, С.А.: Моделирование структуры непрерывных волокнистых наполнителей в полимерных связующих. Вестник

Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 16, 70–76 (2015)

29. Карапетян, К.А., Бахсян, А.О., Акопян, В.В., Погосян, А.К.: Исследование физико-механических и фрикционноизносостойких свойств двухкомпонентных полимерных композитов для ряда неорганических наполнителей. ՀՀ ԳԱԱ Տեղեկագիրք Տեխնիկական գիտություններ. 60, 448–454 (2007)

30. Сіренко, Г.О., Свідерський, В.П., Караванович, Л.В.: Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів. Фізика і хімія твердого тіла. 5, 557–563 (2004)

31. Савчук, П.П., Косторнов, А.Г.: Технології отримання і особливості застосування у промисловості епоксидних композитів з різним ступенем наповнення. Наукові нотатки. 323–332 (2011)

32. Погосян, А.К., Оганесян, К.В., Исаджанян, А.Р.: Композиционные материалы на полимерной основе с использованием минеральных наполнителей. Трение и износ. 23, 324–328 (2002)

33. Мартинюк, Г.В.: Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів. Перший Незалежний Науковий Вісник. 36–39 (2015)

34. Амелькович, Ю.А., Назаренко, О.Б., Мельникова, Т.В.: Оценка влияния наполнителя на термическую стабильность эпоксидных композитов. Контроль. Диагностика. 46–49 (2014)

35. Weitzenbock, J., McGeorge, D., Hersvik, G., Hayman, B., Noury, P., Hill, D.M., Echtermeyer, A.: Application of Composites in Ships and Offshore – A Review and Outlook. In: Marine & Offshore Composites. pp. 1–10. RINA (2010)

36. Hill, D., Sridhar, N., Denzine, R., Snyder, G.: Mechanical properties and performance of composite-reinforced steel pipelines in wet environments with cathodic protection. In: CORROSION 2010. OnePetro (2010)

37. Boorsma, A., Whitworth, S.: Understanding the details of cavitation. In: Second International Symposium on Marine Propulsors. pp. 319–327 (2011)

38. Yamaguchi, A., Wang, X., Kazama, T.: Evaluation of Erosion-Resisting Properties of Plastics and Metals Using Cavitating Jet Apparatus. In: SAE Transactions. pp. 186–193. JSTOR (2002)
39. Kim, S.S., Park, D.C., Lee, D.G.: Characteristics of carbon fiber phenolic composite for journal bearing materials. *Compos. Struct.* 66, 359–366 (2004). doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.04.057
40. Naeem, M.M., Radwan, M.A., Sadek, M.A., Elazab, H.A.: Mechanical characteristics for different composite materials based on commercial epoxy resins and different fillers. *J. Eng. Appl. Sci.* 12, 1179–1185 (2017). doi.org/10.3923/jeasci.2017.1179.1185
41. Kim, I.-T., Dao, D.K., Jeong, Y.-S., Huh, J., Ahn, J.-H.: Effect of corrosion on the tension behavior of painted structural steel members. *J. Constr. Steel Res.* 133, 256–268 (2017). doi.org/10.1016/j.jcsr.2017.02.005
42. Ntona, M., Schröder, M.: Regulating oceanic imaginaries: the legal construction of space, identities, relations and epistemological hierarchies within marine spatial planning. *Marit. Stud.* 19, 241–254 (2020). doi.org/10.1007/s40152-020-00163-5
43. Tseliou, F., Tselepides, A.: The importance of the ecosystem approach in the management of the marine environment. *Euro-Mediterranean J. Environ. Integr.* 5, 22 (2020). doi.org/10.1007/s41207-020-00156-0
44. Mikhailov, V. V., Andryukov, B.G., Lyapun, I.N.: Search and Selection of Bacteriocin-Producing Strains of Marine Bacteria in the Aquatic Ecosystems of the Sea of Japan. *Mol. Genet. Microbiol. Virol.* 34, 216–219 (2019). doi.org/10.3103/S0891416819040062
45. Campagne, C.S., Langridge, J., Claudet, J., Mongruel, R., Thiébaud, E.: What evidence exists on how changes in marine ecosystem structure and functioning affect ecosystem services delivery? A systematic map protocol. *Environ. Evid.* 10, 36 (2021). doi.org/10.1186/s13750-021-00251-x
46. Asprogerakas, E., Lazoglou, M., Manetos, P.: Assessing land–sea interactions in the framework of maritime spatial planning: lessons from an

ecosystem approach. *Euro-Mediterranean J. Environ. Integr.* 5, 18 (2020). doi.org/10.1007/s41207-020-00154-2

47. Alamoush, A.S., Ballini, F., Ölçer, A.I.: Revisiting port sustainability as a foundation for the implementation of the United Nations Sustainable Development Goals (UN SDGs). *J. Shipp. Trade.* 6, 19 (2021). doi.org/10.1186/s41072-021-00101-6

48. Hahladakis, J.N.: Delineating and preventing plastic waste leakage in the marine and terrestrial environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 12830–12837 (2020). doi.org/10.1007/s11356-020-08139-y

49. Verma, S., Mohanty, S., Nayak, S.K.: A review on protective polymeric coatings for marine applications. *J. Coatings Technol. Res.* 16, 307–338 (2019). doi.org/10.1007/s11998-018-00174-2

50. Verma, S., Das, S., Mohanty, S., Nayak, S.K.: A facile preparation of epoxy-polydimethylsiloxane (EP-PDMS) polymer coatings for marine applications. *J. Mater. Res.* 34, 2881–2894 (2019). doi.org/10.1557/jmr.2019.235

51. Korde, J.M., Sreekumar, A. V, Kandasubramanian, B.: Corrosion inhibition of 316L-type stainless steel under marine environments using epoxy/waste plastic soot coatings. *SN Appl. Sci.* 2, 1267 (2020). doi.org/10.1007/s42452-020-3096-2

52. Nwuzor, I.C., Idumah, C.I., Nwanonyi, S.C., Ezeani, O.E.: Emerging trends in self-polishing anti-fouling coatings for marine environment. *Saf. Extrem. Environ.* 3, 9–25 (2021). doi.org/10.1007/s42797-021-00031-3

53. Sapronov, O.O.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* 26, 114–120 (2019). doi.org/10.15407/fm26.01.114

54. Makaryan, I.A., Kostin, A.Y., Sedov, I. V: Development of Functional Polymer Coatings Using Supercritical Fluids: Technologies, Markets, and Prospects. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 12, 1132–1143 (2018). doi.org/10.1134/S1990793118070084

55. Gholampour, A., Ozbakkaloglu, T.: A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J. Mater. Sci.* 55, 829–892 (2020). doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y
56. Valenkov, A.M., Shapovalov, V.M.: Investigation of the Structure of Surface and Tribological Properties of Composition Coatings Based on Thermosetting Epoxy–Polyester Resins. *J. Frict. Wear.* 39, 179–182 (2018). doi.org/10.3103/S1068366618030133
57. Malysheva, G. V., Guzeva, T.A.: Technological Support for Decreasing the Porosity of Polymer Composite Products. *Russ. Metall.* 2021, 1692–1695 (2021). doi.org/10.1134/S0036029521130139
58. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S., Buketova, N., Sapronova, A., Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 1–5 (2019). doi.org/10.1155/2019/8183761
59. Ahmed, N.M., Abd El-Gawad, W.M., El_Shami, A.A., Souaya, E.M.R.: Electrochemical studies on the corrosion performance of new advanced anticorrosive pigments. *Pigment Resin Technol.* 46, 181–193 (2017). doi.org/10.1108/PRT-05-2016-0060
60. Pokhmurskii, V.I., Zin, I.M., Bily, L.M., Vynar, V.A., Zin, Y.I.: Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite. *Surf. Interface Anal.* 45, 1474–1478 (2013). doi.org/10.1002/sia.5275
61. Pokhmurs'kyi, V.I., Bilyi, L.M., Zin', Y.I., Voloshyn, M.P.: Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci.* 51, 638–643 (2016). doi.org/10.1007/s11003-016-9885-5
62. Kornii, S.A., Pokhmurs'kyi, V.I., Kopylets', V.I., Zin', I.M., Chervins'ka, N.R.: Quantum-Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Mater. Sci.* 52, 609–619 (2017). doi.org/10.1007/s11003-017-9998-5

63. Pokhmurskii, V.I., Zin, I.M., Vynar, V.A., Bily, L.M.: Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy. *Corros. Sci.* 53, 904–908 (2011). doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.009
64. Стрижевский, И.В., Сурис, М.А.: Защита подземных теплопроводов от коррозии. Энергоатомиздат, (1983)
65. Герасименко, А.А.: Защита машин от биоповреждений. Машиностроение, (1984)
66. Улиг, Г.Г., Ревы, Р.У.: Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Химия, (1989)
67. Дринберг, А.С., Ицко, Э.Ф., Калинская, Т.В.: Антикоррозионные грунтовки. Калинская. Санкт-Петербург, (2006)
68. Maes, A.: Layer Charge-Cation-Exchange Capacity Relationships in Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 27, 387–392 (1979). doi.org/10.1346/CCMN.1979.0270510
69. Xiong, J., Zheng, Z., Jiang, H., Ye, S., Wang, X.: Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38, 132–137 (2007). doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.014
70. Рискин, И.В., Беленький, Б.Ф.: Химия и технология пигментов. (1974)
71. Рагг, М.: Защита судов от обрастания и коррозии. (1960)
72. Гуревич, Е.С.: Современные химические методы защиты от морских обрастаний. Наука (1972)
73. Охлобыстин, О.Ю., Станко, В.И., Луценко, И.Ф.: Оловоорганические и германийорганические соединения. Изд-во иностр. лит (1962)
74. Smith, H.M.: *High Performance Pigments*. Wiley (2001)
75. Гончарук, В.В., Дубровина, Л.В., Макарова, Е.В.: Дисперсные водосодержащие композиты на основе гидрофобных материалов. *Химия и технология воды.* 39, 625–634 (2017)

76. Гуріна, Г.І.: Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161–Хімічні технології та інженерія). (2020)

77. Gunawan, C., Teoh, W.Y., Marquis, C.P., Amal, R.: Cytotoxic Origin of Copper(II) Oxide Nanoparticles: Comparative Studies with Micron-Sized Particles, Leachate, and Metal Salts. *ACS Nano*. 5, 7214–7225 (2011). doi.org/10.1021/nn2020248

78. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Зинченко, Д.А., Яцюк, В.Н.: Влияние микродисперсного карбоната серебра на свойства эпоксикомпозитов. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 21, 533–547 (2015)

79. Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Zinchenko, D., Yatsyuk, V., Panin, S.: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 31, 333–342 (2016). doi.org/10.3846/16484142.2016.1212267

80. Букетов, А.В., Сапронов, А.А., Зинченко, Д.А., Яцюк, В.Н.: Исследование влияния нанодисперсного оксида серебра на структуру и теплофизические свойства полимерных композитных материалов. *Пластические массы*. 28–37 (2017). doi.org/10.35164/0554-2901-2017-5-6-28-37

81. Sapronov, O.O., Buketov, A. V, Zinchenko, D.O., Yatsyuk, V.M.: Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* 8, 47–65 (2017). doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.v8.i1.30

82. Prabhu, S., Poullose, E.K.: Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int. Nano Lett.* 2, 32 (2012). doi.org/10.1186/2228-5326-2-32

83. Рибачук, А.В., Чекман, І.С.: Протимікробні властивості наносрібла. *Український науково-медичинський молодіжний журнал*. 32–36 (2009)

84. Чекман, І.С., Марієвський, В.Ф., Рибалко, С.Л., Давтян, Л.Л., Дідікін, Г.Г., Сімонов, П.В., Малецька, З.В.: Противірусна активність наночастинок металів: погляд на проблему. *Український медичний часопис*. 45–48 (2015)
85. Galdiero, S., Falanga, A., Vitiello, M., Cantisani, M., Marra, V., Galdiero, M.: Silver Nanoparticles as Potential Antiviral Agents. *Molecules*. 16, 8894–8918 (2011). doi.org/10.3390/molecules16108894
86. Rai, M., Deshmukh, S.D., Ingle, A.P., Gupta, I.R., Galdiero, M., Galdiero, S.: Metal nanoparticles: The protective nanoshield against virus infection. *Crit. Rev. Microbiol.* 42, 46–56 (2016). doi.org/10.3109/1040841X.2013.879849
87. Sadeghi-Kiakhani, M., Safapour, S.: Eco-friendly dyeing of treated wool fabrics with reactive dyes using chitosanpoly(propylene imine)dendreimer hybrid. *Clean Technol. Environ. Policy*. 17, 1019–1027 (2015). doi.org/10.1007/s10098-014-0855-z
88. Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.-H., Park, S.J., Lee, H.J., Kim, S.H., Park, Y.K., Park, Y.H., Hwang, C.-Y., Kim, Y.-K., Lee, Y.-S., Jeong, D.H., Cho, M.-H.: Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3, 95–101 (2007). doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001
89. Danilczuk, M., Lund, A., Sadlo, J., Yamada, H., Michalik, J.: Conduction electron spin resonance of small silver particles. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 63, 189–191 (2006). doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.002
90. Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O.: A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 662–668 (2000). doi.org/10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::AID-JBM10>3.0.CO;2-3
91. Лимаренко, Н.А., Бурганов, Р.Р., Мочалова, Е.Н.: Влияние содержания отвердителя и температуры отверждения на физико-

механические характеристики эпоксидных композитов на основе олигомера DER-331. Вестник Казанского технологического университета. 19, 52–54 (2016)

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

93. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. Збруч (2008)

94. Trompeta, A.-F.A., Preiss, I., Ben-Ami, F., Benayahu, Y., Charitidis, C.A.: Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms. RSC Adv. 9, 36707–36716 (2019). doi.org/10.1039/C9RA06672A

95. Moldanová, J., Hassellöv, I.-M., Matthias, V., Fridell, E., Jalkanen, J.-P., Ytreberg, E., Quante, M., Tröltzsch, J., Maljutenko, I., Raudsepp, U., Eriksson, K.M.: Framework for the environmental impact assessment of operational shipping. *Ambio*. 51, 754–769 (2022). doi.org/10.1007/s13280-021-01597-9

96. Denisov, D.B., Chernova, E.N., Russkikh, I. V: Toxic Cyanobacteria in the Arctic Lakes: New Environmental Challenges. A Case Study. In: *Advanced Technologies for Sustainable Development of Urban Green Infrastructure: Proceedings of Smart and Sustainable Cities 2020*. pp. 161–170. Springer (2021).

97. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S.V., Sapronov, O.O., Cherniavskiy, V.V.: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ.* 92, 119–131 (2018).

98. Sapronov O., Sotsenko V., Sapronova A., Vorobiov P., Braila M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the heat resistance of epoxy composites. *Scientific Journal of TNTU*. 1 (105), 55-67 (2022)

99. Sotsenko V.V.: Physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites filled with dispersed particles of oxytetracycline. Scientific Journal "Metallurgy". (1), 30-37 (2022)

100. Букетов, А., Браїло, М.: Оптимізація вмісту і природи інгредієнтів епоксидної матриці за її властивостями. Вісник ТНТУ. 74, 90–99 (2014)

101. Panda A, Dyadyura K, Valíček J et al: Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. Polymers. 14(16), 3275 (2022).

102. Сапронов, О.О.: Полімерні композити для ремонту устаткування газотранспортної промисловості. Prospect. Dev. Oil Gas Fields. 71–75 (2018)

ДОДАТКИ

Додаток А



товариство з обмеженою відповідальністю
Міжгалузевий науково-виробничий центр
"ЕПСІЛОН ЛТД"

Україна, 76014, м. Івано-Франківськ, вул. Макуха, 2Е, тел./факс (0342) 559 000
 Web: www.epsilon.ltd.ua E-mail: office.epsilon@gmail.com
 Інд. под. № 326049009156, свідоцтво № 12876493, код 32604908
 IBAN UA173052990000026007025508817 в АБ "Укргазбанк",
 IBAN UA903366770000026008052519230 в Івано-Франківській філії КБ "Приватбанк"

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Директор ТОВ МНВЦ "Епсілон ЛТД"

 О. В. Пилипченко
 24 січня 2022 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор з науково-педагогічної
 роботи Херсонської державної морської
 академії

 А. П. Бень
 27 січня 2022 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ


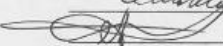
Даний акт складений в тому, що впродовж 2021-2022 рр. за спільної участі з товариством з обмеженою відповідальністю Міжгалузевий науково-виробничий центр «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ) і співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування модифікованих полімерних компаундів на основі епоксидного зв'язувача, наповнених нано (10-100 нм) і дисперсними добавками (5-10 мкм), призначених для відновлення насосно-компресорних труб і арматури та антикорозійний захист поверхонь металоконструкцій.

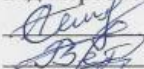

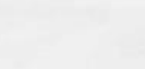
Склад захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер;
- твердник поліетиленполіамін;
- модифікатор 2-Бензофуран-1,3-діон (C₈H₄O₃);
- дисперсний наповнювач;
- нанонаповнювач.

Впровадження розроблених модифікованих полімерних компаундів, призначених для відновлення насосно-компресорних труб і арматури, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ, знакозмінних температур дозволяє:

- підвищити стійкість до біообростання металоконструкцій у 1,0..1,5 рази;
- підвищити антикорозійні властивості поверхонь металоконструкцій у 1,0..1,5 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації устаткування насосно-компресорних труб та арматури у 1,5...2,0 рази.

Від ТОВ МНВЦ "Епсілон ЛТД"

 А. Р. Сенютович

 Л. Д. Луцак

Від Херсонської державної морської академії

 О. О. Сапронов

 В. В. Соценко

 П. О. Воробійов

Додаток Б

APPROVED
Director

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE

Marcin Zacholski
Strzyżewo Smykowie 14
62-200 Gniezno

NIP 784-140-50-98 REGON 634566156 2019 p.

APPROVED
Prorector for scientific-pedagogical work
Kherson State Maritime Academy



THE ACT OF IMPLEMENTATION

This act was drawn up in the fact that during 2018-2019, in joint participation with the enterprise «Lakiernictwo Samochodowe» (Gniezno, Poland) by the employees of the Kherson State Maritime Academy (Kherson; Ukraine) the experimental verification and implementation of the technology for the formation and application of modified epoxy composite materials filled with a fiber additive, for the restoration of body parts of transport from corrosion and mechanical damage was conducted.

Composition of protective coating:

- epoxy diane oligomer ED-20;
- curing agent polyethylene polyamine (PEPA);
- modifier;
- fiber additive;

The implementation of developed epoxy composite materials and the technological process of their formation, application on the surface of the body parts of transport, which are exploited under conditions of aggressive media, changing temperatures allows:

- to increase of anti-corrosion properties of equipment by 1.5–2.0 times;
- to increase the inter-repair resource of operation of body parts of transport in 2.0–2.5 times.

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE

Marcin Zacholski
Strzyżewo Smykowie 14
62-200 Gniezno

NIP 784-140-50-98 REGON 634566156

From Kherson State Maritime Academy

A.V. Sapronova
N.M. Buketova
V.V. Sotsenko

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор

Marcin Zacholski
LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
Strzyzewo Smykowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

2019 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

А.П. Бень
2019 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2018-2019 рр. за спільної участі з підприємством «Lakiernictwo Samochodowe» (м.Гнезно,Польща) співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування та нанесення модифікованих епоксидних композитних матеріалів, наповнених волокнистою добавкою, для відновлення корпусних деталей транспорту від корозії та механічних пошкоджень.

Склад захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- модифікатор;
- волокниста добавка;

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

- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,5..2,0 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації корпусних деталей транспорту у 2,0...2,5 рази.

Від Lakiernictwo Samochodowe

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
Strzyzewo Smykowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

Від Херсонської державної морської академії

А.В. Сапронова
Н.М. Букетова
В.В. Соценко

Додаток В

ОПУБЛІКОВАНІ СТАТТІ ЗА НАПРЯМОМ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Buketov A.V., Sapronova A.V., Braila M.V., **Sotsenko V.V.**, Yurenin K.Yu., Antonio B.: Polymer composites for improving the resource of pipeline transport. Journal of Hydrocarbon Power Engineering. **5** (2), 63 – 68 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок здобувача: дослідження модуля епоксидних композитів та аналіз отриманих результатів).
2. Sapronov O.O., **Sotsenko V.V.**, Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu.: Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. Journal of Hydrocarbon Power Engineering. **7** (2), 54 – 60 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок здобувача: аналіз результатів дослідження механічних властивостей композитів).
3. Сапронов О.О., Чернявська Т.В., Сапронова А.В., **Соценко В.В.**, Бертем А.: Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу. *Металургія*. **1**, 53 – 59 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок здобувача: структурний аналіз дослідних матеріалів та обговорення результатів дослідження).
4. Браїло М.В., Якущенко С.В., Кобельник О.С., **Соценко В.В.**, Букетова Н.М., Вороненко С.В.: Створення нанопоповнених епокси-поліефірних композитних матеріалів для захисту елементів суднових технічних засобів. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (22), 155 – 163 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок здобувача: дослідження теплофізичних властивостей композитних матеріалів).
5. Сапронов О. О., **Соценко В. В.**, Сапронова А. В., Воробйов П. О., Яцюк В. М.: Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. **1** (24), 118 – 128 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок здобувача:

розроблення композитних матеріалів та дослідження адгезійних, фізико-механічних властивостей КМ).

6. **Sotsenko V.V.**: Physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites filled with dispersed particles of oxytetracycline. Scientific Journal "Metallurgy". (1), 30-37 (2022).
7. Saprionov O., **Sotsenko V.**, Saprionova A., Vorobiov P., Braila M., Yatsuk V.: Investigation of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione content effect on the heat resistance of epoxy composites. Scientific Journal of TNTU. 1 (105), 55-67 (2022). (Внесок здобувача: аналіз дослідження термостійкості модифікованих композитних матеріалів методом ТГА-аналізу).
8. Buketov, A., Saprionov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S., Buketova, N., Saprionova, A., **Sotsenko, V.**: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. Adv. Mater. Sci. Eng. ID 8183761, 1-5 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus* (Внесок здобувача: участь в обговоренні результатів дослідження корозійної тривкості).
9. Buketov, A.V., Saprionova, A.V., Saprionov, O.O., Buketova, N.M., **Sotsenko, V.V.**, Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Maruschak, P.O., Panin, S.V., Smetankin, S.O., Kulinich, A.G., Kulinich, V.G.: Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. **11** (2), 113–127 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричні бази даних Scopus*. (Внесок здобувача: дослідження ударної в'язкості композитних матеріалів наповнених волокнистим наповнювачем).
10. Saprionov, O., Maruschak, P., **Sotsenko V.**, Buketova, N., Bertem, A., Saprionova, A., Prentkovskis O.: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. J. Mar. Sci. Eng. **8** (7), 527 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus* (Внесок здобувача: проведення досліджень та обґрунтування результатів адгезійної міцності при відриві композитних матеріалів).

11. Sapronov O., Buketov A., Sapronova A., **Sotsenko V.**, Brailo M., Yakushchenko S., Maruschak P., Smetankin S., Kulinich A., Kulinich V., Poberezhna L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*. **13**(1), 81 – 91 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus*. (Внесок здобувача: аналіз поверхні відриву композитних матеріалів при дослідженні показників адгезійної міцності).
12. Buketov A., Smetankin S., Yakushchenko S. Yurenin K., **Sotsenko V.**, Brailo M., Kulinich V., Sapronov O., Kulinich A., Vrublevskiy R. & Bezbakh O.: Physical/mechanical properties of epoxy composites filled with carbon black nano-dispersed powder for protection of transport vehicles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **12** (2), 1 – 12 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus*. (Внесок здобувача: підготовка матеріалів для дослідження структури композитних матеріалів та аналіз їх поверхонь зламу).
13. Buketov A.V., Husiev V.M., Kulinich A.G., Yakushchenko S.V., Smetankin S.O., **Sotsenko V.V.**, Yurenin K.Yu.: Epoxy Nanocomposites with Increased Hydroabrasive Wear Resistance for Use in Vehicles. *Journal of nano- and electronic physics*. **13** (5), 05026 – 5 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus*. (Внесок здобувача: участь у підготовці матеріалів при дослідженні гідроабразивної зносостійкості).
14. Sapronov O.O., Buketov A.V., Yakushchenko S.V., Syzonenko O.M., Sapronova A.V., **Sotsenko V.V.**, Vorobiov P.O., Lypian Ye.V., Sieliverstov I.A., Dobrotvor I.H.: Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. **12** (4), 23 – 35 (2021). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus*. (Внесок здобувача: аналіз показників адгезійної міцності поверхні досліджуваних матеріалів).
15. Panda A, Dyadyura K, Valíček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebnyk L, Sapronov O, **Sotsenko V**, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A,

Pandová I.: Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. **14**(16), 3275 (2022). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus*. (Внесок здобувача: обґрунтування результатів дослідження екотоксичності і структури композитів методом електронної мікроскопії).