

АНОТАЦІЯ

Сметанкін С.О. «Розробка багатофункціональних епоксидних нанокомпозитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів». – 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, 2020.

У дисертації вирішена науково-технічна задача, яка полягає у збільшенні ресурсу роботи технологічного устаткування за рахунок використання розроблених багатофункціональних епоксидних нанокомпозитів з поліпшеними діелектричними властивостями, а також у встановленні закономірностей взаємозв'язку фізико-механічних та теплофізичних властивостей зі структурою матеріалів, яку регулюють прогнозованим введенням у зв'язувач модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) та нанодисперсної сажі CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G за оптимального вмісту.

Актуальність даного напрямку досліджень зумовлена тим, що на сьогодні особливу увагу приділяють вивченню наноструктурних полімерних матеріалів, як найбільш перспективних багатофункціональних композитів. Причиною цьому слугує те, що при переході від мікро- до нанорозмірних часток композитні матеріали набувають нових характеристик, які не досяжні при використанні мікрочасток. Тому, введення нанодисперсних наповнювачів разом із модифікаторами дозволяє ефективно та спрямовано формувати функціональні полімерні композити з наперед заданими фізико-механічними, теплофізичними й діелектричними властивостями. Виходячи з цього, розроблення модифікованих епоксидних композитів шляхом введення нанодисперсного наповнювача обраної фізико-хімічної природи обумовлене актуальністю їх застосування. При цьому, використання таких матеріалів

передбачає збільшення ресурсу роботи деталей та механізмів засобів транспорту, що дозволяє знизити затрати на їх виготовлення та ремонт.

Мета дисертаційної роботи – встановити основні закономірності формування модифікованих і наповнених нанодисперсним технічним вуглецем (сажею) епоксидних багатофункціональних композитів з підвищеними експлуатаційними та діелектричними властивостями та видати рекомендації щодо створення на їх основі покриттів для захисту деталей транспортних засобів.

У вступі показано сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність вибору теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, наведено наукову новизну й практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі розглянуто та наведено необхідні експлуатаційні й технологічні характеристики, якими мають відзначатися полімерні зв'язувачі (матриця), що використовують при виготовленні захисних покриттів багатофункціонального призначення. Проведено аналіз існуючих полімерних матриць різної природи та складу. При цьому встановлено, що раціональним при формуванні багатофункціональних покриттів з поліпшеними діелектричними властивостями є використання реактопластичного зв'язувача на основі епоксидно-діанової смоли ЕД - 20 та твердника ПЕПА. Такий вибір компонентів для олігомерного зв'язувача обумовлений унікальними їх характеристиками, відносно незначною вартістю сировини і розвиненою базою в межах України. Проаналізовано основні напрямки підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів шляхом хімічної, фізичної та фізико-хімічної модифікації епоксидного зв'язувача, що дозволяє суттєво впливати на структуру композитів та змінювати їх властивості. Обґрунтовано вибір модифікатора та нанонаповнювача для формування композитних матеріалів з поліпшеними діелектричними властивостями.

У другому розділі описано характеристики компонентів зв'язувача, модифікатора та наповнювача. Наведені загальноприйняті методи

дослідження адгезійних, фізико-механічних (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування), реологічних (середня динамічна в'язкість, уявна енергія активації в'язкої течії, початок гелеутворення) та електрофізичних (електропровідність при змінному та постійному струмі, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат) властивостей композитів. Додатково наведено сучасні методики дослідження структури епоксидних композитів (оптична, електронна мікроскопія, ДТА і ТГА-аналіз).

Третій розділ присвячений питанням оптимізації вмісту модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) у епоксидному зв'язувачі для поліпшення його адгезійних та когезійних властивостей. За результатами адгезійних досліджень матеріалів встановлено, що при однаковому вмісті модифікатора ($q = 0,1$ мас.ч.) кращими властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівнянні з матрицею, отриманою механічним поєднанням інгредієнтів. Встановлено вплив модифікатора на адгезійні властивості зв'язувача до різних поверхонь металів. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 оптимальний вміст модифікатора становить $q = 1,50 \dots 1,75$ мас.ч. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 – $\sigma_a = 51,3 \dots 55,5$ МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 – $\sigma_a = 52,7 \dots 54,1$ МПа. Для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до сталевій основи марки Ст 3 необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор в кількості $q = 1,50$ мас.ч. При цьому формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна

міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 – $\sigma_a = 41,9$ МПа, адгезійна міцність при зсуві (основа – сталь марки Ст 3) – $\tau = 8,6$ МПа. Додатково встановлено, що при вмісті модифікатора в кількості $q = 1,5$ мас.ч. суттєво підвищуються фізико-механічні властивості композитів. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{зг} = 65$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,4$ ГПа, ударна в'язкість $-W = 11,4$ кДж/м². Методом ДТА та ТГА аналізу встановлено температурні діапазони, при яких відбуваються структурні перетворення, що безпосередньо впливають на теплофізичні властивості розроблених матеріалів.

У четвертому розділі розглянуто особливості впливу технічного вуглецю (нанодисперсної пігментної сажі) CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G з дисперсністю 24 ± 2 нм на реологічні, фізико-механічні, тепло- та діелектричні властивості розроблених композитів. Проаналізовано вплив механічного та гідродинамічного суміщення олігомеру ЕД - 20 з наповнювачем у вигляді нанодисперсної сажі на властивості створених матеріалів. Доведено, що оптимальний вміст часток наносажі ($q = 1$ мас.ч.) в епоксидному зв'язувачі приводить до значного підвищення ударної в'язкості, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження зразків. Максимальне значення навантаження в момент першої стадії руйнування становить $P' = 1,01$ кН, на другій – $P'' = 1,83$ кН. Показано, що час поширення тріщин як на першій, так і на другій стадії зменшується відносно матриці на $\Delta\tau' = 0,019$ і $\Delta\tau'' = 0,030$ мс відповідно. Паралельно для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації – $l' = 0,32$ й $l'' = 0,96$ мм, що в сукупності свідчить про збільшення міцності при ударі розроблених композитів.

На основі експериментальних досліджень теплофізичних властивостей вивчено поведінку сажонаповнених композитів в умовах теплового впливу. Встановлено, що добавка у вигляді нанодисперсної сажі в кількості

$q = 1 \dots 5$ мас.ч істотно збільшує теплостійкість щодо матриці від $T = 341$ К до $T = 348 \dots 350$ К.

Встановлено, що частота електричного поля та кількість наповнювача суттєво впливають на електрофізичні властивості досліджуваних систем. Доведено, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі електропровідність експоненційно зростає, при цьому спостерігається перколяційний перехід, а це свідчить про утворення частками наповнювача електропровідної сітки у матриці. При цьому поріг перколяції становить $\varphi_c = 6,9$ мас.ч. Вивчено особливості діелектричної проникності матеріалів. Показано, що діелектрична проникність композитів майже не змінюється у частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц, що пов'язано зі структурними особливостями часток, які забезпечують існування мінімального градієнту діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем.

У п'ятому розділі за допомогою математичного планування експерименту оптимізовано склад модифікованих сажонаповнених композитних матеріалів. Наведено результати дослідження фізико-механічних та електрофізичних властивостей отриманих композитів. Це дозволило розробити п'ять варіантів захисних покриттів для їх практичного впровадження. З урахуванням їх експлуатаційних характеристик здійснено практичне впровадження розроблених матеріалів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів.

Нові композити і технологію їх формування впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського суднобудівного судноремонтного заводу, що забезпечило підвищення корозійної і гідроабразивної стійкості деталей технологічного устаткування у 1,9...2,4 разів та зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок деталей у 1,3...1,6 разів.

Ключові слова: багатофункціональне захисне покриття, модифікована матриця, модифікатор, нанодисперсна сажа, адгезія, фізико-механічні, реологічні, діелектричні властивості, технологія.

ABSTRACT

Smetankin S. O. «The development of multifunctional epoxy nanocomposites with improved dielectric properties for improvement of the transportation vehicles' performance». – Qualifying scientific work as manuscript.

The dissertation for the degree of Ph. Dissertation on a speciality 132 – materials science. – Kherson State Maritime Academy, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2020.

The dissertation solves the scientific and technical problem, which consist in increasing of the technological equipment's durability through usage of developed multifunctional epoxy nanocomposites with improved dielectric properties, as well as in establishing patterns of physical mechanical and thermophysical properties' relationship with the structure of materials, which is regulated by the predicted adding into the binder of the modifier 4,4-sulfonylbis (4,1-phenylene) bis (N, N-diethyldithiocarbamate) and nanodispersed soot CARBON BLACK PowCarbon's 2419G brand at the optimal content.

The relevance of current researched area is derived to the fact that nowadays special attention is paid to the research of nanostructured polymeric materials as the most prospective multifunctional composites. The reason regarding mentioned relevance consists in the following: during transition from micro to nanosized particles, composite materials acquire new characteristics that are not achievable when usage of microparticles. Therefore, the introduction of nanodisperse fillers together with modifiers allows efficient and targeted formation of functional polymer composites with predetermined physical-mechanical, thermophysical and dielectric properties. Based on this, the development of modified epoxy composites by introduction of a nanodisperse filler with the selected physical chemical nature is derived to the relevance of their usage. In such case, the usage of these materials

involves increasing the service life of the vehicles' parts and mechanisms, which reduces the cost of their manufacture and repair.

The purpose of the dissertation is an establishment of the main regularities for formation of modified and filled with nanodispersed carbon black (soot) epoxy multifunctional composites with high operational and dielectric properties and to issue recommendations for creating coatings based on them for protection of the transportation vehicle's parts.

The introduction shows the current state of the problem, substantiates the relevance of the dissertation's topic's choice, formulates the purpose and objectives of research, presents the scientific novelty and practical significance of the results.

The first section discusses and presents the necessary operational and technological characteristics, which should be differed by polymer binders (matrix), which, therefore, are used in the manufacture of protective coatings for multifunctional purposes. The analysis of existing polymer matrixes with different nature and composition is carried out. It was found that it is rational to use the reactoplastic binder, based on epoxy-diane resin ED-20 and PEPA hardener for the formation of multifunctional coatings with improved dielectric properties. That choice of components for the oligomeric binder is derived by their unique characteristics, relatively low cost of raw materials and a developed base within Ukraine. It was performed the main directions' analyzing of the materials performance's improvement by chemical, physical and physical chemical modification of the epoxy binder, which allows to make the significant influence on the structure of composites and alter their properties. The choice of modifier and nanofiller for the formation of composite materials with improved dielectric properties is substantiated.

The second section describes the components' characteristics of the binder, modifier, and filler. The following generally accepted methods of the composites' properties research are accompanied: the research of adhesive, physical mechanical (destructive stresses at bending, modulus of elasticity at bending, shock viscosity,

residual stresses), thermal physical (thermal coefficient of linear expansion, heat resistance, glass transition temperature), rheological (average dynamic viscosity, activation energy of viscous flow, the beginning of jelling) and electrophysical (electrical conductivity at alternating and direct current, dielectric constant, the loss tangent of a dielectric). In addition, modern methods of the epoxy composites' structure's studying (optical, electron microscopy, DTA and TGA analysis) are presented.

The third section is dedicated for optimizing the content of the modifier 4,4-sulfonylbis(4,1 - phenylene)bis(N,N-diethyldithiocarbamate) in the epoxy binder to improve its adhesion and cohesion properties. In accordance with the results of the materials 'adhesion research, it was found that with the same content of modifier ($q = 0,1$ wt.%) the best properties has the matrix, formed by hydrodynamic combination of components by ultrasonic treatment, as compared with the matrix obtained by mechanical combination of ingredients. The effect of the modifier on the binder's adhesive properties to different metal surfaces has been established. It was proved that for the formation of a matrix with improved adhesion properties to the base of aluminum alloys brand D16 and brand AMg5, the optimal content of the modifier is $q = 1,50...1,75$ wt.%. The developed material is excreted by the following properties: adhesive strength at shear of a matrix from a basis from an aluminum alloy of the D16 brand is $\sigma_a = 51,3...55,5$ MPa, adhesive strength at shear of a matrix from a basis from an aluminum alloy of the AMg5 brand - $\sigma_a = 52,7...54,1$ MPa. For the formation of a matrix with improved adhesion properties to the steel base grade St3 it is necessary to add into the epoxy oligomer ED-20 (100 wt.h.) the modifier in the amount of $q = 1,50$ wt.%. In this case, the material is formed with the following properties: adhesive strength at the shear of the matrix from the base of steel grade St3 - $\sigma_a = 41,9$ MPa, adhesive strength at shear (base - steel grade St3) - $\tau = 8,6$ MPa. Additionally, it was found that when the content of the modifier in the amount is $q = 1,5$ wt.h. significantly increases the physical and mechanical properties of composites. In this case, a material with the following properties is formed: destructive bending stresses $\sigma_{bn} = 65$ MPa,

modulus of elasticity – $E = 3,4$ GPa, impact toughness – $W = 11,4$ kJ/m². The temperature ranges at which structural transformations occur that directly affect the thermophysical properties of the developed materials are established by the method of DTA and TGA analysis.

The fourth section considers the features of the soot (nanodispersed pigment carbon black) CARBON BLACK brand PowCarbon 2419G with a dispersion of 24 ± 2 nm influence on the rheological, physical mechanical, thermal and dielectric properties of the developed composites. The influence of mechanical and hydrodynamic combination of oligomer ED-20 with filler in the form of nanodispersed carbon black on the properties of the created materials is analyzed. It was proved that the optimal content of nanosoot particles ($q = 1$ wt.%) in the epoxy binder leads to a significant increase in impact strength, both in the first and in the second stage of the samples' impact load. The maximum value of the load at the time of the first stage of failure is $P' = 1,01$ kN, the second – $P'' = 1,83$ kN. It is shown, that the crack propagation time in both the first and the second stage decreases relatively to the matrix by $\Delta\tau' = 0,019$ and $\Delta\tau'' = 0,030$ ms, respectively. In parallel, the maximum values of critical deformation are set for such materials – $l' = 0,32$ and $l'' = 0,96$ mm, which together indicates an increasing of the impact strength for the developed composites.

Basing on the experimental researches of thermophysical properties, the behavior of soot-filled composites in the conditions of thermal influence was studied. It was established that the additive in the form of nanodispersed carbon black in the amount of $q = 1...5$ wt.% significantly increases the heat resistance to the matrix from $T = 341$ K to $T = 348...350$ K.

It was established that the frequency of the electric field and the amount of filler significantly affect the electrophysical properties of the studied systems. It is proved that with increasing filler's content in the system, the electrical conductivity increases exponentially, and a percolation transition is observed, which indicates the formation of electrically conductive mesh particles in the matrix. In this case, the percolation threshold is $\varphi_c = 6,9$ wt.%. The peculiarities of

dielectric constant of materials were researched. It was shown that the dielectric constant of composites does not change in the frequency range 102-105 Hz, which is due to the structural features of the particles, which ensure the existence of a minimum gradient of dielectric constant between the matrix and the filler.

In the fifth section, the composition of modified soot-filled composite materials is optimized by usage of the experiments' mathematical. The research's results of physical mechanical and electrophysical properties of the received composites are given. This allowed to develop the five variants of protective coatings for their practical implementation. With account of their operational characteristics, the practical implementation of the developed materials to increase the service life of vehicles was carried out.

New composites and technology of their formation were introduced on the ship «Triumph IV» of the shipowner company «Avrey Commerce Ltd» (Seychelles) during its repair LLC «Sigran» on the territory of Kherson shipbuilding shipyard, which increased corrosion and hydroabrasive resistance of technological equipment in 1,9...2,4 times and reducing the frequency of restoration of defective parts by 1,3...1,6 times.

Key words: multifunctional protective coating, modified matrix, modifier, nanodispersed carbon soot, adhesion, physico-mechanical, rheological, dielectric properties, technology.