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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СТРЕЛЬЧЕНКО ВЛАДИСЛАВ ЮРІЙОВИЧ

УДК 667.64:678.026

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА АНТИКАВІТАЦІЙНИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ РЕСУРСУ РОБОТИ ЗАСОБІВ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ

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.Ю. Стрельченко

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

Херсон – 2026

АНОТАЦІЯ

Стрельченко В.Ю. «Розробка антикавітаційних зносостійких полімерних композитів для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – матеріалознавство. Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2026.

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну проблему ерозійно-кавітаційного руйнування й збільшення довговічності морських транспортних засобів шляхом створення гібридних епоксидних композитів з підвищеною стійкістю до кавітації, повзучості та гідроабразивного зношування. Вирішення проблеми полягає у встановленні закономірностей впливу нано- і мікронаповнювачів на формування міжфазової структури пластифікованої матриці, що забезпечило створення гібридних композитів з багаторівневою структурою (армування тканинами «базальт-вуглець-базальт» та модифікація пластифікованої матриці нанотрубками). Внаслідок цього суттєво збільшується термін експлуатації обладнання і підвищується ефективність ресурсозбереження водного транспорту.

Сучасні вимоги до експлуатації засобів водного транспорту передбачають збільшення довговічності й надійності захисних покриттів. Це обумовлює необхідність розробки нових композитних матеріалів (КМ), які поєднують високу зносо- і антикавітаційну стійкість, незначну втомну повзучість та покращені механічні характеристики. Особливу актуальність набувають КМ на основі пластифікованих епоксидних матриць, які модифіковані нано- й мікророзмірними дисперсними порошками. У цьому контексті також велике значення має застосування армованих вуглецевими та базальтовими тканинами КМ, які характеризуються незначними деформаціями при повзучості за умов тривалого навантаження. Застосування у епоксипластиках вуглецевих тканин забезпечує підвищену питому міцність та жорсткість, що зменшує повзучість

КМ як на повітрі, так і у агресивних середовищах. Базальтові тканини у КМ формують стійку до хімічних впливів арматурну сітку, водночас забезпечуючи релаксацію напруг у КМ. При цьому зауважимо, що, порівняно зі зменшенням повзучості КМ, застосування даних тканин приводить до підвищення показників гідроабразивної зносостійкості матеріалів. Також армовані КМ відзначаються підвищеною стійкістю до імпульсного гідроударного навантаження, що особливо важливо для роботи механізмів в умовах кавітації. Це зумовлено тим, що усі типи тканин утворюють з епоксидною матрицею міцні адгезійні зв'язки без утворення пор на межі фаз. Водночас слід констатувати перспективність комбінованого армування вуглецевими та базальтовими тканинами епоксидних КМ з метою забезпечення синергетичного ефекту у вигляді одночасного підвищення опору повзучості, гідроабразивного зносу та кавітації.

Мета роботи – збільшити довговічність морських транспортних засобів за рахунок застосування гібридних багатошарових епоксидних армованих композитів з оптимізованим складом та структурою, що забезпечує підвищену стійкість до кавітації, повзучості і гідроабразивного зношування гребних гвинтів та інших критичних вузлів засобів водного транспорту.

Перспективні завдання для дисертаційного дослідження:

1. Оптимізувати вміст пластифікатора у епоксидному компаунді для поліпшення реологічних властивостей і досягнення балансу між пластичністю, ударною в'язкістю зі збереженням механічних властивостей матеріалів.

2. Розробити новий композиційний зв'язувач з поліпшеними адгезійно-когезійними властивостями і теплостійкістю на основі пластифікованої епоксидної смоли, наповненої нано- і мікродобавками.

3. На основі статистичного аналізу попередніх результатів дослідження властивостей композитів у комплексі з використанням алгоритмів машинного навчання розробити метод прогнозування показників властивостей реактопластів для покриттів деталей водного транспорту.

4. Дослідити механічні властивості епоксикомпозитів на основі пластифікованої епоксидної смоли і незалежно скляних, вуглецевих і базальтових тканин, оптимізувати кількість шарів тканин у композитах та провести порівняльний аналіз впливу фізичної природи волокон на когезійну міцність пластиків.

5. Дослідити механічні властивості, повзучість і гідроабразивну зносостійкість гібридних армованих композитів (поєднання різних типів тканин) для створення легких і міцних конструкцій з підвищеною стійкістю до кавітаційних гідроударів.

6. На основі результатів дослідження обґрунтувати послідовність укладання тканин при формуванні гібридних епоксикомпозитів за критеріями повзучості і гіроабразивної зносостійкості. Оптимізувати склад та структуру багатошарових композитів для захисту гребних гвинтів та інших критичних вузлів від кавітаційної ерозії.

7. Розробити технологію формування антикавітаційних і стійких до гідроабразивного зносу покриттів з використанням вакуумного інфузійного просочення для підвищення їх ефективності. Впровадити інноваційну технологію для виробництва й ремонту великогабаритних суднових конструкцій із розроблених композитів.

Об’єкт дослідження – процеси та явища, що супроводжують формування багатошарових гібридних КМ шляхом поєднання пластифікованої епоксидної матриці, армуючих тканин (базальтових, вуглецевих) і модифікуючих добавок (нанотрубок, оксиду хрому).

Предмет дослідження – закономірності впливу структури та складу гібридних композитів на їх механічні властивості, опір повзучості та зносостійкість і взаємозв’язок технологічних параметрів (способу армування, виду пластифікатора й модифікатора) з експлуатаційними характеристиками матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено науково-обґрунтований спосіб формування гібридних композитів для морського транспорту, який відрізняється від відомих комплексним підходом до поєднання багатошарового армування (базальт-вуглець-базальт) з наномодифікацією пластифікованої матриці, що забезпечує синергетичний ефект підвищення опору повзучості, зносостійкості і кавітації.

2. Встановлено закономірності впливу дисперсних порошків на механізм структуроутворення в епоксидних композитах, який виявляється у формуванні тривимірної арматурної сітки, що підвищує модуль пружності та знижує швидкість повзучості порівняно з відомими аналогами. Механізм впливу наповнювачів на реологічні і механічні властивості епоксидних композитів ґрунтується на двох ключових моделях, що пояснюють різну поведінку нано- та мікрочасток. Для композицій з нанонаповнювачами (нанотрубки, наносажа) домінуючим є механізм утворення та руйнування просторових флокул (модель Bueche-Mewis). Він полягає у попередженні (застосування УЗО) спонтанної агрегації часток за рахунок їх високої питомої поверхні та сил Ван-дер-Ваальса, що приводить до утворення рівномірно розподіленої тривимірної сітки наповнювача у полімері. Для композицій з мікронаповнювачами (Cr_2O_3, SiC) ключовою є модель концентрованих суспензій (Hoffman model), в якій основним чинником є гідродинамічні взаємодії між частками. Покращення властивостей обумовлене насамперед збільшенням об’ємного вмісту твердої фази та зменшенням відстані між частками, що обмежує рух полімерних ланцюгів.

3. Вперше з використанням алгоритмів ML-моделювання розроблено математичні моделі, які на основі поєднання механічних властивостей і теплостійкості за різних концентрацій наповнювача у матеріалах дозволяють прогнозувати окрему незалежну властивість (у абсолютних показниках) без проведення експерименту; розроблено схему визначення вагових коефіцієнтів для кожної властивості, а також досягнуто високий консенсус між різними методами машинного навчання серед ML-моделей щодо важливості кожної

властивості і доведено відсутність прямих лінійних кореляцій між ними, що свідчить про складну, багатофакторну природу досліджуваного явища.

4. Вперше виявлено ефект синергетики між багатошаровим армуванням тканинами різної природи при застосуванні пластифікованої й наномодифікованої епоксидної матриці, який полягає в оптимальному перерозподілі напружень між шарами й запобіганні розшаруванню композиту, а також обґрунтовано механізм підвищення зносостійкості, який полягає у створенні нанотрубками міцного каркасу, що зміцнює поверхневий шар композиту на основі базальтової тканини й епоксидної матриці, зменшує глибину проникнення абразивних часток та підвищує міцність на зсув і зріз.

Практичне значення роботи – розроблено нове антикавітаційне зносостійке епоксидне композитне покриття на основі пластифікованого аліфатичною смолою епоксидного зв’язувача, наповненого нано- і мікродобавками та армованого базальтовою й вуглецевою тканинами, а також технологію його формування (включно з температурно-часовими режимами), яке впроваджено на судні R/V «MED SURVEYOR». Впровадження захисного покриття дозволило підвищити ударну в’язкість покриттів у 4,6…4,8 разів, а їх зносостійкість – у 1,5...1,7 разів.

Ключові слова: експлуатація, транспорт, міцність, кавітація, покриття, композит, діагностика, ремонт, прогнозування, полімер, оптимізація, структура, нано- мікро-наповнювачі.

ABSTRACT

Strelchenko V. Yu. "Development of Anti-Cavitation Wear-Resistant Polymer Composites to Increase the Service Life of Water Transport Vehicles" – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

The dissertation is submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Specialty 132 – Materials Science. The dissertation was carried out at Kherson State Maritime Academy, Kherson, and submitted for defense to Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2026.

The dissertation solves an important scientific and technical problem of erosion–cavitation damage and increasing the durability of marine transport vehicles by developing hybrid epoxy composites with enhanced resistance to cavitation, creep, and hydroabrasive wear. The solution to this problem is based on establishing the regularities of the influence of nano- and micro-fillers on the formation of the interfacial structure of a plasticized matrix, which enabled the creation of hybrid composites with a multilevel structure (reinforcement with "basalt–carbon–basalt" fabrics and modification of the plasticized matrix with nanotubes). As a result, the service life of equipment is significantly increased and the efficiency of resource saving in water transport is improved.

Modern operational requirements for water transport vehicles necessitate increased durability and reliability of protective coatings. This determines the need to develop new composite materials that combine high wear resistance and anti-cavitation performance, low fatigue creep, and improved mechanical properties. Composite materials based on plasticized epoxy matrices modified with nano- and micro-sized dispersed fillers are of particular relevance. Considerable importance is also attached to the use of composites reinforced with carbon and basalt fabrics, which are characterized by low creep deformation under prolonged loading conditions.

The use of carbon fabrics in epoxy plastics provides increased specific strength and stiffness, reducing creep of composites both in air and in aggressive environments. Basalt fabrics form a chemically resistant reinforcing framework in composites while simultaneously providing stress relaxation. Compared to creep reduction, the application of these fabrics also leads to improved hydroabrasive wear resistance. Reinforced composites exhibit increased resistance to impulsive hydrodynamic impact loads, which is especially important for the operation of mechanisms under cavitation conditions. This is due to the formation of strong adhesive bonds between all types of fabrics and the epoxy matrix without pore formation at the phase boundary. At the same time, the prospects of combined reinforcement with carbon and basalt fabrics to achieve a synergistic effect in

improving creep resistance, hydroabrasive wear resistance, and cavitation resistance are substantiated.

The aim of the work is to increase the durability of marine transport vehicles through the use of hybrid multilayer epoxy-reinforced composites with optimized composition and structure that provide enhanced resistance to cavitation, creep, and hydroabrasive wear of propellers and other critical components of water transport vehicles.

Objectives of the dissertation research include:

– optimization of plasticizer content in the epoxy compound to improve rheological properties and achieve a balance between plasticity, impact toughness, and mechanical performance;

– development of a new composite binder with improved adhesion–cohesion properties and heat resistance based on a plasticized epoxy resin filled with nano- and micro-additives;

– development of a method for predicting the properties of thermosetting plastics for water transport coatings using statistical analysis and machine learning algorithms;

– investigation of mechanical properties of epoxy composites based on plasticized epoxy resin reinforced with glass, carbon, and basalt fabrics, optimization of the number of fabric layers, and comparative analysis of fiber nature on cohesive strength;

– investigation of mechanical properties, creep, and hydroabrasive wear resistance of hybrid reinforced composites combining different types of fabrics;

– justification of fabric stacking sequences in hybrid epoxy composites according to creep and hydroabrasive wear resistance criteria and optimization of multilayer composite structures for cavitation erosion protection;

– development and implementation of vacuum infusion technology for forming anti-cavitation and hydroabrasive wear-resistant coatings for large-scale ship structures.

The object of the study is the processes accompanying the formation of multilayer hybrid composite materials through the combination of a plasticized epoxy matrix, reinforcing fabrics (basalt and carbon), and modifying additives (nanotubes and chromium oxide).

The subject of the study is the regularities of the influence of structure and composition of hybrid composites on their mechanical properties, creep resistance, and wear resistance, as well as the relationship between technological parameters and operational characteristics.

Scientific novelty of the obtained results:

1. For the first time, a scientifically substantiated method for forming hybrid composites for marine transport has been developed, which combines multilayer reinforcement (basalt–carbon–basalt) with nanomodification of a plasticized matrix, providing a synergistic increase in creep resistance, wear resistance, and cavitation resistance.

2. The regularities of the influence of dispersed powders on the mechanism of structure formation in epoxy composites have been established, which is manifested in the formation of a three-dimensional reinforcing mesh, which increases the modulus of elasticity and reduces the creep rate compared to known analogues. The mechanism of the influence of fillers on the rheological and mechanical properties of epoxy composites is based on two key models that explain the different behavior of nano- and microparticles. For compositions with nanofillers (nanotubes, nanosoot), the dominant mechanism is the formation and destruction of spatial flocs (Bueche-Mewis model). It consists in preventing (using ultrasound) spontaneous aggregation of particles due to their high specific surface area and Van der Waals forces, which leads to the formation of a uniformly distributed three-dimensional mesh of the filler in the polymer. For compositions with microfillers (Cr_2O_3, SiC), the key is the model of concentrated suspensions (Hoffman model), in which the main factor is hydrodynamic interactions between particles. The improvement of properties is primarily due to an increase in the volume content of the solid phase and a decrease in the distance between particles, which limits the movement of polymer chains.

3. For the first time, mathematical models have been developed using ML modeling algorithms, which, based on a combination of mechanical properties and heat resistance at different filler concentrations in materials, allow predicting a separate independent property (in absolute terms) without conducting an experiment; a scheme for determining weighting factors for each property has been developed, and a high consensus has been achieved between different machine learning methods among ML models regarding the importance of each property and the absence of direct linear correlations between them has been proven, which indicates the complex, multifactorial nature of the phenomenon under study.

4. For the first time, the effect of synergy between multilayer reinforcement with fabrics of different nature when using a plasticized and nanomodified epoxy matrix was discovered, which consists in the optimal redistribution of stresses between the layers and prevention of delamination of the composite, and the mechanism of increasing wear resistance was substantiated, which consists in creating a strong framework with nanotubes that strengthens the surface layer of the composite based on basalt fabric and epoxy matrix, reduces the penetration depth of abrasive particles, and increases shear and shear strength.

The practical significance of the work is that a new anti-cavitation wear-resistant epoxy composite coating has been developed based on an aliphatic resin-plasticized epoxy binder filled with nano- and microadditives and reinforced with basalt and carbon fabrics, as well as the technology for its formation (including temperature and time regimes), which was implemented on the R/V "MED SURVEYOR". The introduction of the protective coating allowed to increase the impact strength of the coatings by 4.6-4.8 times, and their wear resistance by 1.5-1.7 times.

Keywords: operation, transport, strength, cavitation, coating, composite, diagnostics, repair, forecasting, polymer, optimization, structure, nano-micro-fillers.

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus:

1. Buketov A.V., Dyadyura K., Strelchenko V.Yu., Shulga Yu.M., Kulinich S.O., Hrebenyk L., Kindrachuk M.V. Sustainable Transport Reliability: Exploring the Creep of Eco-Friendly Polymer Nanocomposites. Journal of nano- and electronic physics. 2023. 15 (4). 04004 (7pp). DOI: 10.21272/jnep.15(4).04004 (внесок здобувача: обґрунтування перебігу релаксаційних процесів у композитах).

2. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Strelchenko V.Yu., Sotsenko V.V. Improving the thermophysical properties of polymer composites. Funct. Mater. 2024. 31 (4): 546-556. DOI: https://doi.org/10.15407/fm31.04.546 (внесок здобувача: обґрунтування динаміки теплофізичних властивостей матеріалів залежно від вмісту мікродисперсного наповнювача).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Букетов Андрій, Стрельченко Владислав. Вплив мікродобавок на механічні властивості полімерних композитів для засобів водного транспорту // Проблеми тертя та зношування. № 3 (108). 2025. P. 4-15. DOI: https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(108).20443 https://jrnl.nau.edu.ua/index.php/PTZ/article/view/20443 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування впливу мікродобавок на адгезійно-когезійні властивості епоксикомпозитів).

2. Buketov Andrii, Strelchenko Vladyslav. Study of dynamic viscosity of epoxy compositions using nano- and micro-fillers. Наукові нотатки. № 83. 2025. С. 18-23. DOI: https://doi.org/10.36910/775.24153966.2025.83.3 https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/en/article/view/1954 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування впливу нано- і мікродобавок на реологічні властивості епоксидних композицій).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Акімов О.В. , Алексенко В.Л., Палагній В.І. Відновлення деталей водного транспорту модифікованими

захисними полімерними покриттями // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Дніпровські читання-2022», 8 грудня 2022 р. – Київ: вид-во Київського інституту водного транспорту імені гетьмана Петра Конашевича-Сагайдачного Державного університету інфраструктури та технологій. 2022. С. 14-16. (внесок здобувача: оптимізація складових покриття за критеріями когезійних властивостей).

2. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Епоксидний адгезив для підвищення надійності засобів водного транспорту // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2023 (Херсон: ХДМА, 24-25 травня 2023р.). – С. 298-299. (внесок здобувача: досліджено адгезійні властивості епоксидного покриття).

3. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю. Відновлення деталей морського транспорту новітніми епоксипластами // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2024 (Херсон: ХДМА, 29-31 травня 2024 року). – С. 292-293. (внесок здобувача: обгрунтовано перспективність застосування активних мікродобавок для епоксипластів з підвищеною ударною міцністю).

4. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Юренін К.Ю. Дослідження впливу активного мікронаповнювача на механічні властивості епоксипластів для засобів морського транспорту // Матеріали IV Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2024 (Херсон: ХДМА, 28-29 листопада 2024р.). – С. 171-172. (внесок здобувача: досліджено руйнівні напруження і модуль пружності композитів та обґрунтовано механізм впливу добавок на когезійну міцність матеріалів).

5. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Житник Д.В. Ресурсозберігаючі технології і захисне покриття для засобів водного транспорту // Матеріали 25-го Міжнародного науково-технічного семінару «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті»,

25-26 березня 2025р. – Київ: АТМ України; Житомир: ПП «Рута». 2025. – С. 10-12. (внесок здобувача: обґрунтовано технологічні режими формування епоксипластів для водного транспорту).

6. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Палагній В.І. Дослідження повзучості «гібридних» епоксипластів для морського транспорту // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 28-29 травня 2025). Тернопіль: ТНТУ, 2025. – С. 4. (внесок здобувача: досліджено динаміку когезійної міцності епоксикомпозитів під дією навантажень).

7. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю., Голотенко О.С. Механічні властивості пластифікованих епоксикомпозитів з добавками // Матеріали IX міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2025» (Херсон, Хмельницький: ХНТУ, 17-19 вересня 2025 р.) – С. 225. (внесок здобувача: досліджено динаміку когезійної міцності епоксикомпозитів залежно від вмісту мікродобавок).

8. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю., Голотенко С.М. Фізико-механічні властивості пластифікованої епоксидної матриці для захисту засобів транспорту // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2025 (Херсон: ХДМА, 03-04 грудня 2025 року). – С. 221. (внесок здобувача: досліджено властивості пластифікованої епоксидної матриці для захисту засобів водного транспорту).

ЗМІСТ

ВСТУП…….... 17

РОЗДІЛ 1. Полімерні композити для водного транспорту……. 25

1.1. Полімерні композити: структура, властивості……... 27

1.2. Вплив пластифікаторів і наповнювачів на властивості полімерних композитів…….. 39

1.3. Антикавітаційні матеріали і захисні полімерні покриття на сучасних суднах……. 50

1.4. Висновки та постановка завдань дослідження …….…… 58

РОЗДІЛ 2. Обґрунтування вибору матеріалів і методи дослідження... 62

2.1. Матеріали для дослідження…… 62

2.2. Технологія та режими формування полімерних композитів….. 77

2.3. Ультразвукова обробка епоксидних композицій..……..... 78

2.4. Методи дослідження……. 81

2.4.1. Реологічні властивості композицій…….. 81

2.4.2. Адгезійна міцність і залишкові напруження…….. 84

2.4.3. Фізико-механічні властивості.……. 85

2.4.4. Дослідження теплостійкості композитів……. 87

2.4.5. Аналіз структури зразків…….. 87

2.5. Дослідження повзучості армованих композитів……... 88

2.6. Дослідження гідроабразивної стійкості матеріалів…….. 89

2.7. Застосування вакуумної інфузії при виготовлення епоксидних армованих пластиків…….. 90

РОЗДІЛ 3. Дослідження реологічних, механічних і теплофізичних властивостей ізотропних епоксикомпозитів з нано- і мікродисперсними добавками…….. 95

3.1. Дослідження динамічної в’язкості епоксидних композицій з нано- і мікродобавками……. 97

3.2. Вплив аліфатичної смоли на властивості епоксидної матриці… 110

3.3. Дослідження механічних властивостей і теплостійкості

пластифікованих епоксикомпозитів з нано- і мікродобавками……. 121

3.4. Застосування гібридних ML-моделей машинного навчання та статистики для прогнозування властивостей епоксидних композитів……. 131

3.5. Машинне навчання для прогнозування властивостей епоксидних композитів на основі механіко-теплових дескрипторів…… 156

3.6. Висновки…… 176

РОЗДІЛ 4. Експлуатаційні характеристики і технологія формування армованих епоксидних композитів на основі пластифікованої матриці……... 184

4.1. Фізико-механічні властивості армованих епоксидних композитів…….. 185

4.2. Дослідження повзучості і гідроабразивної стійкості гібридних композитів…….. 201

4.3. Склад і технологія формування антикавітаційного зносостійкого епоксидного композиту…….. 208

4.4. Висновки…… 214

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ……... 217

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……. 223

ДОДАТКИ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ – композитний матеріал

ПК – полімерний композит

ЕП – епоксидний пластик

УЗО – ультразвукова обробка

НТ – нанотрубки

ДЕГ-1 – диетиленгліколь

АЗЕК – антикавітаційний зносостійкий епоксидний композит

НВ – твердість

ВСТУП

Актуальність роботи. Сучасні вимоги до експлуатації транспортних засобів, особливо у сфері водного транспорту, визначають не лише умови формування, включаючи спрощену технологію отримання і нанесення, але й передбачають збільшення довговічності й надійності захисних покриттів. Сучасні зносостійкі й антикавітаційні матеріали не відповідають сучасним вимогам замовників з точки зору недостатньої ефективності за умов тривалої експлуатації в агресивних середовищах. Це зумовлює необхідність розробки нових композитних матеріалів (КМ), які б поєднували високу зносо-, корозійну і антикавітаційну стійкість, незначну втомну повзучість та покращені механічні властивості. Особливу актуальність набувають КМ на основі пластифікованих епоксидних матриць, які модифіковані нано- й мікродисперсними порошками. Такі КМ можуть забезпечити не лише ефективний захист від гідроабразивного зносу й корозії, але й підвищену кавітаційну стійкість та механічну міцність при дії агресивних середовищ, у тому числі й морської води.

У цьому контексті велике значення має застосування армованих скляними, вуглецевими чи базальтовими тканинами КМ, які характеризуються незначними деформаціями при повзучості за умов тривалого навантаження. Застосування у епоксипластиках вуглецевих тканин забезпечує підвищену питому міцність та жорсткість, що зменшує повзучість КМ як на повітрі, так і у агресивних середовищах. Базальтові тканини у КМ формують стійку до хімічних впливів арматурну сітку, водночас забезпечуючи релаксацію напруг у КМ. Крім того, скляні тканини створюють каркас, який перешкоджає розвитку мікро- та макротріщин, попереджуючи втому КМ під дією навантажень.

При цьому зауважимо, що, порівняно зі зменшенням повзучості КМ, застосування даних тканин приводить до підвищення показників гідроабразивної зносостійкості матеріалів. Також армовані КМ відзначаються підвищеною стійкістю до імпульсного гідроударного навантаження, що особливо важливо для роботи механізмів в умовах кавітації. Це зумовлено тим, що усі три типи тканин утворюють з епоксидною матрицею міцні адгезійні

зв’язки без утворення пор на межі поділу фаз. Водночас слід констатувати про перспективність комбінованого армування вуглецевими, скляними та базальтовими тканинами епоксидних КМ з метою забезпечення синергетичного ефекту у вигляді одночасного підвищення опору повзучості, гідроабразивному зносу та кавітації. Оптимальну комплектацію армування слід підбирати, враховуючи умови експлуатації транспортних засобів. Зокрема, в умовах впливу гідроабразивного морського середовища, де виникають кавітаційні ефекти, слід застосовувати багатошарові композити. Кожен шар повинен виконувати функції посилення властивостей матеріалу із врахуванням природи тканин, що сповільнятиме як поверхневе, так і глибинне руйнування матеріалу при експлуатації. Отже, застосування армуючих тканин у КМ дозволить створити епоксидні композити з прогнозованими експлуатаційними характеристиками для роботи в екстремальних умовах. Актуальність даних досліджень в першу чергу зумовлено критичною необхідністю оптимізації багатошарових структур армування з метою досягнення максимального синергетичного ефекту щодо покращення властивостей КМ у комплексі шляхом комбінованого застосування різного типу тканин.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Здобувачем проведено дослідження в межах виконання держбюджетної прикладної роботи «Розробка зносостійких модифікованих епоксипластів для ремонту і підвищення надійності морського транспорту та техніки військового призначення» (№ д/р 0123U102016), яку виконано у Херсонській державній морській академії (2023…2025р.р.) (Наказ МОН України № 232 від 03.03.2023р.).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – збільшити довговічність морських транспортних засобів за рахунок застосування гібридних багатошарових епоксидних армованих композитів з оптимізованим складом та структурою, що забезпечує підвищену стійкість до кавітації, повзучості і гідроабразивного зношування гребних гвинтів та інших критичних вузлів засобів водного транспорту.

Перспективні завдання для дисертаційного дослідження:

4. Оптимізувати вміст пластифікатора у епоксидному компаунді для поліпшення реологічних властивостей і досягнення балансу між пластичністю, ударною в’язкістю зі збереженням механічних властивостей матеріалів.

5. Розробити новий композиційний зв’язувач з поліпшеними адгезійно-когезійними властивостями і теплостійкістю на основі пластифікованої епоксидної смоли, наповненої нано- і мікродобавками.

6. На основі статистичного аналізу попередніх результатів дослідження властивостей композитів у комплексі з використанням алгоритмів машинного навчання розробити метод прогнозування показників властивостей реактопластів для покриттів деталей водного транспорту.

4. Дослідити механічні властивості епоксикомпозитів на основі пластифікованої епоксидної смоли і незалежно скляних, вуглецевих і базальтових тканин, оптимізувати кількість шарів тканин у композитах та провести порівняльний аналіз впливу фізичної природи волокон на когезійну міцність пластиків.

5. Дослідити механічні властивості, повзучість і гідроабразивну зносостійкість гібридних армованих композитів (поєднання різних типів тканин) для створення легких і міцних конструкцій з підвищеною стійкістю до кавітаційних гідроударів.

6. На основі результатів дослідження обґрунтувати послідовність укладання тканин при формуванні гібридних епоксикомпозитів за критеріями повзучості і гіроабразивної зносостійкості. Оптимізувати склад та структуру багатошарових композитів для захисту гребних гвинтів та інших критичних вузлів від кавітаційної ерозії.

7. Розробити технологію формування антикавітаційних і стійких до гідроабразивного зносу покриттів з використанням вакуумного інфузійного просочення для підвищення їх ефективності. Впровадити інноваційну технологію для виробництва й ремонту великогабаритних суднових конструкцій із розроблених композитів.

Об’єкт дослідження – процеси та явища, що супроводжують формування багатошарових гібридних КМ шляхом поєднання пластифікованої епоксидної матриці, армуючих тканин (базальтових, вуглецевих) і модифікуючих добавок (нанотрубок, оксиду хрому).

Предмет дослідження – закономірності впливу структури та складу гібридних композитів на їх механічні властивості, опір повзучості та зносостійкість і взаємозв’язок технологічних параметрів (способу армування, виду пластифікатора й модифікатора) з експлуатаційними характеристиками матеріалів.

Методи дослідження. У роботі використано відомі стандартизовані методи випробувань. Зокрема, механічні випробування на розтяг і згин (згідно з ASTM D3039 та D790–03) (аналізували модуль пружності, руйнівні напруження та деформаційні характеристики композитів). Ударну в’язкість досліджували при ударі за методом Шарпі (ISO 179-1). Твердість визначали згідно ISO 2039-1:2001. Теплостійкість композитів досліджували згідно ISO 75-2. Випробовували КМ на повзучість у морській воді (ASTM D2990) і оцінювали її за критеріями швидкості деформації та коефіцієнта релаксації напружень. Гідроабразивну зносостійкість КМ (ASTM G75) оцінювали шляхом визначення коефіцієнта інтенсивності зношування. Поверхні зламу КМ аналізували методом оптичної й електронної мікроскопії (мікроскоп XJL-17AT).

Для перевірки відтворюваності результатів та оцінки значущості впливу досліджуваних факторів на властивості матеріалів використано статистичний аналіз ANOVA (Analysis of Variance). Застосування ANOVA дозволило оцінити вплив вхідних факторів (вміст пластифікатора і модифікатора, тип армування (базальт-вуглець-гібридний варіант), кількість шарів тканин) на вихідні функції у вигляді експлуатаційних характеристик КМ (повзучість, гідроабразивна і кавітаційна стійкість). Застосування даного методу забезпечило наукову обґрунтованість висновків щодо ефективності різних модифікацій.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено науково-обґрунтований спосіб формування гібридних композитів для морського транспорту, який відрізняється від відомих комплексним підходом до поєднання багатошарового армування (базальт-вуглець-базальт) з наномодифікацією пластифікованої матриці, що забезпечує синергетичний ефект підвищення опору повзучості, зносостійкості і кавітації.

2. Встановлено закономірності впливу дисперсних порошків на механізм структуроутворення в епоксидних композитах, який виявляється у формуванні тривимірної арматурної сітки, що підвищує модуль пружності та знижує швидкість повзучості порівняно з відомими аналогами. Механізм впливу наповнювачів на реологічні і механічні властивості епоксидних композитів ґрунтується на двох ключових моделях, що пояснюють різну поведінку нано- та мікрочасток. Для композицій з нанонаповнювачами (нанотрубки, наносажа) домінуючим є механізм утворення та руйнування просторових флокул (модель Bueche-Mewis). Він полягає у попередженні (застосування УЗО) спонтанної агрегації часток за рахунок їх високої питомої поверхні та сил Ван-дер-Ваальса, що приводить до утворення рівномірно розподіленої тривимірної сітки наповнювача у полімері. Для композицій з мікронаповнювачами (Cr_2O_3, SiC) ключовою є модель концентрованих суспензій (Hoffman model), в якій основним чинником є гідродинамічні взаємодії між частками. Покращення властивостей обумовлене насамперед збільшенням об’ємного вмісту твердої фази та зменшенням відстані між частками, що обмежує рух полімерних ланцюгів.

3. Вперше з використанням алгоритмів ML-моделювання розроблено математичні моделі, які на основі поєднання механічних властивостей і теплостійкості за різних концентрацій наповнювача у матеріалах дозволяють прогнозувати окрему незалежну властивість (у абсолютних показниках) без проведення експерименту; розроблено схему визначення вагових коефіцієнтів для кожної властивості, а також досягнуто високий консенсус між різними методами машинного навчання серед ML-моделей щодо важливості кожної

властивості і доведено відсутність прямих лінійних кореляцій між ними, що свідчить про складну, багатофакторну природу досліджуваного явища.

4. Вперше виявлено ефект синергетики між багатошаровим армуванням тканинами різної природи при застосуванні пластифікованої й наномодифікованої епоксидної матриці, який полягає в оптимальному перерозподілі напружень між шарами й запобіганні розшаруванню композиту, а також обґрунтовано механізм підвищення зносостійкості, який полягає у створенні нанотрубками міцного каркасу, що зміцнює поверхневий шар композиту на основі базальтової тканини й епоксидної матриці, зменшує глибину проникнення абразивних часток та підвищує міцність на зсув і зріз.

Практичне значення роботи.

1. Розроблено технологічну схему формування і полімеризації покриття, яка охоплює кілька послідовних етапів. На першому етапі формують композицію для адгезійного шару шляхом суміщення епоксидної смоли, пластифікатора (аліфатична смола) і оксиду хрому. Після перемішування компаунду уводять твердник ПЕПА і наносять покриття на основу методом пневматичного розпилення. На другому етапі формують нанокомпозицію для функціонального шару шляхом суміщення епоксидної смоли, пластифікатора і нанотрубок. Обов’язковим є ультразвукове оброблення композиції, що забезпечує рівномірний розподіл, краще змочування нанопорошку та дезагрегацію наночасток у об’ємі компаунду. На третьому етапі укладають тканини за схемою: базальтова тканина (2 шари) + вуглецева тканина (2 шари) + базальтова тканина (2 шари). Рекомендовано для впровадження – 6…8 шарів тканин. На завершальному етапі проводять вакуумну інфузію і полімеризацію покриття за визначеними температурно-часовими параметрами.

2. Розроблене нове гібридне антикавітаційне зносостійке епоксидне композитне покриття на основі пластифікованого аліфатичною смолою епоксидного зв’язувача, наповненого нано- і мікродобавками та армованого базальтовою й вуглецевою тканинами, а також технологію його формування (включно з температурно-часовими режимами) впроваджено на судні R/V

«MED SURVEYOR». Впровадження захисного покриття дозволило підвищити ударну в’язкість покриттів у 4,6…4,8 разів, а їх зносостійкість – у 1,5...1,7 разів.

Також матеріали впроваджено у навчальному процесі при викладанні освітніх компонент для аспірантів спеціальності 132 «Матеріалознавство» у Херсонській державній морській академії.

Особистий внесок автора. Наукові результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. У спільних наукових публікаціях за темою дисертації здобувачем зроблено наступне:

- розроблено концепцію створення гібридних композитів з багатошаровою структурою армування та наномодифікацією пластифікованої матриці, що забезпечило синергетичне підвищення експлуатаційних характеристик композитів;

- експериментами доведено ефективність запропонованого підходу: отримано покращення показників механічних властивостей (модуль пружності, руйнівні напруження при розтягу і згині, ударна в’язкість), опору повзучості (зниження швидкості і підвищення коефіцієнту релаксації) та зниження коефіцієнту інтенсивності гідроабразивного зношування порівняно з базовими аналогами;

- встановлено та науково обґрунтовано закономірності впливу структури композитів на їх експлуатаційні характеристики, зокрема виявлено ефект синергетики між багатошаровим армуванням тканинами різної природи та модифікацією й пластифікацією матриці;

- розроблено та адаптовано методику комплексних випробувань матеріалів, яка поєднує дослідження повзучості в умовах впливу морської води та гідроабразивного зношування, що дозволило отримати нові наукові і практичні результати про поведінку композитів в реальних умовах експлуатації;

- отримано наукові результати, які вперше описують механізм взаємодії на межі поділу фаз «тканина – модифікована і пластифікована матриця» та

встановлюють кількісні залежності між складом, структурою й експлуатаційними характеристиками гібридних композитів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідали і обговорювали на: III-й Міжнар. наук.-практ. конф. «Дніпровські читання-2022» (м. Київ, 2022), XV-й, XVI-й Міжнар. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (м. Херсон, 2023, 2024), IV-й, V-й Міжнар. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі» (м. Херсон, 2024, 2025), 25-му Міжнар. наук.-техн. семінарі «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті» (м. Київ, 2025), Міжнар. наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м. Тернопіль, 2025), IX Міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2025» (м. Херсон – Хмельницький, 2025).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 наукових праць, у тому числі: 2 статті у міжнародних журналах, які входять до бази Scopus, 2 статті у фахових виданнях України, 8 тез доповідей у збірниках наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури та додатків. Робота виконана на 167 сторінках машинописного тексту, включає 58 рисунків, 57 таблиць, список використаних джерел із 158 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації – 245 сторінок.

РОЗДІЛ 1
ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ

Сучасний розвиток науково-технічного процесу передбачає широке застосування полімерних композитів у транспортній галузі. Це зумовлено підвищенням механічних, теплофізичних характеристик, а також корозійної і зносостійкості механізмів сучасних суден морського і річкового транспорту.

Водночас, транспортні технології, зокрема у морській та річковій галузях, все більше пов’язані із використанням полімерних композитів на основі епоксидних систем [1]. Це зумовлено їхніми унікальними властивостями:

1. Підвищені механічні характеристики – композити з поліаміновими твердниками (ТЕТА, ТЕРА) забезпечують високу міцність при зменшенні маси конструкцій на 20…30% порівняно з металом [2].

2. Термостійкість та довговічність – модифікація наночастками (SiO_2, графен) дозволяє експлуатувати матеріали в діапазоні -60...+150°С, що критично важливо для суден арктичного плавання [3].

3. Корозійна та зносостійкість – спеціальні покриття на основі епоксидних смол із полімеркаптанами або іонними рідинами ефективно протидіють солоній воді, механічним навантаженням і мікроорганізмам [4, 5].

4. Інноваційні функції – інтеграція сенсорних систем для моніторингу стану корпусу та створення захисних покриттів з метою підвищення експлуатаційної безпеки.

5. Екологічність та економічність – використання біовідновлюваних компонентів (лігнін, карданол) і технологій рециклінгу, що відповідає вимогам міжнародних екологічних стандартів (IMO-2030) [6].

Отже, полімерні композити стають ключовими матеріалами для сучасного суднобудування, поєднуючи технічні переваги з екологічністю.

Крім того, сучасні полімерні композитні матеріали (КМ) мають важливе значення у інноваційному розвитку морського та річкового транспорту. Їх широке впровадження обумовлено комплексом переваг:

1. Високі експлуатаційні характеристики [7]:

- незначна маса конструкцій (20…30%);
- підвищена міцність і довговічність;
- стійкість до агресивних середовищ.

2. Функціональні переваги [8]:

- термостійкість у широкому діапазоні температур;
- антикорозійні та антифрикційні властивості;
- можливість створення «розумних» матеріалів.

3. Технологічні та економічні фактори [9]:

- простота виробничих процесів;
- зниження експлуатаційних витрат;
- можливість вторинної переробки.

4. Екологічні аспекти [10]:

- використання біовідновлюваних компонентів;
- відповідність міжнародним екостандартам [11];
- зменшення вуглецевих залишків.

Перспективними напрямами розвитку є подальше вдосконалення матеріалів за рахунок нанотехнологій, розвиток 3D-друку великогабаритних конструкцій та створення нових поколінь інтелектуальних композитів з функціями самодіагностики.

Полімерні композити сьогодні – це не просто альтернатива традиційним матеріалам, а стратегічний напрямок технологічного розвитку галузі суднобудування, що дозволяє створювати ефективні, екологічні та економічно вигідні транспортні рішення.

Таким чином сучасні полімерні КМ відкривають нову еру в розвитку морського та річкового транспорту, поєднуючи:

- інженерні досягнення (оптимальне співвідношення міцності та маси, вдосконалені термофізичні характеристики, адаптивність до екстремальних умов експлуатації);

- технологічні інновації (інтеграція функцій моніторингу стану конструкцій, використання біометричних принципів у проектуванні);

- економіко-екологічні переваги (значне зниження енерговитрат при експлуатації, мінімізація технічного обслуговування, економія матеріалів).

Отже, полімерні композити трансформують традиційні підходи до суднобудування, пропонуючи принципово новий рівень ефективності, екологічності та функціональності водного транспорту. Їх подальший розвиток визначатиме технологічний ландшафт галузі на найближчі десятиліття.

1.1. Полімерні композити: структура, властивості

Полімерні композити – це гетерогенні матеріали, що складаються з полімерної матриці (термопласти або реактопласти) і дисперсного (в основному оксиди й карбіди металів) та армуючого наповнювачів (скловолокно, вуглеволокно, кевлар тощо). Вони відрізняються високою міцністю, корозійною стійкістю та незначною, порівняно з металами й сплавами, масою.

Полімерні КМ поділяють за хіміко-технологічною поведінкою на два види [12-16]:

- реактопласти (термореактивні полімери) – полімери, які під час тверднення утворюють неплавку тривимірну сітку (епоксидні, поліефірні, фенолформальдегідні смоли);

- термопласти – можуть повторно плавитися (поліетилен, поліпропілен, поліаміди та ін.).

Реактопласти після тверднення не плавляться і не розчиняються. У результаті вони відзначаються [17-21]:

- високою термостійкістю (до 300…400°С для епоксидних матеріалів);

- хімічною стійкістю (до морської й річкової води, окислення, впливу різного роду розчинників);

- підвищеною міцністю і жорсткістю завдяки ковалентним зв’язкам у сітці.

Відомо [22-25], що найпоширеніші види реактопластів формують на основі:

- епоксидних смол (судно- й автомобілебудування, авіація);
- поліефірних смол, які є дешевшими, порівняно з епоксидами, але за міцністю поступаються останнім (корпуси човнів, лопаті вітрогенераторів);
- фенолформальдегідних смол, що характеризуються підвищеною вогнестійкістю (в основному – електроніка).

Полімерні композити (ПК) широко використовують у суднобудуванні завдяки незначній масі, корозійній стійкості, міцності та можливості створення складних форм. Основні сфери застосування:

- корпуси суден (від малогабаритних суден до військових кораблів);
- палуби, надбудови (зменшення маси конструкції);
- гребні гвинти, підводні апарати (стійкість до кавітації);
- трубопроводи, теплоізоляція.

Авторами [26-28] показано, що важливою перевагою КМ на основі епоксидних смол, як формують на основі бісфенолу А, фенолформальдегіду, є: адгезія до дисперсних часток і волокон (наприклад, скляних чи вуглепластиків), низька усадка при твердненні, здатність до модифікації і пластифікації. Водночас вони відзначаються недоліками, такими як крихкість (а, відповідно, і низька ударна міцність), чутливість до впливу ультрафіолету тощо. При цьому епоксидні реактопласти залишаються критично важливими для суднобудування, аерокосмічної, автомобільної та оборонної промисловості.

Авторами [29-31] виявлено такі основні властивості епоксидних композитів для суднобудування (табл. 1.1). Композити для водного транспорту зазвичай мають шарову структуру наступного виду:

1. Матриця (полімерна основа) – епоксидні, поліефірні або вініл-ефірні смоли;
2. Дисперсний нано-, мікро- чи макронаповнювач – органічні або неорганічні частки різної дисперсності (переважно у смолу уводять різні за розміром і фізичною природою частки у комплексі);

3. Армуючий наповнювач – скловолокно (GPR), вуглеволокно (CFRP), арамід (кевлар).

4. Добавки – антипірени, пластифікатори нанопорошки (Al_2O_3, SiO_2) для підвищення когезії, адгезії, вогне- й корозійної стійкості.

Таблиця 1.1

Властивості композитів для суднобудування

Властивість	Показник
Густина	1,2…2,0 г/см³ (на 40…60% менше маси сталі)
Міцність	До 1000 МПа (для вуглепластиків)
Корозійна стійкість	Інертність до морської води, кисню
Теплостійкість	До 150…200°C (для епоксидних смол)
Ударна в’язкість	Залежить від наповнювача (кевлар → вища)

Як приклад структури корпусу судна автори [32] наводять наступну схему:

- зовнішній шар – як правило застосовують високоміцний пластик на основі епоксисмоли, армованої скляною чи вуглецевою тканиною;

- середній шар – часто використовують пінополімер (PET, PVC) для покращення плавучості та збільшення жорсткості конструкції;

- внутрішній шар – в основному застосовують гібридний пластик з кевларом та дисперсними частками для підвищення удароміцності.

Як доведено авторами [33] властивості композитів можна регулювати за рахунок зміни наступних компонентів.

1. Вибір матриці. Наприклад, епоксидні смоли застосовують для забезпечення високої адгезії до металевої основи, підвищення міцності. Водночас як недолік – порівняно з іншими видами смол, вони відзначаються значною вартістю.

Поліефірні смоли у даному контексті є дешевшими, однак відзначаються, порівняно з епоксидами, меншою стійкістю до зносу і корозії.

У даному контексті як компромісний варіант перспективним є використання полівінілефірних смол, які характеризуються порівняно високою хімічною стійкістю та доступністю, але когезійна міцність таких композитів є недостатньою при експлуатації в критичних умовах впливу знакозмінних навантажень.

2. Застосування армуючих волокон. У таблиці 1.2 наведено переваги й недоліки основних видів волокон, які застосовують у суднобудуванні на сьогодні [34, 35].

Таблиця 1.2

Переваги й недоліки синтетичних волокон

Матеріал	Переваги	Недоліки
Скловолокно (GPR)	Дешеве, стійке до вологи	Невисока міцність
Вуглеволокно (CFRP)	Висока міцність, жорсткість	Значна вартість, електропровідне
Кевлар	Підвищена ударна міцність, гнучкість	Низька хімічна стійкість

3. Модифікація дисперсними добавками. Авторами [36, 37] доведено, що уведення в полімер нанодобавок за невеликої кількості (наноглина або графен) забезпечує підвищення міцності композитів на 20…30%. Крім того, з метою зниження горючості вводять антипірени (наприклад, гідратований оксид алюмінію). Для підвищення когезійної міцності, зменшення маси конструкцій без втрати жорсткості у полімери вводять мікросфери.

4. Застосування комбінованих технологій формування матеріалів. Часто застосовують ручне формування, що дешево, але якість бажає кращого. На промисловому виробництві з метою підвищення міцності пластиків вводять етап технологічного формування – вакуумну інфузію. Це забезпечує високу когезію матеріалів внаслідок нівелювання пор.

Слід заначити, що важливим є використання препрегів. Препреги – це напівфабрикати композитних матеріалів, що складаються з волокнистого армуючого наповнювача (наприклад, скловолокна або вуглецевого волокна), попередньо просоченого полімерним зв'язувачем, зазвичай епоксидною смолою, в частково затвердженому стані. Іншими словами, це попередньо просочені смолою листи або рулони волокнистого матеріалу, які готові до подальшої обробки при створенні нових пластиків з наперед заданими і прогнозованими властивостями.

Виходячи з наведеного вище можна констатувати, що перспективним при створенні полімерних КМ є застосування у вигляді матриці епоксидних смол. Епоксидні полімери – це термореактивні полімери, що утворюються в результаті реакції епоксидних сполук із твердниками. Найпоширеніші епоксидні смоли отримують з бісфенолу А та епіхлоргідрину. Основна ланка епоксидних смол містить епоксидну групу – тричленний цикл з двома атомами вуглецю та одним атомом кисню. Хімічна формула типових епоксидних груп [38]:

$$-CH_2-CH(O)-CH_2--CH_2-CH(O)-CH_2-$$

Під час полімеризації епоксидні групи розкриваються, утворюючи міцні зв'язки з амінами, ангідридами або іншими твердниками. Вони утворюють тривимірні сітчасті структури після полімеризації. Густина сітки залежить від типу твердника та умов реакції. Епоксидні полімери можуть містити ароматичні або аліфатичні фрагменти. Високомолекулярні епоксиди мають кращі механічні властивості. Для покращення властивостей епоксидні смоли додатково модифікують різними сполуками.

Авторами [39] описано основні властивості полімерів на основі епоксидних смол і доведено, що епоксидні полімери – тверді, жорсткі, але можуть бути гнучкими залежно від складу. Зокрема, вони відзначаються такими фізичними властивостями: щільність становить 1,1…1,4 г/см^3,

температура склування коливається від 50 до 250°C залежно від структури. Механічна міцність на розтяг – 40…100 МПа, модуль пружності – 2…6 ГПа. Водопоглинання – 0,1…2% (залежить від модифікації), теплостійкість до 150…300°C, діелектрична проникність – 3,5…5,0. Вони мають високу хімічну стійкість до кислот, лугів, органічних розчинників. Завдяки високим показникам адгезійних властивостей епоксисмоли є доцільними при виробництві клеїв.

Як було зазначено вище епоксидні полімери формуються на основі епоксидних смол (олігомерів, що містять епоксидні групи -CH(O)CH-) та твердників (агентів полімеризації). Основним компонентом епоксисмол є дигліцидиловий ефір бісфенолу А [40]:

$$CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Ph\text{-}C(CH_3)_2\text{-}Ph\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2$$
$$\backslash___O___/ \qquad \backslash___O___/$$

де Ph – фенільний радикал.

Основними твердниками для епоксидних смол є аміни, ангідриди, феноли. Аміни (наприклад, триетилентетрамін) утворюють поперечні зв’язки між макроланцюгами епоксидного олігомеру. Ангідриди (наприклад, фталевий ангідрид) призначені для високотемпературного тверднення.

Механізм полімеризації полягає у тому, що процес зшивання відбувається через реакцію відкриття епоксидного кільця з утворенням тривимірної сітки. Зокрема, при амінному твердненні відбуваються наступні процеси [41]:

$$R\text{-}NH_2 + CH_2\text{-}CH\text{-}R' \rightarrow R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}R'.$$

При ангідридній полімеризації [42]:

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R' + HO\text{-} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}R'$$

Авторами [43, 44] показано, що вибір твердника визначає швидкість полімеризації, термостійкість, механічні властивості та хімічну стійкість отриманого матеріалу. Вони поділяють твердники для епоксидних смол на кілька основних груп за механізмом реакції та хімічною природою:

1. Аміни (аміновмісні сполуки). Первинні та вторинні аміни (аліфатичні, ароматичні, циклоаліфатичні): етилендіамін, діетилентриамін, триетилентетрамін, ізофорондіамін, метилендіанілін. Їхніми перевагами є: висока реакційна здатність, поліпшена адгезія, низька в'язкість. Недоліки: токсичність, гігроскопічність, обмежена термостійкість.

2. Ангідриди кислот: фталевий, малеїновий, гексагідрофталевий, метилтетрагідрофталевий. Переваги: низька летючість, висока термостійкість (до 200…300 °С). Недоліки: необхідність нагрівання для активації, повільна полімеризація.

3. Феноли та поліфеноли: новолачні смоли, бісфенол А. Застосовують в основному при створенні термостійких композитів.

4. Поліаміди: продукти конденсації жирних кислот і поліамінів. Переваги: підвищена гнучкість, помірна токсичність. Недоліки: повільне тверднення.

5. Полімеркаптани (тіоли): тіолові сполуки з каталізаторами (наприклад, аміни). Переваги: дуже швидке тверднення навіть при низьких температурах. Недоліки: неприємний запах, обмежена стійкість.

6. Латентні (активовані нагріванням) твердники: діціандіамід, ароматичні діаміни (наприклад, 4,4'-діамінодіфенілсульфон). Переваги: довгий термін зберігання, активуються лише при нагріванні.

Відзначено вплив твердників на властивості епоксидних композитів:

- температура склування: ангідриди та ароматичні аміни забезпечують вищу температуру склування порівняно з аліфатичними амінами;

- механічна міцність: аміни забезпечують створення жорстких сіток гоменних систем, а поліаміди – гнучких;

- хімічна стійкість: ароматичні сполуки стійкіші до розчинників і кислот.

- час тверднення: полімеркаптани – пришвидшують тривалість полімеризації, ангідриди – сповільнюють.

Враховуючи наведене вище у суднобудуванні, де мають справу з об’єктами великих габаритів, перш за все використовують поліетилен-поліаміни. Поліетиленполіаміни (ПЕПА, англ. *polyethylenepolyamines*) – це група аліфатичних поліамінів, які широко використовують як твердники для епоксидних смол. Вони є продуктами конденсації етилендіаміну та інших амінів, мають високу реакційну здатність через наявність множинних первинних і вторинних аміногруп (–NH_2, –NH–).

До групи ПЕПА належать:

- Триетилентетрамін (ТЕТА) – $C_6H_{18}N_4$;
- Тетраетиленпентамін (ТЕРА) – $C_8H_{23}N_5$;
- Пентаетиленгексамін (РЕНА) – $C_{10}H_{28}N_6$.

Структурна формула ТЕТА:

$$H_2N–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH_2$$

Важливою особливістю твердників даної групи є гнучкі ланцюги з високою щільністю аміногруп, що забезпечує швидку полімеризацію епоксидних смол.

Авторами [45] доведено, що ПЕПА реагують з епоксидними групами за двома основними механізмами:

Приєднання аміногрупи до епоксиду:

$$R–NH_2 + CH_2–(O)–CH– \rightarrow R–NH–CH_2–CH(OH)–$$

Утворення поперечних зв’язків через вторинні аміни:

$$R–NH– + CH_2–(O)–CH– \rightarrow R–N(CH_2–CH(OH)–)_2$$

У результаті перебігу таких реакцій формується щільна тривимірна сітка, що надає матеріалам високу міцність та хімічну стійкість.

При цьому виокремлюють [46, 47] наступні властивості КМ, зшитих ПЕПА (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Властивості епоксидних композитів, затверджених ПЕПА

Характеристика	Значення/Ефект
Час тверднення	30…120 хв (залежить від температури та типу ПЕПА)
Температура стклування (Tg)	60…120 °C (нижча, ніж у ароматичних амінів)
Міцність на розрив	60…80 МПа
Хімічна стійкість	Стійкі до води, лугів, але чутливі до кислот
Переваги	Низька в’язкість, високі показники адгезії, простота використання
Недоліки	Гігроскопічність, токсичність, незначні показники термостійкості

Автори [48, 49] наводять наступні порівняльні показники твердників (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Порівняльні показники КМ, зшитих амінами

Параметр	ПЕПА	Ізофорондіамін	Діціандіамід
Час тверднення (25 °C)	1…2 год	4…6 год	Потрібне нагрівання
Температура склування матеріалу	80…100 °C	120…150 °C	150…200 °C
Токсичність	Середня (шкірний подразник)	Низька	Дуже низька

Зауважимо, що полімеризація термореактивних епоксидних смол відбувається при уведенні твердників, у результаті чого утворюються хімічні та фізичні зв’язки. Водночас, епоксидні композити мають складну структуру, де властивості матеріалу визначаються міжфазовою взаємодією на різних рівнях:

- на молекулярному рівні (безпосередньо у епоксидній матриці);
- на міжфазовому рівні (матриця-волокно, матриця-дисперсна частка);
- на макроскопічному (кластерному) рівні (волокна-наповнювачі).

Як зазначено вище, під час полімеризації на даних рівнях виникають хімічні зв’язки. Зокрема, у полімерній матриці домінують хімічні ковалентні зв’язки. Реакція відкриття епоксидного кільця з утворенням поперечних зв’язків має вигляд [50]:

$$-CH_2-CH- \text{ (епоксидна група)} + H_2N-R \rightarrow -CH_2-CH(OH)-NH-R-$$

При застосуванні амінних твердників додатково формуються трифункціональні вузли [51]:

$$R-NH_2 + CH_2-CH-R' \rightarrow R-NH-CH_2-CH(OH)-R'$$

На міжфазовому рівні системи матриця-волокно можуть утворюватись ковалентні зв’язки типу [52]:

$$\text{Волокно } -Si-OH + HO-CH_2- \rightarrow \text{Волокно } -Si-O-CH_2- + H_2O$$

Додатково можуть утворюватися координаційні зв’язки між поверхневими -ОН групами волокон та епоксидними групами.

Додатково, ще до досягнення температури склування при полімеризації матеріалів у гомо- чи гетерогенних системах утворюються фізичні зв’язки наступних типів [53].

1. Ван-дер-Ваальсові – домінують у ненасичених композитах (з низьким ступенем гель-фракції) – підвищують пластичність та гігроскопічність.

2. Водневі зв’язки між гідроксильними групами (-ОН) матриці або поверхневими -ОН групами наповнювачів (наприклад, скляного чи вуглецевого волокна або дисперсних часток) – підвищують адгезійну міцність на межі поділу фаз на 15…20%.

3. Механічне зчеплення на макрорівні за рахунок: переплітання макроланцюгів олігомерних молекул у композиції; шорсткості поверхні волокон, проникнення макромолекул в мікропори дисперсної фази мікрочасток.

Авторами [53, 54] відзначено вплив зазначених вище зв’язків на властивості епоксидних КМ (табл. 1.5).

Таблиця 1.5

Вплив типів фізичних зв’язків на властивості композитів

Тип зв’язку	Вплив на властивості	Вироби
Ковалентні	Міцність, термостійкість	Каркасні конструкції
Водневі	Адгезія системи «матриця-волокно-дисперсна частка»	Скло- чи вуглепластикові корпуси
Ван-дер-Ваальсові	Пластичність, ударна в’язкість	Пластичні конструкції
Механічне зчеплення	Опір розшаруванню	Багатошарові вироби

Отже, можна констатувати, що епоксидні композити є оптимальним вибором для формування конструкцій чи захисних покриттів у водному транспорті, де критично важливими є такі властивості, як міцність, ударостійкість і стійкість до агресивних середовищ (морська і річкова вода). Для підтвердження наведеного вище, автори [53-55] наводять порівняльні характеристики епоксидних композитів з іншими полімерними матеріалами (табл. 1.6).

Таблиця 1.6

Порівняльна таблиця властивостей полімерних КМ для водного транспорту

Характе-ристика	Епоксидні КМ	Поліесте-рові КМ	Вініл-ефірні КМ	Поліурета-нові КМ	Поліпро-піленові КМ
Механічна міцність, ГПа	0,8...1,2	0,4...0,7	0,6...0,9	0,5...0,8	0,3...0,6
Модуль пружності, ГПа	3,0...4,5	2,0...3,5	2,5...4,0	1,5...2,5	1,0...2,0
Адгезія до волокон	Відмінна	Добра	Дуже добра	Добра	Середня
Водопогли-нання, %	0,1...0,5	0,3...0,8	0,2...0,6	0,5...1,0	0,01...0,1
Температурна стійкість, °С	-60…+180	-40...+120	-50...+150	-30...+100	-20...+80
Ударна в’язкість, кДж/м²	50...100	30...60	40...80	70...120	20...50
Стійкість до кавітації	Висока	Середня	Висока	Низька	Низька
Щільність, г/см³	1,2...1,5	1,1...1,4	1,2...1,5	1,0...1,2	0,9...1,1
Вартість	Висока	Низька	Середня	Середня	Низька
Типові застосування	Корпуси, крильця, високонаван-тажені деталі	Корпуси суден, декор. елементи	Корпуси, перего-родки	Гумові елементи, амортиза-тори	Палуби, легкі конструкції

На основі вище наведеного, а також у результаті аналізу табл. 1.6, можна стверджувати, що епоксидні композити серед усього спектру відомих полімерів є оптимальними для формування критично важливих морських конструкцій з

метою збільшення ресурсу роботи суден сучасного водного транспорту. Для покращення властивостей матеріалів на основі епоксидних смол їх модифікують різними функціональними добавками, про що буде описано у наступному параграфі роботи.

1.2. Вплив пластифікаторів і наповнювачів на властивості полімерних композитів для водного транспорту

При формуванні полімерних композитів як об’єктів чи покриттів для деталей водного транспорту спочатку формують композиції у вигляді клеїв. Надалі цими композиціями змочують тканини з метою отримання пластиків функціонального призначення. Для покращення властивостей клеїв (полімерних композицій) у полімер вводять пластифікатори та дисперсні добавки.

Пластифікатори – це добавки, які додають до полімерів для покращення їхньої пластичності, еластичності та реології. Вони особливо важливі у виробництві полімерних композитів та впливають на їх механічні, термічні та хімічні властивості.

Показано [56, 57], що основними функціями пластифікаторів є:

1. Зниження температури склування (кінцевий продукт відзначається пластичністю за кімнатних температур).

2. Підвищення еластичності, тобто зменшується крихкість матеріалу.

3. Зменшення в’язкості композицій, полегшують процес лиття у форми.

4. Збільшення ударної міцності, що запобігає утворенню мікротріщин у матеріалах при динамічних навантаженнях.

5. Зниження модуля пружності та поліпшення деформаційних властивостей композитів.

Як наслідок, у присутності пластифікаторів змінюються фізико-механічні властивості кінцевих продуктів. Слід виокремити наступне. Пластифіковані матеріали, порівняно з вихідними, відзначаються меншими показниками міцності на розтяг і згин, твердості внаслідок зменшення кількості ковалентних

молекулярних зв’язків на одиницю об’єму. Однак, позитивом є те, що пластифікація приводить до підвищення показників ударної в’язкості і повзучості внаслідок зниження ступеню внутрішнього тертя між макромолекулами полімеру у композитах. При цьому завдяки збільшенню рухливості ланцюгів зростають показники деформаційних властивостей матеріалів.

Також пластифікатори суттєво впливають на теплофізичні властивості матеріалів. Їх присутність у матриці призводить до зниження температури склування, оскільки пластифікатори збільшують рухливість макроланцюгів. Водночас зменшуються показники тепло- і термостійкості, особливо при високих концентраціях пластифікатора. Відповідно, як наслідок, підвищується коефіцієнт теплового розширення, що зумовлено збільшенням вільного об’єму.

У комплексі це може впливати на експлуатаційні характеристики конструкційних матеріалів. Наприклад, хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ може погіршуватися, оскільки пластифікатори сприяють набуханню полімерів. Гідролітична стійкість, у свою чергу, залежить від типу пластифікатора (наприклад, фталати не стійкі до вологи) [58, 59].

Незважаючи на описані недоліки, пластифікатори сприяють покращенню взаємодії з наповнювачами у композитах. Уведення пластифікуючих речовин сприяє поліпшенню диспергування наповнювачів, що передбачає їх оптимальний розподіл за об’ємом матриці. Це передбачає поліпшення адгезії полімеру з частками дисперсної фази, що зумовлено підвищенням ступеню зчеплення матриці з наповнювачем. У результаті отримують композити з великою щільністю упаковки, або навпаки, надмірна кількість пластифікатора призводить до зменшення щільності через збільшення вільного об’єму.

Авторами [60, 61] структуровано вплив пластифікаторів на термореактивні полімери залежно від їх виду та фізичних особливостей (табл. 1.7).

Таблиця 1.7

Види пластифікаторів та їх особливості

Тип пластифікатора	Марка пластифікатора	Вплив на полімери
Фталати	Діоктилфталат	Добре сумісні з реактопластами, але токсичні
Аліфатичні ефіри	Діоктилсебацинат	Підвищують морозостійкість
Фосфати	Трифенілфосфат	Поліпшують когезійну і вогнестійкість
Полімери	Поліетиленгліколь	Використовують у антикорозійних біополімерах
Епоксидовані оливи	Епоксидована соєва олива	Уповільнюють старіння

Узагальнюючи наведене вище, можна виокремити недоліки пластифікованих композитів: міграція молекул добавки при експлуатації виробів, випаровування летких інгредієнтів, наявних у пластифікаторі, при підвищених температурах. Додатково виокремимо гідроліз – розклад під дією вологи (особливо у поліестерів) і токсичність пластифікуючих добавок (деякі фталати заборонені у харчовій промисловості та медицині).

Отже, пластифікатори суттєво змінюють властивості полімерних композитів, але їх вибір залежить від умов експлуатації. Для отримання оптимальних характеристик вихідного продукту необхідно враховувати: сумісність з пластифікатора з полімером, концентрацію добавки (надлишок може погіршити міцність), екологічність та безпеку при роботі з ними.

Зауважимо, що досить широко пластифікатори застосовують при формуванні епоксидних композитів. Їх уводять у епоксиди з метою покращення пластичності, ударної в’язкості та технологічності вихідних композицій. При цьому їх додавання може по-різному впливати на термостійкість, міцність і адгезійні властивості матеріалів.

Авторами [62-64] виокремлено такі види пластифікаторів для епоксидних смол. Реактивні пластифікатори (хімічно вбудовуються в тривимірну сітку компаунду): гліцидилові ефіри (зберігають хімічну стійкість на високому рівні), аліфатичні діепоксиди (зменшують температуру склування без значного зниження показників міцності), поліетиленгліколь або діглицидиловий ефір (зменшує крихкість).

Також відомі [65-68] нереактивні пластифікатори: фталати (дешеві, але схильні до міграції у об’ємі з часом), себацинати (підвищують морозостійкість), олігомери поліпропіленгліколю (підвищують когезійну міцність), епоксидовані оливи (екологічно безпечні, але знижують термостійкість).

У працях авторів [69, 70] описані властивості пластифікованих епоксиполімерів. Ними доведено, що модуль Юнга знижується на 10…40% залежно від концентрації добавки, міцність на розтяг зменшується при високому вмісті пластифікатора (>10…15%), проте ударна в’язкість може зрости на 50…200%. Адгезія може як покращитися (через збільшення мобільності ланцюгів), так і погіршитися (якщо пластифікатор знижує зчеплення на межі поділу фаз). Щодо теплофізичних властивостей виявлено наступну динаміку: температура склування і термоокислювальна стійкість знижуються пропорційно кількості пластифікатора, а відповідно й зростає коефіцієнт теплового розширення.

Як висновок можна стверджувати, що рекомендований вміст пластифікатора – 5…15% від маси смоли. Для збереження термо- і теплостійкості слід використовувати реактивні пластифікатори. Для підвищення ударної міцності слід враховувати сумісність пластифікатора з макромолекулами епоксидної смоли. Враховуючи, що пластифікатори суттєво зменшують крихкість епоксидних композитів, їх вибір повинен враховувати баланс між пластичністю та міцністю, а також умови експлуатації виробів і деталей на судні (температура, навантаження).

Окрім пластифікаторів для поліпшення властивостей епоксидних композитів у зв’язувач вводять дисперсні порошки як нано-, так і

мікророзмірів. Дисперсні наповнювачі (мікро- та наночастки) значно змінюють структуру та властивості епоксидних композитів. Їх додавання впливає на механічні, термічні, електричні та трибологічні характеристики матеріалу.

Класифікують дисперсні наповнювачі таким чином [71, 72].

За розміром часток:

- нанонаповнювачі (1…100 нм): нано-SiO_2, нано-Al_2O_3, наносажа, вуглецеві нанотрубки (НТ), фулерен (C_{60}), графен;

- мікронаповнювачі (1…100 мкм): карбонат кальцію ($CaCO_3$), кремнезем (SiO_2), глинозем (Al_2O_3).

За формою:

- сферичні (наприклад, сферичний SiO_2) – забезпечують ізотропність композиту, що впливає на його міцність;

- пластинчасті (глина, графен) – підвищують бар'єрні властивості;

- волокнисті (нанотрубки (НТ), нановолокна) – зміцнюють КМ за рахунок армування.

Авторами [73-75] досліджено вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості полімерних композитів і встановлено, що їх присутність у матриці забезпечує поліпшення когезійних властивостей КМ. При цьому виявлено:

- міцність на розтяг зростає на 20…50% за рахунок ефекту армування (особливо для КМ із НТ та графеном);

- модуль пружності підвищується пропорційно вмісту наповнювача;

- ударна в'язкість може збільшитись (наприклад, при введенні мікрочасток $CaCO_3$) або знизитись (при введенні неактивних до зв'язувача добавок, внаслідок недостатньої адгезії на межі поділу фаз наповнювач-полімер);

- твердість збільшується при додаванні мікрочасток SiO_2 або Al_2O_3;

- деформаційні властивості погіршуються внаслідок зменшення рухливості полімерних ланцюгів і, як наслідок, збільшення жорсткості гетерогенних систем.

Щодо теплофізичних властивостей. Автори [76, 77] констатують, що шляхом уведення мікронаповнювачів спостерігали підвищення температури склування епоксидних композитів на 10…30°С за рахунок обмеження руху ланцюгів макромолекул матриці. Водночас, при введенні у полімер графену або нітриду бору підвищується теплопровідність, тепло- і термостійкість полімерних композитів за рахунок бар'єрного ефекту.

Як наслідок, підвищуються показники експлуатаційних характеристик полімерних композитів. Зокрема, виявлено [78, 79], що, порівняно з ненаповненим полімером, введення часток SiC та Al_2O_3 приводить до підвищення зносостійкості. Коефіцієнт тертя полімеркомпозитів знижується після їх модифікації графеном або MoS_2.

Слід зауважити, що для посилення впливу нано- і мікродобавок на структуру і властивості композитів необхідно забезпечити виконання наступних вимог – критичних факторів ефективності. Доведено [80] важливість проведення технологічного етапу під час формування композицій – диспергування. Це попереджує агломерацію порошків, особливо нанодисперсних. Дану проблему вирішують в основному двома методами: обробленням композицій ультразвуком або поверхневою модифікацією часток.

Крім того, важливим при формуванні матеріалів є оптимізація вмісту дисперсної фази. Виявлено [81, 82], що критичний вміст наночасток аеросилу (SiO_2) у полімерному зв'язувачі становить 3…5%, а нанотрубок – 0,5…2%. Доведено, що надлишковий вміст дисперсної фази у полімерній композиції призводить до зменшення адгезії поверхні часток з полімером, що безумовно позначається на погіршенні когезії гетерогенних композитів.

Слід врахувати при цьому ще один метод покращення адгезії на межі поділу фаз наповнювач-полімер. Це – модифікація поверхні мікро- чи нанодобавок. Наприклад, широко застосовують модифікування силановими зв'язуючими агентами поверхню аеросилів. Це суттєво покращує взаємодію при структуроутворенні КМ, що відповідно позначається на їх властивостях.

Додатково зазначимо, що на сьогодні досить ефективно застосовують матеріали, де у комплексі поєднані наступні компоненти: матриця-дисперсний наповнювач-волокно (або тканина). Виконання таких гібридних композитів забезпечує синергетичний ефект у покращенні властивостей матеріалів в цілому. Однак зауважимо, що надмірний вміст дисперсного наповнювача у композиції ускладнює процес просочення тканин. Це не є доцільним з технологічної точки зору.

Авторами [83-85] досліджено характеристики і наведено переваги й недоліки застосування широко поширених нанодобавок при формуванні полімерних композитів (табл. 1.8). Ті ж автори вважають, що наночастки можуть суттєво покращити властивості епоксидних композитів, але їх ефективність суттєво залежить від диспергування (передбачає рівномірність розподілу наповнювача у об’ємі композиції), адгезії до матриці, оптимальної концентрації у КМ. Враховуючи це для досягнення максимального ефекту у покращенні властивостей рекомендують використовувати модифіковані наповнювачі (наприклад, з -OH або -NH_2 групами), комбінувати різні типи наповнювачів (гібридні системи), контролювати умови перемішування (ультразвук, високошвидкісне змішування).

Додатково авторами [86-88] проведено випробування властивостей композитів, наповнених наночастками незначної вартості. На сьогодні вони широко розповсюджені у промисловості, у тому числі й у транспортній галузі. Оптимальний вміст наночасток та показники їх ефективності при покращенні властивостей КМ наведено у табл. 1.9. На основі аналізу результатів, наведених у табл. 1.9, можна зробити висновок про доцільність застосування недорогих наночасток при формуванні матеріалів функціонального призначення. Наприклад, у водному транспорті для підвищення електропровідності та механічних властивостей доцільно формувати композити з наносажею. Для покращення теплофізичних властивостей в цілому необхідно у полімер добавляти наночастки Al_2O_3, TiO_2. Для композитів, які експлуатують при

високотемпературних динамічних навантаженнях, необхідно добавляти наночастки SiC.

Таблиця 1.8

Переваги й недоліки застосування нанодобавок у КМ

Наповнювач	Переваги	Недоліки
Нано-SiO_2	Підвищує міцність, температуру склування	Схильний до агломерації
Нанотрубки	Електропровідність, висока міцність	Дорогий, важке диспергування
Графен	Теплопровідність, бар'єрні властивості	Несумісний з багатьма полімерами
Глина	Пожежостійкість, низька вартість	Знижує ударну в'язкість

Таблиця 1.9

Порівняльна таблиця ефективності впливу нанонаповнювачів на властивості полімерних композитів

Наповнювач	Оптимальний вміст, %	Ключовий ефект	Недоліки
Наносажа	5…8	Електропровідність	Агломерація, зниження температури склування
Нано-Al_2O_3	5…10	Теплопровідність, зносостійкість	Відносно висока вартість
Нано-TiO_2	3…5	Стійкість до старіння під впливом УФО	Зниження прозорості
Нано-SiC	3…8	Термостійкість	Складне диспергування

Як зазначено вище, важливе значення при формуванні полімерних композитів має сумісне використання нано- і мікродисперсних наповнювачів. Авторами [89-92] наведено основні види мікрочасток, а також конкретизовано їх вплив на властивості матеріалів (табл. 1.10 та 1.11).

Таблиця 1.10

Види мікродисперсних наповнювачів та їх вплив на властивості КМ (карбідні наповнювачі)

Наповнювач	Розмір часток, мкм	Ключові властивості	Вплив на властивості КМ
Карбід кремнію (SiC)	0,5…20	Висока твердість (9,5 за Моосом), теплопровідність (120 Вт/м·К)	↑ Міцність на стиск (+30…50%), ↑ зносостійкість, ↓ ударна в’язкість
Карбід бору (B_4C)	1…10	Найтвердіший з карбідів (9,3 за Моосом), нейтронопоглинальні властивості	↑ Радіаційний захист, ↑ термостійкість (до 2200°C)
Карбід вольфраму (WC)	0,8…15	Висока щільність (15,8 г/см³), стійкість до абразивного зносу	↑ Твердість поверхні, ↓ кавітаційне руйнування

Ними додатково описано механізми зміцнення систем епоксидна смола – наповнювач. Виокремлено фізико-хімічний механізм адсорбційного зміцнення внаслідок формування водневих зв’язків при зшиванні КМ між -ОН групами наповнювача та епоксидними групами матриці. Наприклад [93]:

$$Al_2O_3 + \text{епоксидна смола} \rightarrow Al\text{-}OH\cdots O\text{-}CH_2\text{-}.$$

Таблиця 1.11

Види мікродисперсних наповнювачів та їх вплив на властивості КМ (оксидні наповнювачі)

Наповнювач	Розмір часток, мкм	Ключові властивості	Вплив на властивості КМ
Оксид алюмінію (Al_2O_3)	0,1…50	Висока твердість (9 за Моосом), діелектричні властивості	↑ Діелектрична міцність, ↑ термостійкість (до 1600°C)
Оксид цирконію (ZrO_2)	0,05…10	Фазові перетворення під навантаженням (підвищення ударної в’язкості)	↑ Ударна в'язкість (+40%), ↓ утворення тріщин при ударах
Оксид кремнію (SiO_2)	0,01…5	Хімічна інертність, низька теплопровідність (1,4 Вт/м·К)	↑ вібропоглинання, ↓ коефіцієнт тертя

При цьому зазначено суттєвий позитивний вплив мікрочасток на попередження процесів поширення тріщин, що виникають у матеріалі не лише при ударних навантаженнях, але й під час проникнення агресивного середовища у структуру полімеркомпозиту. Аналогічно мікротріщини виникають при терті чи кавітації. У цьому контексті наявність твердих часток збільшує траєкторію їх поширення у об’ємі композиту, що уповільнює втому і старіння матеріалів. Авторами [94-96] узагальнено і додатково конкретизовано вплив основних параметрів мікрочасток на властивості КМ (табл. 1.12).

Таблиця 1.12

Вплив критичних параметрів мікрочасток на властивості КМ

Параметр	Оптимальний вміст і розподіл часток у КМ	Вплив на ефективність
Вміст наповнювача	5…20 мас.%	>20% – агломерація, ↓ міцність
Розподіл часток	Рівномірний (коефіцієнт агломерації <1,5)	Агломерати, ↓ міцність на 15…30%
Фракційний склад	Бі- або полідисперсний розподіл	Дрібні частки заповнюють проміжки між великими

Як і при введенні наночасток, наповнення мікропорошками епоксидних зв'язувачів потребує виконання технологічних аспектів приготування композицій перед уведенням твердника. Останні передбачають застосування методів диспергування, таких як ультразвукова обробка (20…40 кГц, 1…5 хв) [97]. Також можна використати метод механічного перемішування з наступною дегазацією композицій. Для цього застосовують шнекові мішалки (500…1000 об/хв) з подальшим вакуумним обробленням для нівелювання пор.

У табл. 1.13 [98-100] наведено порівняльні характеристики відомих КМ у водному транспорті. Аналіз таблиці показує ефективність впливу дисперсних часток на механічні, теплофізичні властивості і хімічну стійкість полімерних КМ для водного транспорту. Експериментально доведено, що лише наповнення композитів мікропорошками за оптимального вмісту забезпечить отримання матеріалів з необхідними характеристиками.

Таблиця 1.13

Порівняльні характеристики відомих КМ у водному транспорті

Матеріал	Твердість, HV	Теплостійкість, °С	Водопоглинання, %
Чиста епоксидна смола	20…25	80…120	0,5…1,2
Епоксид + 15% SiC	45…60	140…180	0,3…0,7
Епоксид + 10% ZrO_2	35…50	160…200	0,4…0,8

Отже, у даному підрозділі роботи здійснено аналіз літературних джерел, які доводять необхідність пластифікації і модифікації епоксидних зв'язувачів при отриманні композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для засобів водного транспорту. Обґрунтовано доцільність пластифікації епоксидних смол з метою надання їм технологічності при формуванні КМ. На наступному етапі необхідно вводити в зв'язувач у комплексі нано- і мікрочастки за оптимального вмісту, що дозволить отримати синергетичний ефект у покращенні властивостей нових композитів.

1.3. Антикавітаційні матеріали і захисні полімерні покриття на сучасних суднах

Авторами [101, 102] описано ключові вимоги до захисних полімерних покриттів для суден водного транспорту: корозійна стійкість, адгезія до металевої основи (>5 МПа для сталі (ISO 4624)), гідрофобність (кут змочування >90°), механічна міцність і зносостійкість (ASTM D4060), теплостійкість (від -30°C до +80°C). Наведеним критеріям відповідають сучасні полімерні антикорозійні покриття для суден (табл. 1.14) [101-105]. Для прикладу авторами [106] наведено рецептуру епоксидно-цинкового ґрунту, який включає такі компоненти: епоксисмола DGEBA (100%), яку зшивають поліаміновим твердником (23%); цинковий мікропорошок (80%); барит ($BaSO_4$) (15%), який

вводять для додаткового покращення когезії; тиксотропна добавка (Aerosil R202) (2%), необхідна для надання антисидемантаційних властивостей композиції. Результати випробувань показали такі характеристики: адгезія до сталі – 14 МПа (ISO 4624), хімічна стійкість у 3,5% NaCl: >15 000 год (ISO 9227).

Таблиця 1.14

Полімерні антикорозійні покриття для суден

Матеріал	Переваги	Недоліки	Застосування
Епоксидні	Висока адгезія, хімстійкість	Крихкість при низьких температурах	Корпуси, балки
Поліуретанові	Гнучкість, УФ-стійкість	Значна вартість	Палуби, надбудови
Хлоркаучукові	Швидке зшивання, ремонтопридатність	Обмежена термостійкість	Підводні частини корпусу

Відома [107] рецептура силіконового покриття для водного транспорту: силіконовий полімер PDMS (100%); каталізатор (0,1%); нанопорошок SiO_2 (10%), який вводять для підвищення міцності; фторсилан (1%) – додають для гідрофобності композицій. Застосування такого покриття приводить до зниження біообрастання на 85% (ASTM D6990), а коефіцієнт тертя – 0,02.

Авторами [108, 109] доведено, що для підвищення грибостійкості у полімер необхідно вводити мідний купорос (Cu_2O) і наносрібло. Останнє додатково забезпечує бактерицидний ефект. Термін дії таких покриттів – 10…12 років.

Перспективними на сьогодні є інноваційні розробки стосовно застосування самовідновлюваних покриттів на основі епоксидної смоли, наповненої мукрокапсулами DCPD (дициклопентадієн) [110]. У процесі експлуатації при пошкодженні капсули руйнуються, відновлюючи захисний

функціональний шар покриття. Доведено, що ефективність відновлення після механічного пошкодження покриттів – 70…90%.

Авторами праці [111, 112] запропоновано принципи вибору виду покриття за типом судна (табл. 1.15).

Таблиця 1.15

Покриття для суден

Тип судна	Рекомендований склад, %	Товщина покриття, мкм	Термін експлуатації
Вантажні	Епоксид (200) + поліуретан (100)	300	10…12 років
Пасажирські	Поліуретан (2 шари)	250	7…8 років
Військові	Епоксид-цинк (150) + SiO_2 (5)	400	15+ років

На основі наведеного вище можна стверджувати, що для захисту підводної частини суден доцільно формувати двошарове покриття: епоксидний грунт + функціональний шар на основі поліуретану. Для надводної частини суден і палубних механізмів доцільно застосовувати: поліуретани з нанонаповнювачами (TiO_2, нанотрубки, сажа). Це додатково дозволяє, окрім покращення механічних властивостей, підвищити показники УФ-стійкості. Зауважимо перспективність застосування самовідновлюваних епоксидних матеріалів з мікрокапсулами і графеновими добавками.

Антикавітаційні полімерні композити: огляд властивостей та застосування у водному транспорті

Антикавітаційні полімерні композити – це матеріали на основі полімерів (еластомерів, термопластів, реактопластів), модифіковані наповнювачами (наночастки, волокна, мікросфери) для підвищення стійкості до кавітаційної ерозії (руйнування поверхні внаслідок ударних навантажень від «схлопування» (імплозії) газових бульбашок у рідині.

Кавітація – це процес утворення, росту та імплозії газових або парових бульбашок у рідині під дією локальних змін тиску. Це явище супроводжується гідродинамічними ударами, мікроструменями та високими температурами, що призводить до руйнування поверхонь (кавітаційної ерозії).

Кавітація виникає, коли тиск у рідині стає нижчим за тиск насиченої пари (або тиску газового розчину). Це можливо при [113, 114]:

- високій швидкості потоку (наприклад, у гідротурбінах, насосах);
- різкому перепаді тиску (звуження труб, обтікання перешкод);
- вібраціях або ультразвуковому впливі (ультразвукові очищувачі).

Життєвий цикл кавітаційної бульбашки має декілька послідовних етапів. Зародження (нуклеація) – виникнення мікроскопічних бульбашок на дефектах поверхні або в об’ємі рідини. Ріст – бульбашка розширюється через зниження тиску. Схлопування (імплозія) – при попаданні в зону високого тиску бульбашка миттєво колапсує, виділяючи ударну хвилю (до 1000 МПа) і мікрострумені (~100 м/с) [115].

Отже, руйнівний вплив кавітації полягає у тому, що ударні хвилі руйнують кристалічну ґратку матеріалу. Мікрострумені пробивають поверхню (наприклад, у сталевих лопатях гідротурбін). У результаті, імплозія бульбашок прискорює хімічні реакції, призводячи до інтенсифікації перебігу корозійно-ерозійних процесів. У цьому контексті слід виокремити гідродинамічний тип кавітації, яка виникає через швидкісні перепади тиску на поверхні гребних гвинтів, насосів, клапанів.

Фактори, що посилюють ерозію: висока швидкість потоку (> 20 м/с), низька в’язкість рідини і наявність абразивних часток.

Існують наступні методи боротьби з кавітацією [116, 117]: оптимізація форми лопатей/каналів (наприклад, радіальні насоси менш схильні до кавітації); зменшення швидкості потоку; застосування антикавітаційних композитних покриттів на основі поліуретанів, нікель-кобальтових сплавів, поліефіркетонів, епоксидів; деаерація рідин; добавляння в рідину інгібіторів.

Отже констатуємо, що кавітація – складний процес, що поєднує гідродинаміку, термодинаміку та механіку руйнування. Для захисту від неї використовують комбінацію матеріалів з високою ударною в'язкістю та оптимізовані конструкції. Наукові дослідження сьогодні зосереджені на розробленні нових антикавітаційних гібридних армованих тканинами композитів на епоксидній чи поліуретановій основі.

Боротьба з кавітацією на суднах за допомогою армованих епоксидних композитів.

Кавітація на суднах вражає гребні гвинти, рулі, корпуси та інші підводні елементи, викликаючи ерозію, шум і зниження ККД. Для їх захисту ефективно використовують полімерні композити, армовані скляними, вуглецевими та базальтовими тканинами.

Основними полімерними матрицями при створенні антикавітаційних матеріалів є [118-120]:

- поліуретани – високоеластичні, стійкі до ударів (наприклад, поліуретанові покриття гідротурбін);

- епоксидні смоли – високоміцні, їх модифікують наночастками (SiO_2, Al_2O_3, графен);

- поліетиленфталат, поліефікетон – термопласти з високою хімічною стійкістю;

- полідиметилсилоксан – гідрофобний силікон для застосування у морському транспорті.

Основними широко розповсюдженими наповнювачами для наведених вище полімерних матриць є: наночастки (TiO_2, SiO_2, Al_2O_3) – зменшують можливість тріщиноутворення; вуглецеві нанотрубки, фулерени та графени – підвищують міцність на розрив; мікросфери (скляні, керамічні) – амортизують удари; волокна (скловолокно, карбон) – зменшують абразивний знос.

Механізми попередження кавітаційно-ерозійного зносу під час застосування даних покриттів полягає у першу чергу у їх демпфувальній дії,

гідрофобності, а також завдяки підвищеним показникам міцності і твердості адгезивів.

Основними векторами застосування антикавітаційних покриттів на суднах є гідротурбіни, гребні гвинти, трубопроводи для агресивних середовищ, корпуси суден та підводні пристрої.

Як зазначено вище, перспективними напрямком є розроблення гібридних композитів з самозагоювальними властивостями (наприклад, мікрокапсульовані полімери) або біополімерні композити для екологічно безпечних застосувань в межах світового океану. Актуальним є використання саме епоксидних гібридних композитів, що характеризуються високою адгезією до металів і сплавів, хімічною стійкістю до морської води, технологічністю щодо модифікації мікро- і нанопорошками.

При виготовленні гібридних композитів найчастіше застосовують скляні і вуглецеві тканини, які відзначаються наступними характеристиками: питома міцність вища, ніж у сталі, висока стійкість до втоми при циклічних навантаженнях, низька густина, що суттєво зменшує масу конструкції [121, 122]. Останнім часом досить широко у суднобудуванні поширені базальтові тканини, які дешевші за вуглецеві, стійкі до корозії та ультрафіолету і за демпферними властивостями є кращими за скляні та вуглетканини.

Технологія формування покриттів на основі епоксидних композитів полягає у наступному. Підготовка поверхні – абразивне очищення (дробоструменева обробка), нанесення праймера для поліпшення адгезії. Формування композиту: пошарова укладка тканин (наприклад, скляна + вуглецева у гібридному варіанті). Просочення тканин епоксидною смолою з пластифікаторами (наприклад, поліамінами). Полімеризація: нагрівання до 60…80°C або УФ-опромінення для прискорення тверднення.

При цьому широко застосовують варіанти формування гібридних пластиків, у склад яких, окрім тканин, включають епоксидні клеї з наночастками (наприклад, графен, фулерен) або з мікропорошками у вигляді скляних чи керамічних мікросфер (для амортизації ударів).

Конкретними прикладами застосування є гребні гвинти суден [123] (композиція: 3 шари вуглетканини + епоксидна смола з TiO_2). Також – захист механізмів у корпусі суден, розташованих під ватерлінією (базальтові тканини + поліуретановий верхній шар).

Епоксидні пластики зі скляними, вуглецевими і базальтовими тканинами – перспективний спосіб боротьби з кавітацією на суднах. Вони поєднують легкість, міцність і стійкість до агресивних середовищ, перевершуючи традиційні матеріали. Для підвищення ефективності таких матеріалів варто експериментувати з гібридним армуванням та уведенням у полімер добавок у вигляді нано- і мікрочасток.

Як було зазначено вище, кавітаційна ерозія гребних гвинтів – одна з основних причин їхнього руйнування. Для захисту використовують антикавітаційні епоксидні композитні покриття, армовані вуглецевими та базальтовими тканинами, які поєднують високу міцність, стійкість до ударів і корозії. Авторами [124] описано основні вимоги до покриттів для гвинтів: стійкість до імпульсних ударів (від імплозії кавітаційних бульбашок), адгезія до металу (бронза, латунь, нержавіюча сталь, титанові сплави), гідродинамічна ефективність – покриття не повинно порушувати форму лопаті, стійкість до морської води, біообрастання та абразивного зносу.

Типовим прикладом складу покриття, яке відповідає наведеним вище вимогам є така багатошарова система:

1. Ґрунтувальний шар (епоксидна смола з антикорозійними добавками (фосфати цинку, оксиди й карбіди металів) – забезпечує адгезію до металу.

2. Армуючі шари: скляна або вуглецева тканина – для підвищення міцності на розрив + базальтова тканина – для демпфування ударів і стійкості до вібрацій. Таке гібридне армування забезпечує оптимальний баланс міцності та гнучкості.

3. Поверхневий функціональний захисний шар (епоксидна смола з мікро- чи нанонаповнювачами (SiO_2, Al_2O_3, графен) для підвищення твердості.

4. Фінішний поліуретановий верхній шар – для додаткової гідрофобності.

Технологія нанесення такого покриття на поверхню гвинта полягає у наступному [52]. Підготовка поверхні гвинта (дробоструменева обробка для створення шорсткості). Обезжирення ацетоном або ізопропіловим спиртом. Процес нанесення композиту: нанесення праймера (наприклад, Epikote 828 з твердником), укладання тканин (послідовність зазвичай: скляне → базальтове → вуглецеве), вакуумне інфузійне просочення для видалення повітряних пор, полімеризація при 60…80°C впродовж 4…6 годин. Фінішна обробка: шліфування для збереження гідродинамічного профілю, нанесення гідрофобного покриття (наприклад, на основі поліуретану).

Авторами [41, 52] уточнено переваги таких покриттів порівняно з традиційними (табл. 1.16).

Таблиця 1.16

Переваги епоксидних покриттів порівняно з традиційними

Параметр	Метал (бронза)	Гумове покриття	Армований тканинами епоксидний композит
Стійкість до кавітації	Середня	Низька	Висока
Маса	Висока	Середня	Низька
Ремонтопридатність	Складна	Легка	Середня
Термін експлуатації	5…7 років	2…3 роки	10+ років

Цими ж авторами стверджується, що зразки з армованим тканинами покриттям втрачають на 50% менше маси після 100 годин кавітаційного впливу, ніж неармовані епоксидні покриття. Випробування покриттів у морі під час експлуатації суден впродовж 2 років підтверджують, що гвинти з таким адгезивами мають на 30% менше пошкоджень країв лопатей, порівняно з традиційними матеріалами.

Нижче наведено типові приклади проєктів, які на сьогодні вирішують дані питання.

1. Проєкт «Cavitec» (Італія, 2023) [125]: Нанесення епоксидних композитів зі скляними і базальтовими тканинами на гвинти риболовних суден. Результат: зниження кавітаційної ерозії на 35% порівняно з бронзою.

2. Проєкт «Metal-Composite Hybrid» (Японія) [126]. Армований композитний шар (2 мм) наносять на основу. Результат: ресурс збільшено до 10 років.

3. Проєкт «HybridProp» (Норвегія, 2022) [127]. На бронзову основу гребного гвинта наносять армований вуглецевими або скляними тканинами епоксидний пластик. Епоксиматрицю формують з добавками для підвищення зносостійкості (наночастки карбіду кремнію). На завершальному етапі проводять вакуумування.

4. Проєкт «Composite Propellers Ltd» (Великобританія) [128]. Зв’язувач на основі епоксидної або вініл-естерової смоли з вогнестійкими добавками. Модифікованим зв’язувачем змочують вуглецеві та базальтові волокна (альтернатива скловолокну для екологічності). Шари тканин попередньо змочують, укладають вручну з наступним вакуумуванням. Полімеризація при кімнатній температурі або з нагрівом (60…80°C). Результат: економія 30% порівняно з повною заміною гвинта.

Отже, армовані тканинами епоксидні композитні покриття є ефективним рішенням для захисту гребних гвинтів від кавітації. Вони довговічніші за традиційні матеріали, легші та підходять для ремонту існуючих гвинтів. Для максимального ефекту рекомендується комбінувати шари скляної, вуглецевої та базальтової тканини з мікро- й нанодисперсними добавками.

1.4. Висновки та постановка завдань дослідження

Полімерні композити на основі епоксидних смол на сьогодні є важливими і перспективними матеріалами для сучасного водного транспорту, завдяки поєднанню високої міцності, корозійної тривкості, стійкості до вібрацій та

кавітації, а також – меншої маси порівняно з традиційними металами. У п.п. 1.2, 1.3 було описано, що використання полімерних композитів дозволяє підвищити міцність і зменшити масу конструкцій на 20…30%, а це суттєво підвищує ефективність їх застосування у транспортній галузі.

Відзначимо, що епоксидні композити демонструють вищу адгезію до волокон та металів, а також кращі експлуатаційні характеристики порівняно з поліефірними, вініл-ефірними й поліуретановими аналогами. Це доводить їх необхідність для застосування у морських конструкціях, які працюють в критично важливих умовах. Водночас власники сучасних суден ставлять нові умови щодо покращення експлуатаційних властивостей відомих сьогодні полімерних матеріалів у комплексі. Для цього при отриманні нових епоксипластів доцільно проводити пластифікацію епоксидних смол, модифікацію компаундів наночастками, наповнення композицій мікродобавками з наступним формуванням гібридних композитів на основі попередньо розроблених полімерних зв’язувачів та армуючих тканин (скляна, вуглецева, базальтова). Це дозволить підвищити показники адгезійних і когезійних властивостей з одного боку та теплофізичних характеристик з іншого боку. У комплексі це приведе до покращення таких експлуатаційних характеристик, як корозійна та антикавітаційна стійкість, що передбачає збільшення ресурсу роботи ключових вузлів і механізмів сучасних суден.

Зауважимо перспективність використання у водному транспорті саме гібридних композитів, що поєднують пластифіковану епоксиматрицю, нано- і мікродисперсні наповнювачі та армуючі тканини. На нашу думку, лише такий підхід у поєднанні даних інгредієнтів забезпечить синергетичний ефект у покращенні властивостей матеріалів. При цьому, вирішення проблеми ерозійно-кавітаційного руйнування суднових деталей (гребних гвинтів, лопатей турбін тощо) полягає саме у застосуванні гібридних епоксикомпозитів, що суттєво збільшить термін експлуатації обладнання і забезпечить ресурсозбереження водного транспорту. Необхідним при цьому є розроблення нової технології формування епоксипластів для відновлення деталей і

механізмів засобів транспорту, яка включатиме вакуумне інфузійне просочення та використання препрегів для забезпечення високої якості і міцності антикавітаційних покриттів для металевих конструкцій.

Отже, полімерні гібридні композити відкривають нові можливості для створення ефективних, екологічно безпечних та економічно вигідних рішень у суднобудуванні й при ремонті засобів водного транспорту, визначаючи технологічний прогрес галузі на найближчі десятиліття.

Перспективні завдання для дисертаційного дослідження:

1. Оптимізувати вміст пластифікатора у епоксидному компаунді для поліпшення реологічних властивостей і досягнення балансу між пластичністю, ударною в’язкістю зі збереженням механічних властивостей матеріалів.

2. Розробити новий композиційний зв’язувач з поліпшеними адгезійно-когезійними властивостями і теплостійкістю на основі пластифікованої епоксидної смоли, наповненої нано- і мікродобавками.

3. На основі статистичного аналізу попередніх результатів дослідження властивостей композитів у комплексі з використанням алгоритмів машинного навчання розробити метод прогнозування показників властивостей реактопластів для покриттів деталей водного транспорту.

4. Дослідити механічні властивості епоксикомпозитів на основі пластифікованої епоксидної смоли і незалежно скляних, вуглецевих і базальтових тканин, оптимізувати кількість шарів тканин у композитах та провести порівняльний аналіз впливу фізичної природи волокон на когезійну міцність пластиків.

5. Дослідити механічні властивості, повзучість і гідроабразивну зносостійкість гібридних армованих композитів (поєднання різних типів тканин) для створення легких і міцних конструкцій з підвищеною стійкістю до кавітаційних гідроударів.

6. На основі результатів дослідження обґрунтувати послідовність укладання тканин при формуванні гібридних епоксикомпозитів за критеріями повзучості і гіроабразивної зносостійкості. Оптимізувати склад та структуру

багатошарових композитів для захисту гребних гвинтів та інших критичних вузлів від кавітаційної ерозії.

7. Розробити технологію формування антикавітаційних і стійких до гідроабразивного зносу покриттів з використанням вакуумного інфузійного просочення для підвищення їх ефективності. Впровадити інноваційну технологію для виробництва й ремонту великогабаритних суднових конструкцій із розроблених композитів.

РОЗДІЛ 2
ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі наведено відомості про компоненти для формування матриці, а також описано наповнювачі, які вибрано для отримання композитних матеріалів (КМ). Описано їх фізичні і хімічні властивості, наведено ключові параметри і характеристики. Обґрунтовано необхідність їх вибору з акцентом на формування матеріалів для підвищення характеристик деталей водного транспорту. Окрім того зазначено, що при розробленні нових епоксипластів необхідно застосовувати скляну, вуглецеву і базальтову тканини. Описано властивості тканин, сфери їх використання на сьогодні, а також проведено порівняльний аналіз доцільності їх застосування у конкретних вузлах і механізмах сучасних суден.

Додатково у розділі наведено опис методів випробувань реологічних, механічних, теплофізичних властивостей і експлуатаційних характеристик КМ з посиланням на світові стандарти.

2.1. Матеріали для дослідження

Під час формування полімерних композицій за основу було вибрано епоксидну смолу DER 331 (ISO 9001), яка є продуктом реакції епіхлоргідрину і бісфенолу А. DER 331 – це німецький аналог епоксидної смоли ЕД-22, яку виробляє фірма «Olin Corporation» (Німеччина). Прозору епоксидну смолу DER 331 застосовують при виготовленні скло- та інших видів пластиків, композитних матеріалів, що використовуються у будівництві, авто-, авіа- і морському транспорті. Зокрема, вона знаходить застосування при виготовленні корпусів катерів, яхт та човнів. Також її широко використовують для заливання стільниць або підлоги. Важливим є те, що вона відносно рідка, тому використовується не тільки для виготовлення виробів, але й для просочення скляних, вуглецевих й базальтових тканин при виготовленні корпусів суден, автомобілів та авіаконструкцій.

Важливими її властивостями є: прозорість, діелектричні характеристики, добра адгезія до скла, дерева, пластиків, металів і їх сплавів, кераміки, хімічна стійкість до агресивних середовищ. Основні хіміко-технічні характеристики епоксидної смоли DER 331 наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хіміко-технічні характеристики смоли DER 331

Властивість	Значення	Метод
Колір (платино-кобальтова шкала)	75	ASTM D-1209
Епоксидна еквівалентна маса, г/екв.	182…192	ASTM D-1652
Вміст епоксигруп, ммоль/кг (%)	5200…5500 (22,4…23,6)	ASTM D-1652
Вміст хлору, ppm	500	RPM 105 D
Вміст епіхлоргідрину, ppm	5	RPM 900 A
Вміст води, ppm	700	ASTM T203-92b
Густина при 25°С, г/см^3	1,16	ASTM D-4052
Динамічна в’язкість при 25°С (мПа·с)	11000…14000	ASTM D-445
Температура спалаху, °С	252	ASTM D-93

З метою поліпшення реологічних властивостей епоксидного зв’язувача у смолу DER 331 у вигляді пластифікатора вводили аліфатичну смолу ДЕГ-1 (ТУ 2225-390-04872688-98). ДЕГ-1 уводять до складу епоксидних смол як пластифікатор і модифікатор, що має властивості активного розріджувача, надає смолі еластичність, ударну в’язкість і стійкість до перепадів температури. Смола ДЕГ-1 добре поєднується з епоксидною смолою. Рекомендовані концентрації 2…10 %, найчастіше використовують концентрації 5…7 %. При підвищенні вмісту смоли ДЕГ-1 у композиції до 20 % формується матеріал з невисокими показниками когезійної міцності.

Діетиленгліколь (дигліколь, ДЕГ) – це хімічна сполука, що належить до двоатомних спиртів, двоетиленовий спирт. Молярна маса – 106,12 г/моль, густина – 1,118 г/см^3. Хімічна формула має наступний вигляд: $C_4H_{10}O_3$, HO-

CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH. Структурна формула диетиленгліколю наведена на рис. 2.1.

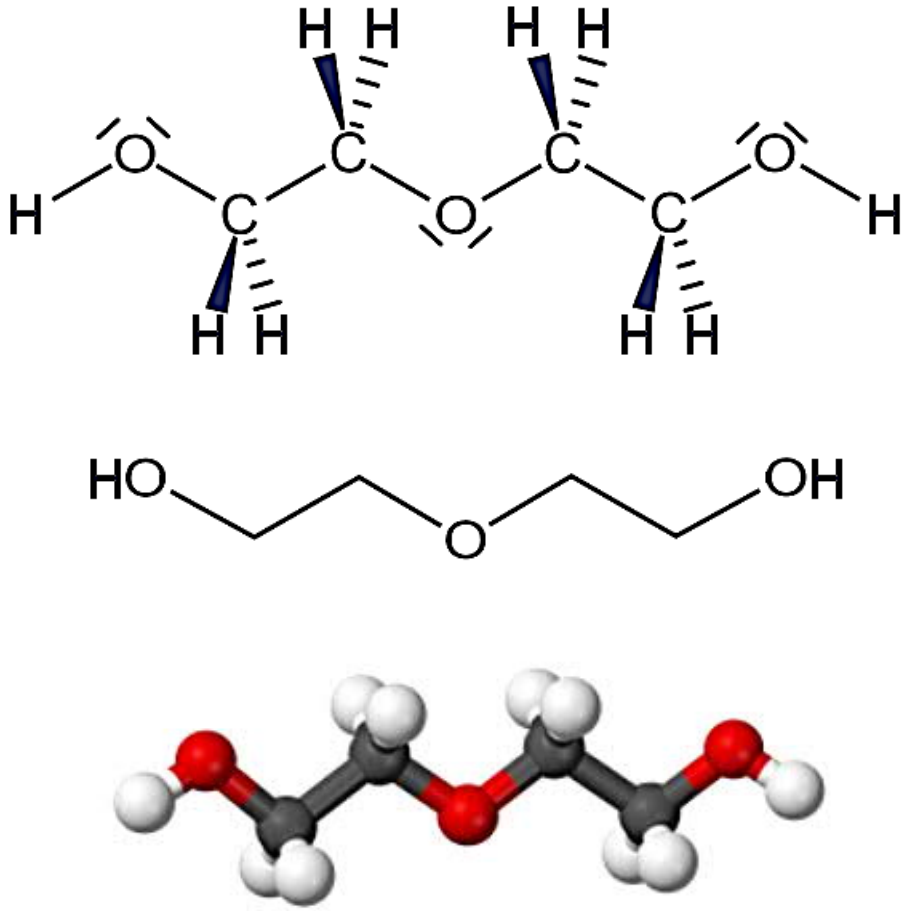


Рис. 2.1. Структурна формула диетиленгліколю

ДЕГ-1 є продуктом конденсації багатоатомних спиртів з епіхлоргідрином та подальшим дегідрохлоруванням їдким натром. Смола розчинна у воді, спиртах, ацетоні. Продукт застосовують у вигляді активного розріджувача і пластифікатора при формуванні заливальних, просочувальних, клейових і герметизуючих композицій на основі епоксидно-діанових смол, епоксидних зв'язувачів для скло- й вуглепластиків, клеїв, компаундів в різних галузях промисловості, авіа- і суднобудуванні, а також для обробки тканин.

Основні хімічні властивості даної речовини виглядають наступним чином [129]:

- формування внутрішніх та міжмолекулярних зв’язків з іншими реактивами, які містять електронегативний атом (наприклад, з водою чи амінами). Це відбувається через наявність у молекулі ДЕГ двоспиртових груп;

- схильність до мимовільного окиснення у присутності повітря. Цей процес може відбуватись з великою інтенсивністю, якщо у гомогенній системі присутні домішки пероксидних сполук (перекису водню, гідропероксиди), або у випадку використання інгібіторів (хінонів та гідрохінонів);

- діетиленгліколю характерні властивості діолів та складних ефірів. При поєднанні з кислотами карбонового класу, а також їх ангідридами та хлорангідридами дана сполука призводить до утворення моноефірів і діефірів. Якщо скомпонувати його з альдегідами та кетонами за умови наявності каталізуючого компонента (а саме ортофосфорної кислоти), з’являться відповідні циклічні ацеталі.

Основні хіміко-технічні характеристики смоли ДЕГ-1 наведено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Хіміко-технічні характеристики смоли ДЕГ-1

Властивість	Значення
Зовнішній вигляд	Низька маслянista рідина від світло-жовтого до червоно-коричневого кольору
Масова частка епоксидних груп, %, не менше	25,0
Масова частка іонів хлору, %, не більше	0,05
Масова частка летких речовин, %, не більше	1,5
Динамічна в’язкість при 25°С (Па·с)	0,07
Температура плавлення, °С	-7,8
Температура кипіння, °С	245
Температура спалаху, °С	124

Для затверджування епоксидних композицій використано поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 2413-357-00203447-99). Хімічна формула ПЕПА є такою: $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$. Відзначимо, що ПЕПА є широкорозповсюдженим і економічним твердником для епоксидних смол. Має виражене забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Для нього характерна низька екзотермічність полімеризації. При постійному перемішуванні під час внесення в смолу ризик закипання композиції нижчий, ніж при роботі з іншими твердниками. Співвідношення смоли до твердника за масою 10:1 (на 10 частин смоли припадає 1 частина твердника, що відповідає 9 % за об'ємом). Твердник призначений для зшивання епоксидних смол при кімнатній та зниженій температурах в умовах підвищеної вологості. Основні хіміко-технічні характеристики твердника ПЕПА наведено у табл. 2.3.

Як наповнювачі для поліпшення фізико-механічних й теплофізичних властивостей композитів нами застосовано нано- і мікророзмірні порошки.

У вигляді нанонаповнювача використано вуглецеві нанотрубки – топологічна форма наночасток у вигляді порожнистого нанорозмірного стрижня. Вуглецеві нанотрубки – це великий клас різноманітних циліндричних наночасток, що утворені завдяки впорядковано розташованим атомам вуглецю, які вздовж осі мають внутрішню порожнину. Атоми вуглецю утворюють у стінках нанотрубок сітки із шестикутників. У вуглецевих нанотрубках, на відміну іншої форми вуглецю – графіту, сітки згорнуті в циліндри, рулони чи конуси.

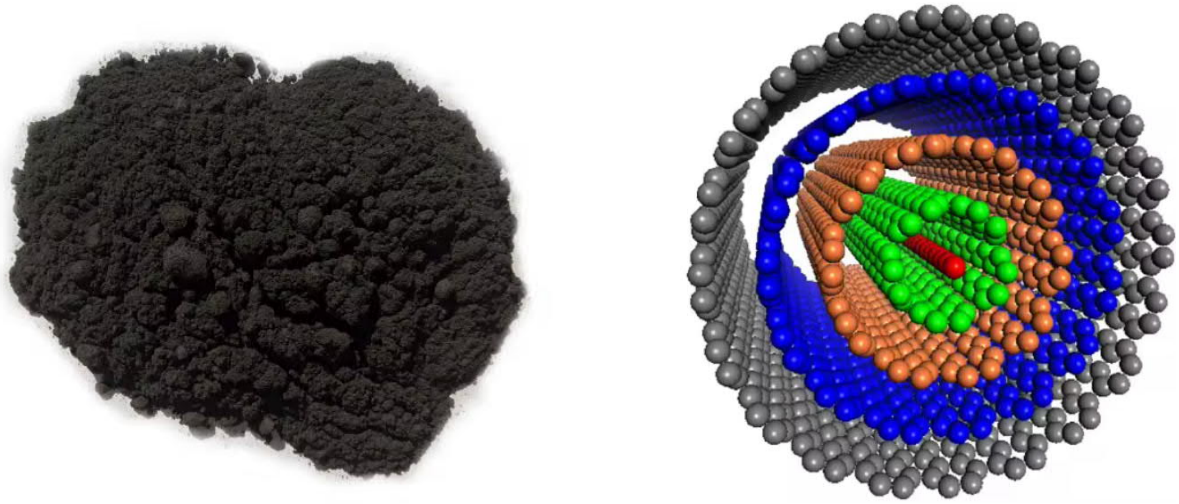
Безпосередньо у роботі нами застосовано нанотрубки у вигляді порошку MWCNT, розробленого фірмою «Гуанчжоу Hongwu Material Technology Co., Ltd.» (Китай). Нанопорошок MWCNT – це кристали графіту нанокласу, моно- або багатошарові лускаті графіти у формі MWCNT. У роботі застосовано багатошарові нонотрубки, загальний вигляд яких наведено на рис. 2.2. Спеціальна конструкція нанотрубки оточує центральний вал спірально-кутовою завитою спіраллю та перетворюється на безшовну циліндричну трубку. MWCNT має особливі властивості та може використовуватися в електроніці,

машинобудуванні, медицині, енергетиці, хімічній промисловості, оптиці та інших галузях при використанні полімерних КМ. MWCNT мають надзвичайну міцність та унікальні механічні й електричні властивості, що робить їх ефективними добавками при виробництві композитів (табл. 2.4).

Таблиця 2.3

Хіміко-технічні характеристики твердника ПЕПА

Властивість	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору без механічних включень. Допускається зелене забарвлення продукту.
Молекулярна маса	230…250
Масова частка азоту, %, не менше	30
Масова частка мінеральних домішок, %, не більше	0,2
Масова частка фракції, що відганяється при залишковому тиску 1,3 кПа (10 мм рт.ст.) у температурних межах: - до 75°С, %, не більше - від 75°С до 200°С, %, не менше Масова частка кубового залишку, що кипить вище 200°С, %, в межах	 1 23 65…75
Масова частка третинних аміногруп, %, в межах	5…9
Масова частка води, %, не більше	2
Густина при 25°С, г/см^3	1,017
Температура кипіння, °С	350
Температура спалаху, °С	104
Затверджувальна здатність, год	≤1,2



а) б)

Рис. 2.2. Загальний вигляд MWCNT (а) та його структура (б) [130]

Таблиця 2.4

Характеристики порошку MWCNT

Назва елемента	Багатостінні вуглецеві нанотрубки MWCNT
Номер CAS	308068-56-6
Номер EINECS	231-153-3
Чистота (%)	99
Колір	Чорний
Клас	Нанопорошок
Форма	Дисперсії
Діаметр	10…30 нм
Довжина	5…20 мкм
Функціональні вимоги щодо застосування	-OH, -COOH, металеве покриття, графітизація з додаванням азоту
Питома площа поверхні, $м^2/г$	≥90
Насипна густина, $г/см^3$	0,3…0,6
Термостійкість, °C	до 600
Походження	Сюйчжоу, Цзянсу, Китай
Вартість, 1г	3,5…4,0 $

Міцність та гнучкість багатостінних вуглецевих нанотрубок можуть забезпечити прогнозований контроль нанорозмірних структур в полімерній або металевій основі. Багатостінні вуглецеві нанотрубки уже на сьогодні мають важливе значення у нанотехнологічній інженерії.

Через незначний діаметр та наявність кута нахилу спіралі багатостінна вуглецева нанотрубка MWCNT має високі показники механічної міцності та напівпровідникову властивість. MWCNT суттєво підвищують когезійні характеристики металевих і полімерних конструкцій без зміни їх маси і об’єму. Це особливо актуально для аерокосмічної, авіаційної промисловості і суднобудування.

Додатково у вигляді нанодобавки застосовано наносажу CARBON BLACK PowCarbon N220 виробництва компанії «Orida Chemical Co., Ltd» (Китай). CARBON BLACK PowCarbon N220 – це вид технічного вуглецю з поліпшеними армуючими властивостями, що дозволяє підвищити міцність, відносну деформацію, стійкість до розриву, зносостійкість та еластичність полімерних композитів (рис. 2.3). Технічний вуглець N220 в основному використовують для виготовлення протекторів, кордних сумішей та промислових виробів з полімерних матеріалів. Також з високою ефективністю його застосовують як зміцнювальний агент та наповнювач для полімерних матеріалів, які формують методом лиття.



Рис. 2.3. Загальний вигляд нанопорошку CARBON BLACK PowCarbon N220

Уведення у полімер технічного вуглецю N220 забезпечує підвищення міцності, стійкості до розриву, зсуву та стиснення, що уповільнює старіння матеріалів. Крім цього, наявність у гетерогенних системах сажі сприяє підвищенню їх еластичності та стійкості до відносних деформацій. Слід зазначити, шо наповненні нанокарбоном композити відзначаються підвищеною твердістю та стійкістю до втоми, їх ефективно використовують в умовах впливу високої температури і тиску. Як наслідок, відмітимо високі показники зносостійкості та корозійної тривкості пластиків з незначним вмістом технічного вуглецю N220. У першу чергу це зумовлено тим, що технічна наносажа N220 має питому площу поверхні ≈110 м²/г та високий ступінь структурності (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

Характеристики порошку CARBON BLACK PowCarbon N220

Назва елемента	Сажа, нанопорошковий вуглець N220
Номер CAS	1333-86-4
Чистота (%)	99
Колір	Чорний
Клас	Нанопорошок
Форма	Дисперсії
Діаметр	24 нм
Функціональні вимоги щодо застосування	Модифікатор для полімерів
Питома площа поверхні, $м^2/г$	110
Насипна густина, $г/см^3$	0,35…0,45
Поглинання йоду, г/кг	121±7
Вміст золи, %, макс.	0,5
Домішки, %	немає
Походження	Шаньдун, Китай
Вартість, 25 кг	2,5…3,0 $

У вигляді мікродисперсних добавок у роботі використано порошки оксиду хрому (Cr_2O_3) і карбіду кремнію (SiC) з розміром часток 20 мкм і 40 мкм відповідно.

Зелений оксид хрому, також відомий як оксид хрому (III) і оксид хрому (ISO 4621:1986), є зеленим кристалом сімейства гексагональних кристалів або аморфним порошком з металевим блиском (рис. 2.4). Нерозчинний у воді, спиртах, кислотах та лугах. Розчинний у гарячому розчині бромату лужного металу. Стійкий до світла, атмосфери, високої температури та агресивних газів. Характеризується магнетизмом.



Рис. 2.4. Загальний вигляд порошку оксиду хрому (III)

Процес виробництва зеленого оксиду хрому: виробляється шляхом змішування дихромату калію та сірки, реакції відновлення, мокрого подрібнення, промивання гарячою водою, фільтрування, сушіння та дроблення. Хромовий ангідрид також можна отримати термічним розкладанням при 1100 °C, подальшим охолодженням та високошвидкісним дробленням.

Використання зеленого оксиду хрому: переважно використовують при термічному обробленні для виробництва хрому та карбіду хрому. Застосовують як добавку для емалі, кераміки, пластиків, будівельних матеріалів, покриттів, абразивних матеріалів, зеленої полірувальної пасти тощо.

Основні характеристики оксиду хрому наведено у табл. 2.6. Крім того, відзначимо його підвищену хімічну стійкість, інертність до дії кислот, лугів, окиснювачів та відновників. Не вступає в реакцію з розчинниками. Термостійкість досить висока (>1000°C). Не розплавляється і не розкладається в умовах переробки полімерів. Відмінна світлостійкість – не вицвітає під дією ультрафіолетового випромінювання навіть при тривалому експонуванні. Висока атмосферостійкість, позаяк він не руйнується при дії вологи, сонячного опромінення, солоної води та коливань температури, що є ключовим для морських умов. Щодо антикорозійних властивостей відзначимо, що оксид хрому (III) є пасивуючим агентом. У композиціях з бар'єрними пігментами (наприклад, фосфатом цинку) він сприяє підвищенню захисних властивостей покриттів. Оксид хрому (III) вважається малотоксичним (на відміну від оксиду хрому (VI), який є канцерогенним). Однак пил Cr_2O_3 при вдиханні може бути шкідливим, тому при роботі з ним потрібно дотримуватися заходів безпеки.

Таблиця 2.6

Характеристики порошку оксиду хрому

Назва елемента	Оксид хрому (III), Cr_2O_3
Номер CAS	1308-38-9
Чистота (%)	99,7
Колір	Зелений
Клас	Мікропорошок
Форма	Дисперсії
Діаметр	10…20 мкм
Питома площа поверхні, $м^2/г$	3…15
Густина, $г/см^3$	5,21
Насипна густина, $г/см^3$	0,8…1,2
Температура плавлення, °C	2440
Температура кипіння, °C	4000
Вартість, 1 кг	7,0…8,5 $

Отже, зелений оксид хрому (III) – це високоякісний, надійний та довговічний мікронаповнювач, ідеально підібраний для суворих умов експлуатації у водному транспорті завдяки винятковій атмосферо-, світло- та хімічній стійкості, а також антикорозійним властивостям.

Карбід кремнію (SiC) (ISO 8486-2:2007) часто використовують як наповнювач для підвищення міцності, твердості та теплопровідності полімерів. Карбід кремнію – це надтвердий синтетичний матеріал, що складається з кремнію та вуглецю (рис. 2.5). Він існує у багатьох кристалічних модифікаціях (найпоширеніші – гексагональні α-SiC і кубічна β-SiC).



Рис. 2.5. Загальний вигляд порошку карбіду кремнію

Ключові властивості та характеристики карбіду кремнію:

- надвисока твердість: ≈9,5 за шкалою Мооса (для порівняння: алмаз – 10, оксид хрому – 8-9) – тобто, він є одним з найтвердіших матеріалів у світі, відмінним абразивом;

- висока міцність і жорсткість: має високий модуль пружності (≈410…450 ГПа), що вдвічі вище, ніж у сталі;

- відмінна зносостійкість: SiC характеризується винятковим опором до абразивного зношування, перевершуючи більшість металів та полімерів;

- висока теплопровідність (≈120…270 Вт/(м·К)) – цей показник є значно вищим, ніж у багатьох металів і кераміки, що забезпечує ефективний відвід тепла;

- низький коефіцієнт теплового розширення (≈4,5·10^{-6} 1/К), що забезпечує стабільність розмірів при температурних коливаннях;

- хімічна інертність до дії кислот, лугів, окиснювачів та солоної води.

Основні показники властивостей карбіду кремнію наведено у табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Характеристики порошку карбіду кремнію

Назва елемента	Карбід кремнію, SiC
Номер CAS	409-21-2
Чистота (%)	98
Домішки (%): SiO_2 H_2O_3 Fe_2O_3	 1 0,5 макс. 0,4 макс.
Колір	Чорний або зелений
Клас	Мікропорошок
Форма	Дисперсії
Діаметр	36…40 мкм
Питома площа поверхні, $м^2/г$	0,1…5
Густина, $г/см^3$	3,20…3,45
Насипна густина, $г/см^3$	1,2…1,6
Температура плавлення, °С	2600
Вартість, 1 кг	5,0…5,5 $

Виходячи з наведених вище властивостей мікродобавки, можна констатувати, що карбід кремнію доцільно застосовувати у вигляді наповнювача при отриманні антифрикційних та зносостійких покриттів у морському транспорті для захисту від кавітації корпусу суден, гребних гвинтів, кермових пристроїв. Також він може бути ефективним при формуванні антикорозійних покриттів, що працюють в агресивному морському середовищі.

Сучасний водний транспорт неможливий без інноваційних матеріалів, серед яких ключове місце займають армуючі тканини. Скляні, вуглецеві та базальтові тканини застосовують як основу для легких, міцних та довговічних композитних конструкцій. Ці матеріали революціонізували суднобудування, дозволивши створювати корпуси з надзвичайною стійкістю до корозії, вібрації та екстремальних навантажень. Вибір конкретної тканини визначає не лише міцність судна, але й його швидкісні якості, енергоефективність та вартість виробництва. Кожен тип тканини має унікальні фізико-хімічні властивості, що роблять їх оптимальними для різних завдань. Розвиток матеріалознавства постійно розширює сферу застосування цих тканин, від підводних апаратів до військових кораблів. Екологічні виклики сучасності стимулюють пошук нових рішень, таких як базальтові тканини, які відрізняються натуральним походженням. Дослідження в галузі композитів продовжують відкривати нові горизонти для створення швидших, безпечніших та ефективніших суден.

У роботі використано скляну, вуглецеву і базальтову тканини (товщина 0,2 мм). Діаметр волокон 11…13 мкм.

Виходячи з наведеного вище, зазначимо, що скляна, вуглецева та базальтова тканини є ключовими армуючими матеріалами у сучасному суднобудуванні. Скляна тканина – найпоширеніший та найдоступніший варіант, ідеальний для корпусів середнього рівня навантаження. Її застосування забезпечує баланс міцності, довговічності та стійкості до впливу солоної води.

Вуглецева тканина відрізняється надзвичайною міцністю та жорсткістю при мінімальній масі. Її використовують у високотехнологічних яхтах та

катерах для підвищення швидкості та маневреності. Головні недоліки вуглецю – висока вартість та ризик гальванічної корозії при контакті з металами.

Базальтова тканина займає проміжне положення між скляною і базальтовою. Базальтова нитка міцніша за скловолокно і дешевша за вуглецеве волокно. Ключові переваги базальтової тканини – відмінна стійкість до вібрацій, ударів та високих температур. Базальт також має найкращу стійкість до абразивного зношування, що важливо для підводної частини корпусу.

Усі три типи тканин використовують у вигляді полімерних композитів. Вибір матеріалу залежить від вимог до продуктивності, бюджету та умов експлуатації судна. Основні властивості описаних вище тканин наведено у табл. 2.8 [52].

Таблиця 2.8

Порівняльна таблиця властивостей тканин

Властивість	Скляна тканина	Вуглецева тканина	Базальтова тканина
Густина (г/см³)	2,4…2,6	1,4…1,6	2,6…2,8
Міцність на розрив (МПа)	2000…3500	3500…6000	3000…4800
Модуль пружності (ГПа)	70…80	230…600	90…110
Стійкість до ударів	Середня	Низька	Висока
Стійкість до втоми	Середня	Відмінна	Добра
Хімічна стійкість (вода/сіль)	Добра	Відмінна	Відмінна
Термостійкість (°C)	≈350	≈400-500	≈700
Електропровідність	Діелектрик	Провідник	Діелектрик
Вартість	Найнижча	Найвища	Середня
Основна перевага	Ціна, ударна в’язкість	Міцність, жорсткість	Хімічна і термостійкість
Основний недолік	Корозія в лугах	Ціна, електро-провідність	Маса

Отже, можна констатувати, що скляна тканина – універсальний економний варіант для більшості корпусів. Вуглецеву тканину слід застосовувати деталей суден, що працюють в критичних умовах, де маса та жорсткість важливі. Базальтова тканина – перспективний матеріал для підвищення міцності, корозійної та ударостійкості.

2.2. Технологія та режими формування полімерних композитів

Процес формування полімерних композитів включає такі етапи:

1. Підготовка компонентів проводиться до змішування, оскільки після об’єднання інгредієнтів суміш застигає впродовж 40…60 хв.

2. Змішування виконується ручним способом за допомогою дриля зі спеціальною мішалкою (600…800 об/хв) впродовж 3…5 хв.

3. За можливості, проводять гідродинамічне змішування при 25…30°С впродовж 5 хв з подальшим ультразвуковим обробленням (2,5…3,5 хв).

4. Після охолодження суміші до кімнатної температури (≈30…40 хв) додають твердник і перемішують впродовж 3…5 хв.

Особливості роботи з композитами:

- для запобігання осідання наповнювача перед використанням рекомендовано перемішати суміш (смола + пластифікатор + наповнювач);

- після введення твердника суміш витримують 5…10 хв (залежно від температури) для деаерації.

Заливка та термообробка:

- форму заповнюють повільно та безперервно для видалення повітря;
- витримка при кімнатній температурі (295 ± 2 K) впродовж 12 год;
- нагрівання до 393 ± 2 K, витримка 2 год, охолодження до 293 ± 2 K.

Ця методика забезпечує отримання якісних КМ з мінімальною кількістю дефектів.

2.3. Ультразвукова обробка епоксидних композицій

Нами застосовано стандартну методику і установку для обробки гетерогенних композицій ультразвуковим полем. Для цього використовували ультразвуковий диспергатор моделі LUD-750F компанії Laboao (Китай). Зазначимо, що ультразвукову обробку (УЗО) оліґомерних композицій проводили на попередній стадії формування матеріалу (до введення твердника). Це забезпечує інтенсивний перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при формуванні КМ.

Ультразвуковий диспергатор Laboao LUD-750F – компактний прилад, призначений для ультразвукової обробки композицій, а також спеціально розроблений для диспергування матеріалів (рис. 2.6). Він має характеристики високої вихідної потужності і достатній дисперсійний ефект.

Диспергатор Laboao LUD-750F складається з таких елементів: генератор електричних високочастотних коливань, підсилювач коливань, магніто-стрикційний перетворювач, хвилевід-концентратор пружних коливань, формуючі наконечники змінної товщини та площі.



Рис. 2.6. Загальний вигляд ультразвукового диспергатора Laboao LUD-750F

Обладнання з успіхом застосовується в різних галузях науки, наприклад, у фізико-хімії матеріалів: диспергування, емульгування та гомогенізація композицій з нано- і мікродобавками. Підсвічування на РК-дисплей з великим екраном полегшують роботу з цим приладом (рис. 2.7). У систему диспергатора завантажено нове програмне забезпечення, що надає централізоване керування центральним мікрокомп’ютером. Режими функціонування: з імпульсною, безперервною роботою та функцією тестування. Обладнаний сигналізацією при відхиленні від заданих параметрів температури, навантаження і тривалості роботи.



Рис. 2.7. Процес налаштовування режимів УЗ диспергування на РК-дисплеї

Ступінь ультразвукової потужності плавно регулюється з кроком 1%. Диспергатор має переваги імпульсної й безперервної роботи та функцію тестування. Час ультразвуку, час перерви та загальний час може бути заданий з точністю до 0,1 с.

Характеристики ультразвукового диспергатора Laboao LUD-750F: потужність – 1500 Вт, діапазон регулювання потужності: 20…99 %, глибина випадкової дисперсії – d = 10 мм, частота магнітострикційного перетворювача: 19,5…20,5 кГц (автоматичне налаштування резонансної частоти), тривалість циклу: 0,1…99,9 с (пауза/робота) – встановлюється самостійно.

Ультразвукову енергію використовували на стадії формування композицій. При цьому на початковому етапі зважували інгредієнти (рис. 2.8,а) та механічно перемішували композицію (рис. 2.8,б). Далі проводили УЗО композиції з об’ємом 60 мл впродовж 3 хв за режимом: час дії ультразвуку – 60 с, час перерви – 20 с (рис. 2.9). Після цього вводили твердник і заливали оліґомерну композицію у форму або наносили її на поверхню деталі традиційним способом. Такий метод дозволяє суттєво збільшити швидкість суміщення інґредієнтів композиції і її дегазацію.



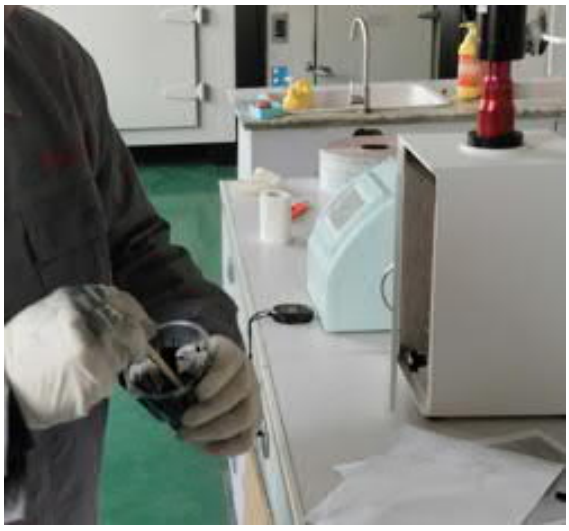


Рис. 2.8. Процес зважування інгредієнтів (а) та механічного перемішування композицій (б) перед УЗО





а) б)

Рис. 2.9. Композиція з нанонаповнювачем до (а) і після (б) УЗО (вигляд зверху)

2.4. Методи дослідження

Нові КМ для водного транспорту повинні відповідати вимогам замовників щодо підвищених показників експлуатаційних характеристик в комплексі. Тому нами вибрано сучасні стандартні методи випробувань реологічних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей полімерних композитів, що передбачають аналіз як адгезійних, так і когезійних властивостей матеріалів, сформованих на основі пластифікованої епоксидної матриці з нано- та мікродобавками і синтетичних тканин різної природи.

2.4.1. Реологічні властивості композицій. Для дослідження реологічних властивостей епоксидних композицій використовували віскозиметр NDJ-1S (рис. 2.10-2.12). Даний віскозиметр має високу чутливість вимірювання, підвищений захист від перешкод, високу продуктивність, надійні результати випробувань і зручність в експлуатації.

Віскозиметр NDJ-1S обладнаний цифровим дисплеєм (рис. 2.11,а). Прилад є новим поколінням модифікації механічних конструкцій, де забезпечено технологічні аспекти управління мікрокомп’ютером та RS-232C інтерфейс принтера, який реалізує оптимізацію збору необхідних даних. Екран дисплея забезпечує високу яскравість, а світлодіодний дисплей із синім підсвічуванням, що сприяє чіткості відображення даних.

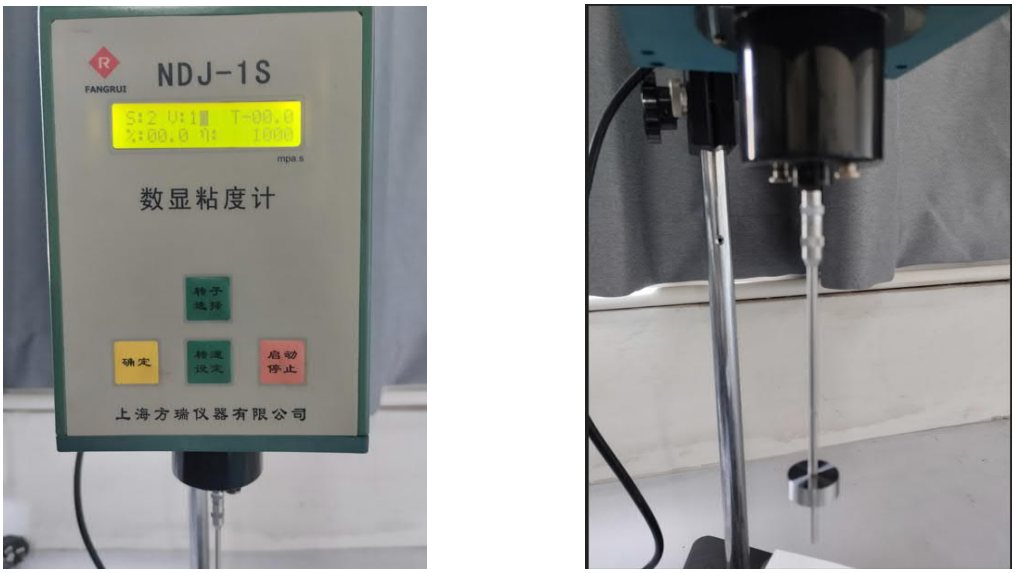
Ротаційний віскозиметр NDJ-1 – це обладнання, яке призначене для вимірювання абсолютної в’язкості ньютонівських рідин і умовної в’язкості неньютонівських рідин. Прилад призначений для вимірювання в’язкості рідин і, зокрема, опору при крученні ротора у визначеному діапазоні вимірювання. Зазвичай його застосовують для вимірювання в’язкості фарб, полімерних композицій, клеїв та інших рідин.

Особливістю роботи ротаційного віскозиметра полягає в тому, що під час обертання ротора в рідині створюється крутний момент в’язкості, який діє на ротор (рис. 2.11,б). Апріорі передбачено, що велика в’язкість рідини забезпечує створення більшого в’язкого моменту і навпаки: незначна в’язкість рідини

зумовлює утворення невеликого в’язкого моменту сил. В’язкий момент сили опору, що діє на ротор, фіксується датчиком, внаслідок чого в’язкість вимірюваної рідини виводиться автоматично на екран після комп’ютерної обробки.



Рис. 2.10. Загальний вигляд віскозиметра NDJ-1S



а) б)

Рис. 2.11. Цифровий дисплей віскозиметра (а) та вигляд ротора (б)

Віскозиметр оснащений фіксованим пристроєм керування, який забезпечує високу точність показів при високих швидкостях обертання ротора (рис. 2.12). Для цього також у приладі використовується синхронний двигун зі стабільною швидкістю обертання. Додатково встановлено ваговий диск, який через проміжний вал забезпечує обертання ротора (у комплекті чотири типи роторів). За допомогою спеціальної поворотної ручки керують системою передач і зчеплення, що дозволяє змінювати швидкість обертання ротора. Відповідно до діапазону вимірювання в'язкості рідини можна вибрати чотири швидкості обертання ротора (6, 12, 30, 60 об/хв). Основні характеристики віскозиметра NDJ-1S наведено у табл. 2.9.



а) б)

Рис. 2.12. Підготовка приладу до роботи (а) та проведення експерименту (б)

Таблиця 2.9

Характеристики віскозиметра NDJ-1S

Модель №	NDJ-1S
Діапазон вимірювання	1…1×10^5 мПа·с
Характеристики ротора	1, 2, 3, 4 ротор (додатковий ротор може вимірювати в'язкість у діапазоні 0,1…10 мПа·с)

Продовження таблиці 2.9

Швидкість обертання ротора	6, 12, 30, 60 об/хв
Автоматизація одиничних вимірювань	Після стабілізації результатів вимірювання ротор автоматично зупиняється
Точність вимірювання	± 2 % (Ньютонівська рідина)
Інтерфейс датчика температури	√
Інтерфейс ПК	√
Інтерфейс принтера	√
Джерело живлення	AC110-240V 50/60 Гц DC12V
Робоче середовище	Діапазон температур – -35…5 ℃, відносна вологість – не більше 80 %

2.4.2. Адгезійна міцність і залишкові напруження. Адгезійну міцність при відриві досліджували згідно ISO 4624:2016 «Фарби та лаки. Визначення адгезії за допомогою відриву». Метою було визначення сили адгезії між покриттям і підкладкою. Методика випробувань полягала в тому, що поршні з діаметром $d = 25 \pm 0{,}1$ мм склеювали досліджуваною композицією і полімеризували за технологією, описаною у п. 2.2. За допомогою випробувальної машини створювали перпендикулярне зусилля відриву і фіксували максимальне напруження (в МПа), при якому відбувається руйнування. Зазначимо, що швидкість навантаження повинна бути постійною (1,0…1,5 МПа/с), умови середовища: температура 23 ± 2 °С, відносна вологість 50 ± 5 %. Додатково аналізували типи руйнування зразків: адгезійний (відшарування на межі покриття і підкладки), когезійний (руйнування в шарі покриття), змішаний.

Додатково аналізували залишкові напруження у покриттях після їх полімеризації. Методика полягає у вимірюванні напружень, що виникають у полімерному покритті при його ущільненні (зшиванні) на металевій підкладці.

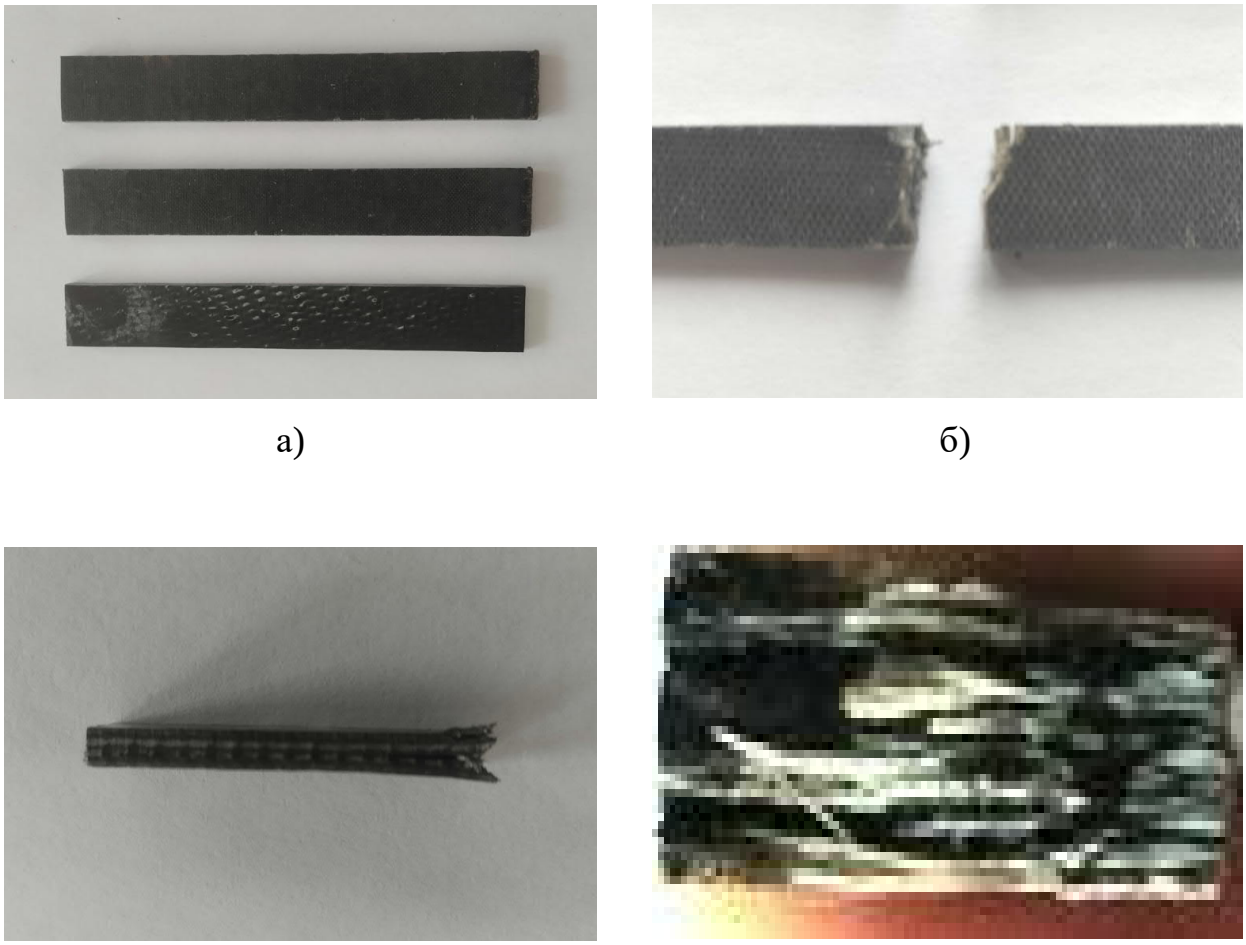
Суть методу: металеву підкладку (завтовшки 0,18 мм) закріплювали як консоль (один кінець жорстко зафіксовано, інший вільний). На підкладку наносили тонкий шар адгезиву (0,1…0,2 мм). Під час полімеризації відбувалась усадка адгезиву. Таким чином виникали напруження, які згинали металеву підкладку. Після визначення величини прогину вільного кінця підкладки і, враховуючи модуль пружності основи, геометричні параметри підкладки та адгезиву, розраховували залишкові напруження у полімері за формулою [41]. Таким чином, за допомогою простої методики і нескладної механічної моделі кількісно оцінювали залишкові напруження без складного обладнання.

2.4.3. Фізико-механічні властивості. Досліджували руйнівні напруження, модуль пружності при згині і розтягу, ударну в'язкість, твердість тиксотропних і армованих матеріалів.

Показники руйнівних напружень і модуля пружності при згині визначали за чотириточковою схемою навантаження згідно з ASTM D 790–03. Параметри зразків для ізотропних матеріалів: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0{,}5$ мм, висота $h = 10 \pm 0{,}5$ мм. Параметри зразків для армованих матеріалів: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 13…15$ мм, висота $h = 3…4$ мм. Вигляд зразків наведено на рис. 2.13.

Показники руйнівних напружень і модуля пружності при розтягу армованих зразків визначали згідно ASTM D 3039. Геометричні параметри зразків: довжина $l = 250 \pm 0{,}5$ мм, ширина $b = 25 \pm 0{,}5$ мм, висота $h = 2…4$ мм. Вигляд зразків наведено на рис. 2.14.

Ударну в'язкість досліджували при ударі за методом Шарпі без надрізу (ISO 179-1). Розміри зразків для ізотропних КМ: (65 × 12 × 12) ± 0,5 мм. Відстань між опорами 40 ± 0,5 мм. Розміри зразків для армованих КМ: довжина $l = 80 \pm 2$ мм, ширина $b = 10 \pm 0{,}5$ мм, висота $h = 4 \pm 0{,}2$ мм. Відстань між опорами 60 ± 0,5 мм.



а) б)

в) г)

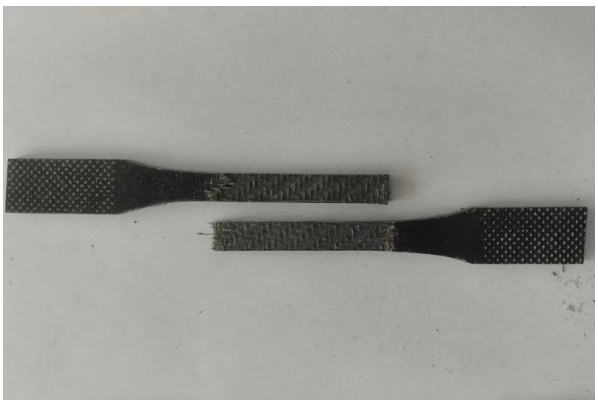
Рис. 2.13. Загальний вигляд зразків після випробувань на згин:

а) вигляд зразків на початку випробувань; (б-г) вигляд зразків після випробувань: а) вигляд спереду; б) вигляд збоку; г) вигляд торця зруйнованого зразка.

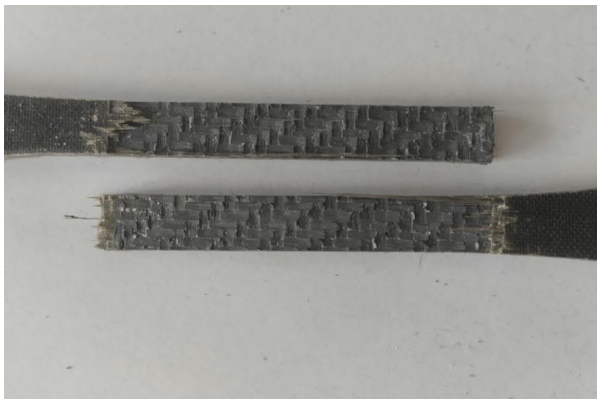
Твердість визначали згідно ISO 2039-1:2001. Даний стандарт визначає метод випробування твердості пластмас (за Брінелем) шляхом вдавлювання шарикопідшипникового індентора (кульки). Принцип методу ґрунтується на вимірюванні глибини вдавлювання або діаметру відбитку (у мм). Індентор: стальна кулька діаметром 5 мм. Навантаження: 132,3 Н. Час вдавлювання: 30 с. Параметри зразків: товщина ≥4 мм, відстань між відбитками ≥ 10 мм.



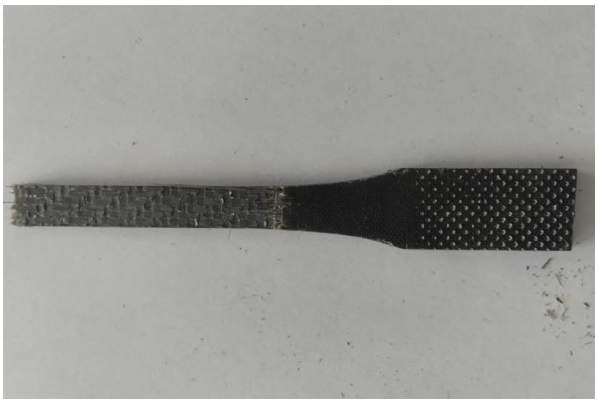
а)



б)



в)



г)



д)

Рис. 2.14. Загальний вигляд зразків після випробувань на розтяг:
(а-д) види дефектів армованого матеріалу

2.4.4. Дослідження теплостійкості композитів. Теплостійкість полімерних ізотропних композитів досліджували за Мартенсом згідно ISO 75-2. Зразок нагрівали у термошафі зі швидкістю 3°С/хв. Термопарою визначали температуру, при якій зразок деформувався на величину 6 мм.

2.4.5. Аналіз структури зразків. Аналізували поверхні зламу композитів методом оптичної й електронної мікроскопії, використовуючи металографічний мікроскоп XJL-17AT із камерою 130 UMD.

2.5. Дослідження повзучості армованих композитів. Показники повзучості досліджували у середовищі морської води. Досліджувані зразки, що містять 6…12 шарів скляних, вуглецевих і базальтових тканин, просякнутих модифікованою епоксидною композицією. Параметри зразків: довжина l = 120 мм, ширина b = 15 мм, висота h = 0,1…0,3 мм. При дослідженні повзучості КМ використовували методику згідно з ASTM D2990 при статичному навантаженні F = 2 Н. Схему пристрою для дослідження повзучості матеріалів наведено на рис. 2.15 [52]. Досліджували КМ впродовж 72 год, при цьому визначали абсолютне значення прогину зразка під навантаженням у конкретно визначені моменти часу.

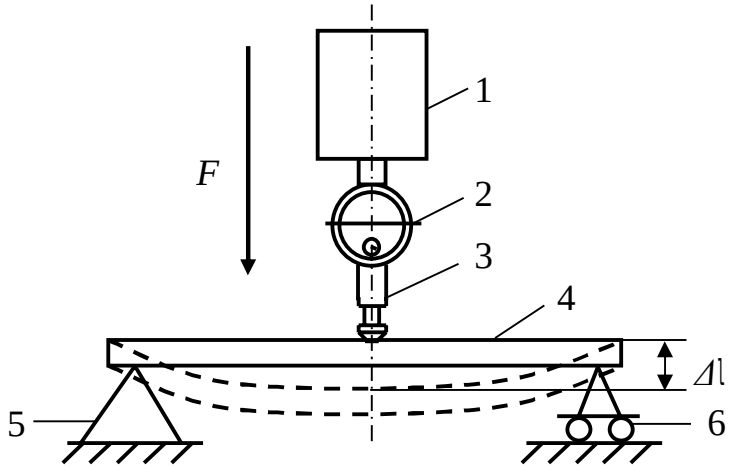


Рис. 2.15 [52]. Схема пристрою для дослідження повзучості матеріалів:
1 – вантаж; 2 – індикатор; 3 – індентор; 4 – зразок; 5 – нерухома опора; 6 – рухома опора.

Швидкість повзучості оцінювали за формулою:

$$V_n = \frac{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)}{t_2 - t_1},$$

де: $\varepsilon(t_2), \varepsilon(t_1)$ – відносна деформація КМ у моменти часу t_1 і t_2 відповідно.

Коефіцієнт релаксації після повзучості оцінювали за формулою:

$$K_p = \frac{l_к - l(t)}{l_k - l_n} \cdot 100\%,$$

де: $l(t)$ – значення прогину зразка у момент часу t .

2.6. Дослідження гідроабразивної стійкості матеріалів. Застосовували метод випробування КМ на газоабразивний знос (ASTM G75) (рис. 2.16) [52]. Як гідроабразив використано суміш технічної води і кварцового піску (4:1). Розміри зразків: 20×10×4 мм. Кут атаки гідроабразиву 45°. Як еталон використано сталь Ст45.

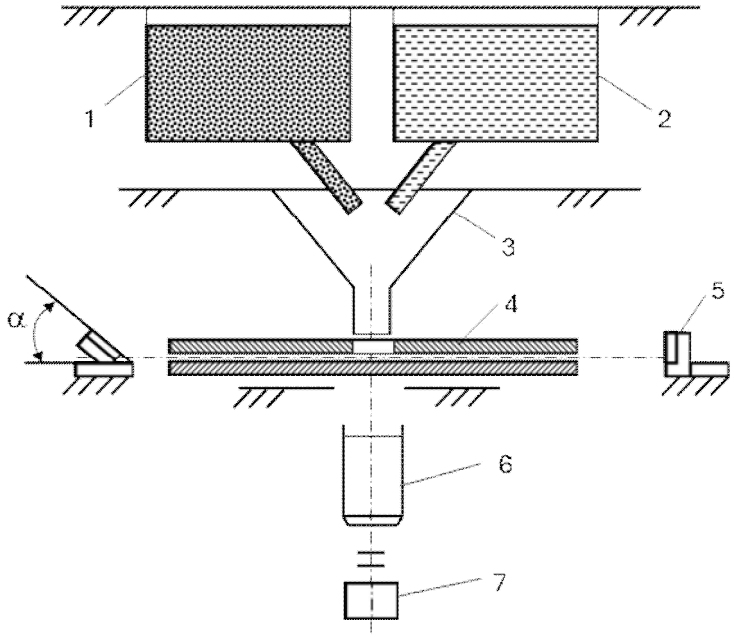


Рис. 2.16 [52]. Схема відцентрового прискорювача: 1 – ємкість з абразивом; 2 – ємкість з рідиною; 3 – бункер змішування; 4 – ротор; 5 – зразок з покриттям; 6 – електродвигун; 7 – тахометр.

Коефіцієнт інтенсивності зношування (K_{iz}) при дії гідроабразиву визначали за формулою:

$$K_{iz} = \Delta m/\Delta m_e,$$

де: Δm – втрата маси досліджуваного зразка, кг;

Δm_e – втрата маси зразка-еталону (Ст45), кг.

2.7. Застосування вакуумної інфузії при виготовленні епоксидних армованих пластиків.

Вакуумна інфузія – технологія виготовлення полімерних армованих пластиків із застосуванням вакуумної плівки (мішка) і спеціальних трубок, які відсмоктують повітря, внаслідок чого створюється вакуум в робочій порожнині герметичної форми. За рахунок різниці показників тиску між зовнішнім середовищем і у вакуумному мішку відбувається всмоктування композиції та просочування попередньо укладених тканин. У процесі вакуумної інфузії застосовують матеріали і обладнання, описане нижче.

Вакуумна плівка – основа інфузії. Це багаторазовий і в основному поліетиленовий матеріал, який витримує розрідження, розрив, високу температуру.

Герметизуючий джгут – щільна липка стрічка, яка потрібна для приклеювання плівки в матриці. Джгут забезпечує оптимальну герметизацію та допомагає створити різницю тисків для швидкого просочення армуючого складу. За допомогою стрічки здійснюється фіксація додаткових матеріалів, таких як трубки, штуцери, фінінги.

Спіральна трубка сприяє циркуляції повітря під плівкою, без чого неможливо створити вакуум. Пластикові трубки, за допомогою яких відкачують повітря з мішка.

Тканина для рівномірного розподілу композиції – матеріал, просочений композицією, що знижує адгезію. Після закінчення роботи вона легко відокремлюється від композиту і дозволяє відкріпити від матеріалу все допоміжне обладнання.

Армуючі тканини, які просочують смолою під час вакуумної інфузії. Клейова композиція низької в’язкості – використовується сполучна з певними характеристиками, що важливо для нормального виконання процесу.

Матриця-платформа, де відбувається процес вакуумної інфузії, у вигляді поверхні з бортами, за які кріпиться за допомогою герметизуючого джгута плівка. Форма матриці залежить від того, яким має бути композит.

Вакуумний насос, що відкачує повітря з мішка, створюючи вакуум. Пастка для захоплення смоли – ємкість, куди стікають надлишки смоли. Вона потрібна для того, щоб вакуумний насос не всмоктав композицію.

Технологічну схему вакуумної дифузії показано на рис. 2.17.

Вакуумна інфузія починається з підготовки – перевірки герметичності матриці, очищення форми, нанесення розділового агента. Після цього на матрицю укладають шари тканин – препрег. Кожен шар потрібно ретельно вирівняти, щоб він щільно прилягав до поверхні. Приклеюються шари за допомогою клею або склострічки. Наступний етап – встановлення оснастки для створення вакууму. Магістраль, що складається з трубок та фіксаторів, розміщується по периметру матриці (позиція 7 на рис. 2.17). Дуже важливо, щоб вакуумний мішок був якісно загерметизований, тому укладання стрічки є важливим етапом. Джгут розміщують по периметру форми. Для легкого відокремлення плівки від пластику після полімеризації матеріалу необхідно укласти на композит шар жертовного матеріалу у вигляді тканини 5 (рис. 2.17). Він також має щільно прилягати, не залишаючи зазорів та повітряних бульбашок.

Остаточний монтаж матеріалів включає укладання розділової плівки, дренажу для того, щоб надлишки смоли стікали в пастку, сітки, яка допомагає розподіляти композицію по армуючій тканині (позиція 6 на рис. 2.17). Необхідною умовою є вкладання спіральної трубки, яка зазвичай розміщується у вигляді риб’ячого скелета. Через цю конструкцію смола надходитиме в мішок (позиція 7 на рис. 2.17).

Важливо переконатися, що мішок досить герметичний. Для цього використовується прилад під назвою уловлювач, який фіксує можливі витоку.
Після перевірки герметичності мішка можна починати вакуумну інфузію – просочення армуючої тканини смолою через вакуумні штуцери (позиція 8 на рис. 2.17). Далі достатньо дочекатися затвердіння смоли та розібрати конструкцію.

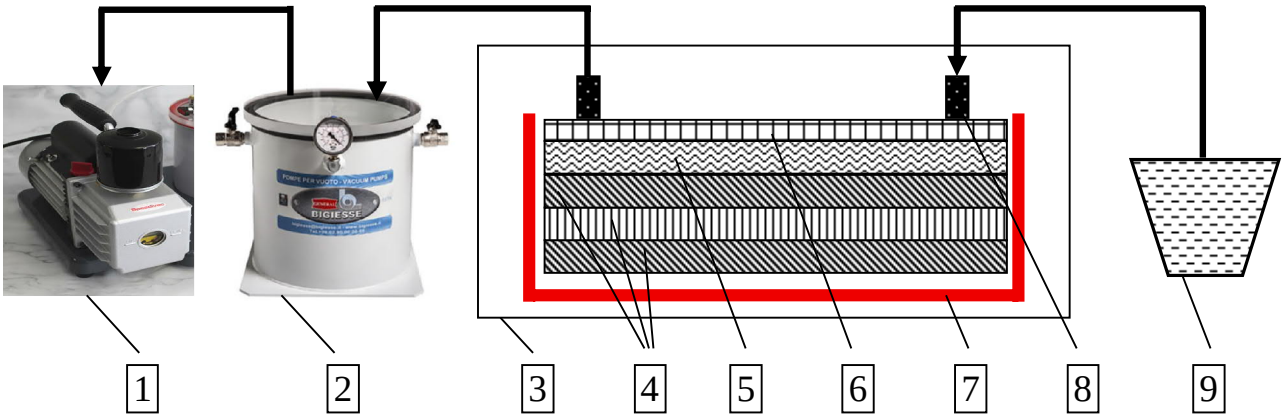


Рис. 2.17. Технологічна схема вакуумної інфузії:

1 – вакуумний насос; 2 – ємкість для захоплення смоли; 3 – вакуумний мішок; 4 – шари армуючої тканини; 5 – тканина для рівномірного розподілу композиції; 6 – сітка для розподілу композиції; 7 – спіральна трубка; 8 – вакуумний штуцер; 9 – епоксидна композиція.

На рис. 2.18-2.22 поетапно показано способи формування епоксикомпозитних пластиків в лабораторних умовах з використанням вакуумної інфузії.

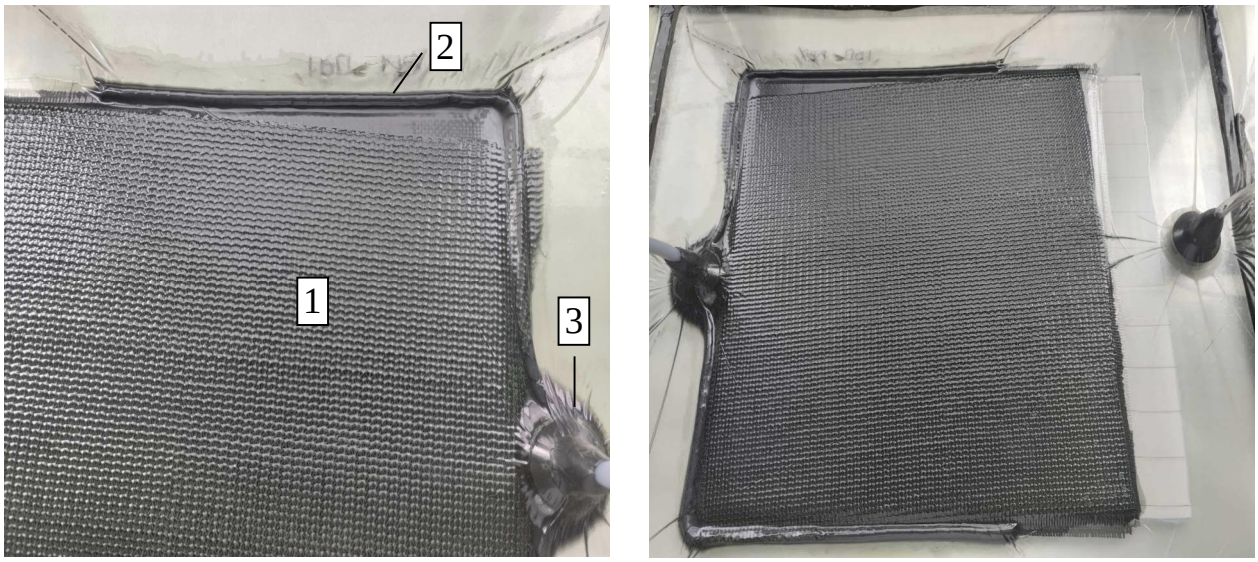
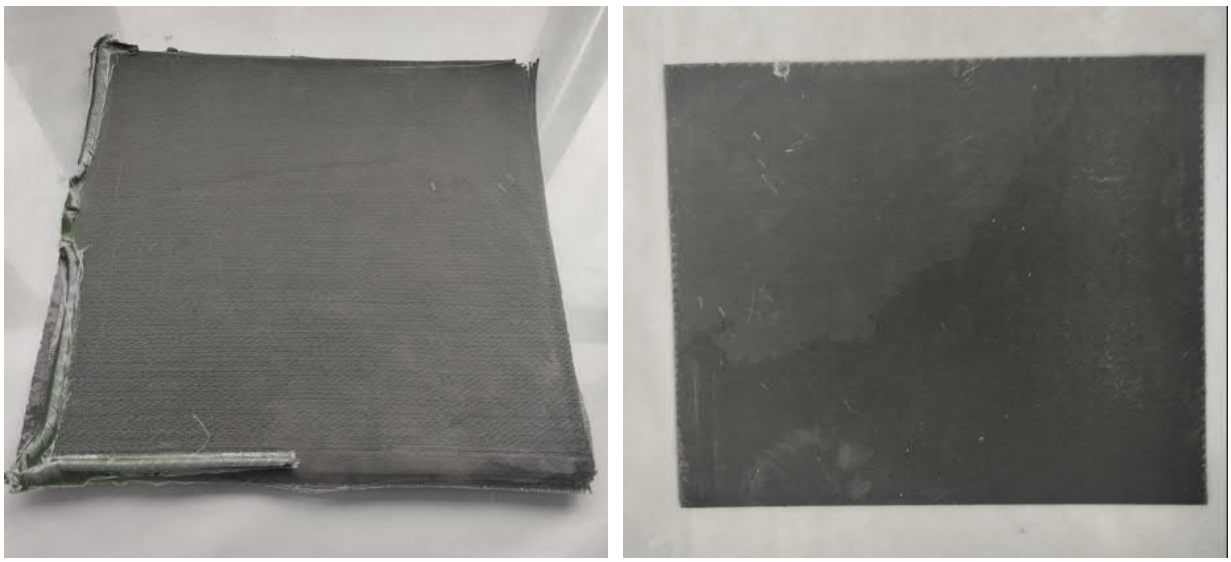


Рис. 2.18. Процес вакуумної інфузії: 1 – зразок з тканинами; 2 – спіральні трубки для подачі композиції; 3 – вакуумний штуцер.



а) б)

Рис. 2.19. Загальний вигляд пластику після вакуумної інфузії: а) вигляд зі спіральними трубками, через які надходила у зразок композиція; б) вигляд армованого зразка після остаточної механічної обробки.

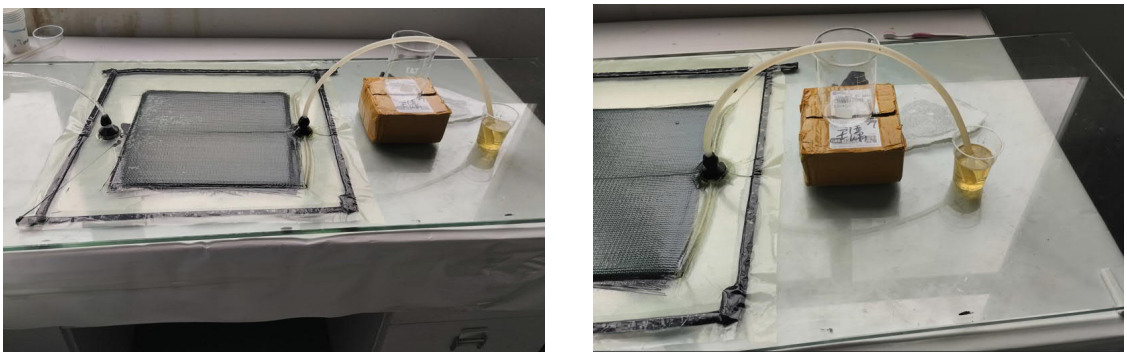


Рис. 2.20. Ілюстрація процесу надходження композиції з ємкості до вакумного штуцера з наступним її розподілом через спіральні трубки.

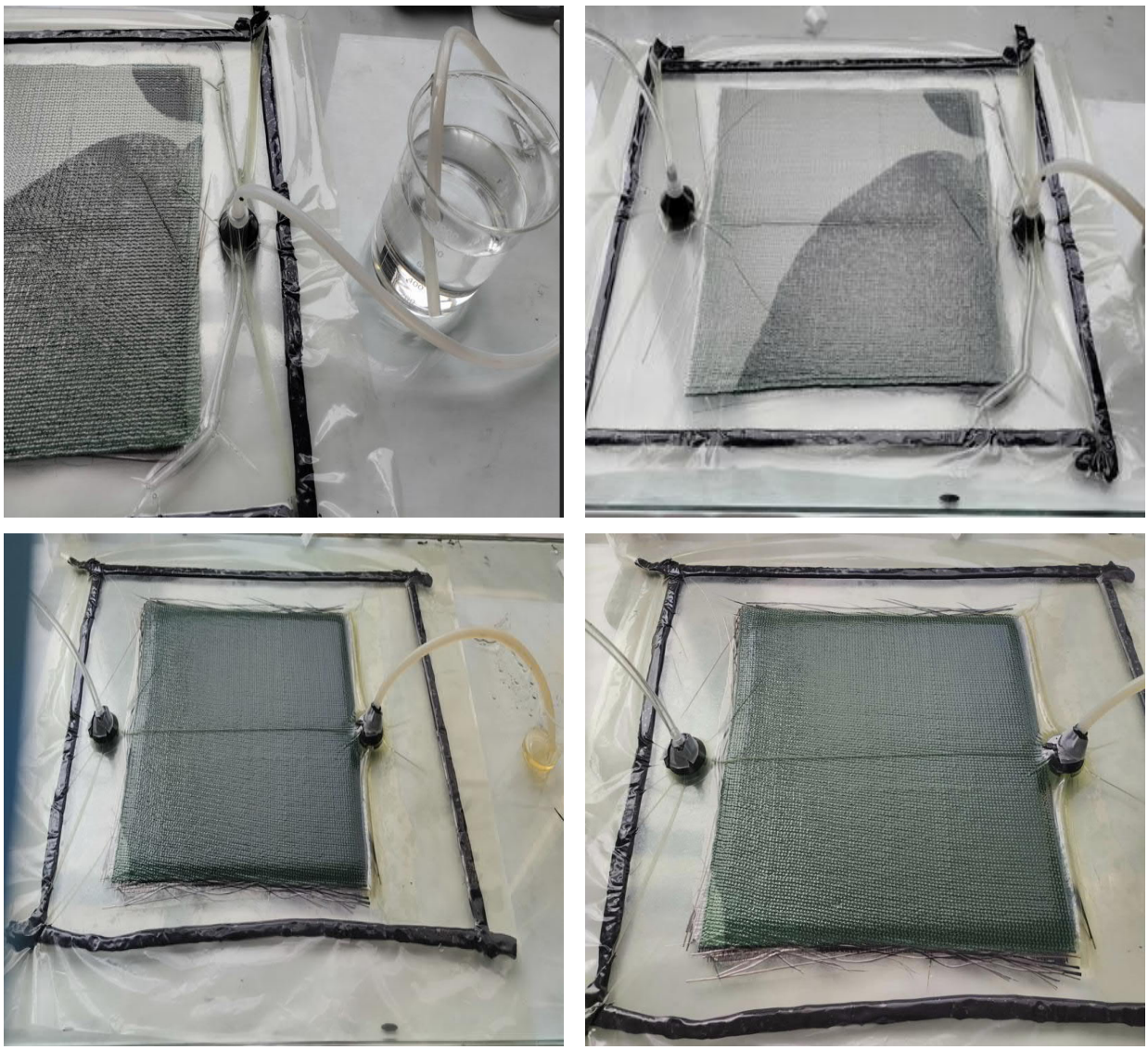


Рис. 2.21. Етапи надходження композиції у об’єм армованого пластику під час вакуумної інфузії.

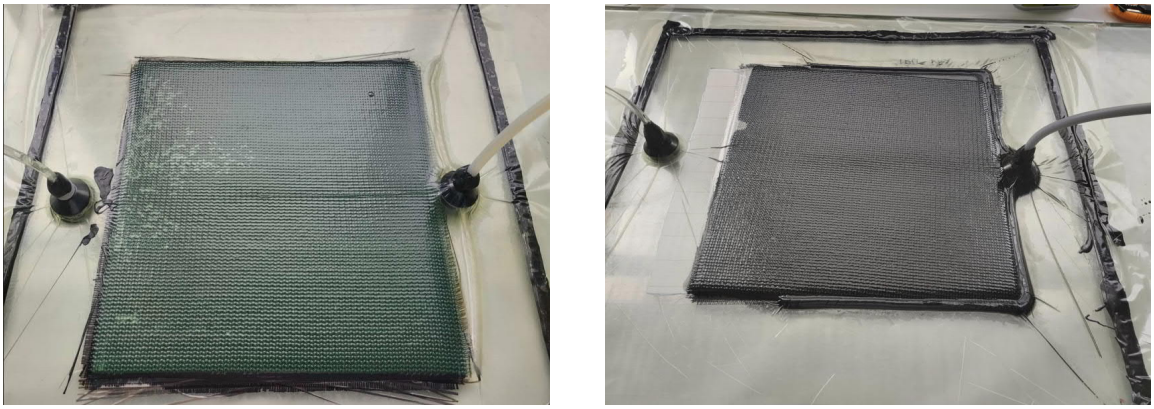


Рис. 2.22. Етап завершення вакуумної інфузії

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ, МЕХАНІЧНИХ І ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОТРОПНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ З НАНО- І МІКРОДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ

Сучасне суднобудування та замовники логістичних перевезень водним транспортом ставлять підвищені вимоги до матеріалів для захисту корпусів та деталей конструкцій. Таке агресивне середовище як морська вода, змінна температура, а також механічні пошкодження та біологічне обростання – постійно загрожують довговічності суден. Для протидії цим факторам широке застосування знаходять епоксидні полімери та композитні матеріали (КМ) на їх основі. Епоксидні смоли мають підвищену хімічну стійкість, добру адгезію до різних підкладок та низьку усадку при отвердінні. Однак виробники вимагають додаткового підвищення показників механічної міцності, кавітаційної стійкості і теплостійкості нових матеріалів, що забезпечить збільшення ресурсу роботи високонавантажених вузлів.

Для поліпшення експлуатаційних характеристик деталей і вузлів сучасних суден застосовують захисні покриття на основі епоксидної матриці, наповненої різними за фізичною природою, формою і розмірами наповнювачів. Керованe і прогнозоване уведення дисперсних часток дозволяє створювати КМ з цілеспрямовано заданими властивостями. Особливо важливим є порівняльний аналіз впливу наповнювачів різної дисперсності: мікро- та нанорозмірних. Як було зазначено у розділі 2.1 серед мікронаповнювачів традиційно ефективними є оксид хрому (Cr_2O_3) та карбід кремнію (SiC), які підвищують зносостійкість і твердість покриттів. Водночас окремого дослідження потребує вплив цих мікрочасток на міцність і ударну в’язкість модифікованих епоксикомпозитів, які доцільно застосовувати у вигляді клеїв при формуванні армованих пластиків.

З іншого боку, нанорозмірні наповнювачі, такі як вуглецеві нанотрубки (НТ) та наносажа, завдяки високій питомій поверхні демонструють принципово

інший механізм зміцнення. Вони здатні формувати розгалужену міцну мережу всередині полімерної матриці, перешкоджаючи розповсюдженню тріщин. Крім того, вуглецеві наноматеріали значно покращують теплофізичні властивості композитів.

Зазначимо актуальність даного дослідження, яка полягає в пошуку оптимальних співвідношень та комбінацій наповнювачів при створенні ефективних покриттів для водного транспорту. При цьому важливим є формування композицій у вигляді клеїв, які необхідно застосовувати при створенні армованих пластиків з підвищеними характеристиками. Тому комплексне вивчення впливу нанонаповнювачів (вуглецевих нанотрубок і наносажі) та мікронаповнювачів (оксиду хрому і карбіду кремнію) на ключові експлуатаційні характеристики епоксидних композитів є важливою науково-практичною задачею сучасного матеріалознавства. При цьому гіпотеза полягає в тому, що нанонаповнювачі забезпечать більш значне зміцнення матриці на мікро- і мезорівні порівняно з мікрочастками. У той час як вплив на покращення властивостей матеріалів на макрорівні буде суттєвим при застосуванні мікрочасток.

Для перевірки цієї гіпотези у даному розділі роботи було поставлено низку завдань. Це – синтезувати серію зразків композитів з різним типом й вмістом наповнювачів для реологічних, механічних випробувань і аналізу теплостійкості епоксикомпозитів та встановити їх оптимальну концентрацію для формування клеїв з метою подальшого отримання армованих епоксипластів. Виконати морфологічний аналіз структури композитів за допомогою оптичної і електронної мікроскопії для оцінки якості диспергування композицій наповнювачами. Порівняльний аналіз впливу різнорозмірних наповнювачів та встановлення закономірностей кореляції між їх розміром, вмістом та характеристиками КМ дозволить оптимізувати властивості композицій з можливістю їх подальшого використання при створенні пластиків для збільшення ресурсу деталей водного транспорту.

3.1. Дослідження динамічної в’язкості епоксидних композицій з нано- і мікродобавками

Авторами [52, 67] показано, що введення будь-яких наповнювачів суттєво впливає на технологічні властивості композитів, зокрема на їх реологічну поведінку. Реологічні властивості, головним чином в’язкість, є вирішальним фактором для успішного нанесення покриття методами розпилення, занурення або лиття. Надто висока в’язкість утруднює заливку у форми композицій, призводячи до утворення неякісного шару з бульбашками повітря та нерівномірною товщиною.

Нанонаповнювачі, такі як вуглецеві НТ та наносажа, через високу питому поверхню схильні до агрегації, що різко підвищує в’язкість гетерогенної системи навіть за низьких концентрацій. Мікронаповнювачі (оксид хрому, карбід кремнію), навпаки, менш схильні до утворення структурних агрегатів і впливають на в’язкість більш передбачувано, переважно зменшуючи текучість композицій за рахунок об’ємного ефекту. Таким чином виникає суперечливість: з одного боку, наповнювачі необхідні для покращення експлуатаційних характеристик, а з іншого – вони можуть робити композицію непридатною для практичного застосування. Тому комплексне дослідження реології модифікованих композицій є не менш важливим, ніж вивчення механічних властивостей полімеризованих матеріалів. Актуальність таких випробувань полягає не лише у визначенні впливу кожного типу наповнювача окремо, але й у подальшому дослідженні синергетичного ефекту у покращенні властивостей гібридних систем, що містять як мікро- чи наночастки, так і армуючі тканини. При цьому на початковому етапі важливим є встановлення залежності динамічної в’язкості епоксидних композицій від типу, форми та вмісту наповнювачів. Для цього було необхідним провести дослідження для визначення в’язкості епоксидних композицій у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Як наслідок – побудувати реологічні криві течії та проаналізувати відхилення від ньютонівської поведінки з метою подальшої оцінки якості диспергування добавок у зв’язувачі та кореляцію між агрегацією і реологією.

Зазначимо, що у вигляді оптимального вмісту наповнювача приймали точку, в якій досягається максимальне поліпшення механічних властивостей при збереженні прийнятної для подальшого формування виробів чи покриттів в'язкості. Передбачали, що для нанонаповнювачів ця точка, ймовірно, буде знаходитися в районі перколяційного порогу, коли формується безперервна міцна мережа нанодобавок. Для мікронаповнювачів критичною може виявитися максимально допустима об'ємна частка, при якій система ще зберігає текучість. Як наслідок необхідно розробити рекомендації щодо формування реологічно стабільних композиційних систем, готових до застосування у судноверфі.

Отже, вибір оптимального вмісту нано- та мікродобавок є ключовим етапом у створенні нових ефективних матеріалів, що поєднують високі експлуатаційні властивості з достатньою технологічністю. Отримані результати дозволять у подальшому з достатньою точністю контролювати параметри формування гібридних епоксипластів, гарантуючи їхню якість та довговічність. Це, у свою чергу, сприятиме підвищенню енергоефективності водного транспорту за рахунок зменшення гідродинамічного опору, захисту від корозії і підвищення антикавітаційних характеристик матеріалів. Отже, аналіз реологічних властивостей є невід'ємною та важливою частиною комплексного дослідження епоксидних КМ для морського застосування.

На рис. 3.1-3.4 наведено залежність динамічної в'язкості епоксидних композицій на основі смоли DER 331 від вмісту наповнювачів при різних швидкостях обертання ротора. На основі наведених графіків (рис. 3.1,а – рис. 3.4,а) можна провести наступний аналіз впливу нанонаповнювачів на динамічну в'язкість епоксидних композицій. Дані реологічних досліджень чітко демонструють, що введення нанодобавок призводить до зростання динамічної в'язкості (η) композицій порівняно з вихідною епоксидною смолою (DER 331). Це зростання є незначним у абсолютних цифрах, але стабільно спостерігається при всіх досліджуваних швидкостях зсуву (6, 12, 30, 60 об/хв). Для обох типів нанонаповнювачів (вуглецеві нанотрубки (НТ) та наносажа) залежність в'язкості від їхньої масової частки (q) у діапазоні до 0,05 мас.% має нелінійний

характер, що вказує на складність взаємодії часток із олігомерним зв’язувачем. Наносажа (CARBON BLACK PowCarbon 2419G) демонструє дещо більший вплив на підвищення в’язкості, ніж вуглецеві нанотрубки, що особливо помітно при вищих швидкостях зсуву (напр., 60 об/хв, рис. 3.4, а). Це може бути пов’язано з більшою питомою поверхнею та схильністю часток наносажі до утворення міцних просторових агрегатів-структур, які ефективно обмежують рух ланцюгів полімеру. Вуглецеві нанотрубки, маючи достатньо велике співвідношення сторін, також схильні до утворення зв’язків між частками, але їхня форма, ймовірно, сприяє меншому опору потоку при високих швидкостях зсуву порівняно з ізометричними частками сажі.

Криві на всіх рисунках показують, що збільшення швидкості обертання ротора (швидкості зсуву) призводить до значного зменшення динамічної в’язкості для всіх досліджуваних композицій. Така поведінка – яскраво виражена залежність в’язкості від швидкості зсуву – є характерною ознакою неньютонівських рідин. Епоксидна смола без наповнювачів також демонструє зменшення в’язкості із зростанням швидкості зсуву, що підтверджує її властивість до розрідження при зсуві. Однак введення нанонаповнювачів посилює цей ефект неньютонівської течії.

Відхилення від ньютонівської поведінки (постійна в’язкість незалежно від швидкості зсуву) є прямим наслідком руйнування внутрішньої структури, що формується наповнювачем у полімерній матриці. При низьких швидкостях зсуву агрегати наповнювача успішно протистоять опору зсуву (чи течії), створюючи додатковий опір, підвищуючи в’язкість. Зі збільшенням швидкості зсуву ці агрегати поступово руйнуються, орієнтуються у напрямку потоку, що зменшує опір і призводить до зменшення в’язкості.

Якість диспергування наповнювача безпосередньо впливає на реологію: краще дисперговані окремі частки менше впливають на в’язкість, тоді як великі агрегати різко її підвищують і посилюють неньютонівські властивості. Отримані дані свідчать, що наносажа, ймовірно, має вищу схильність до агрегації порівняно з НТ, що пояснює її більший вплив на в’язкість.

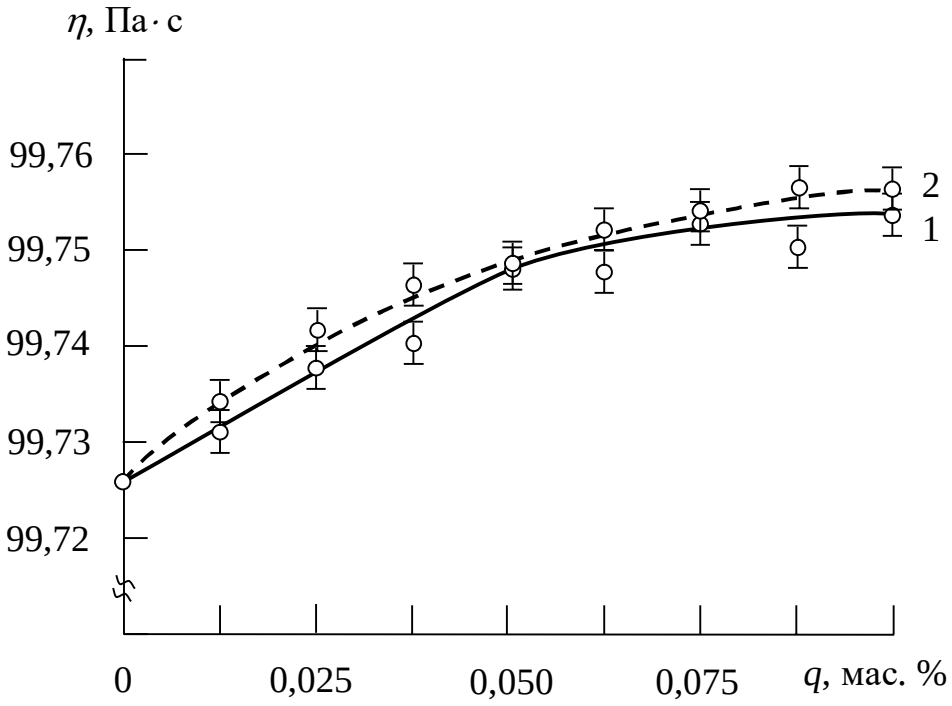


Рис. 3.1, а. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 6 об/хв:

1 – Нанотрубки (НТ); 2 – Наносажа CARBON BLACK PowCarbon 2419G

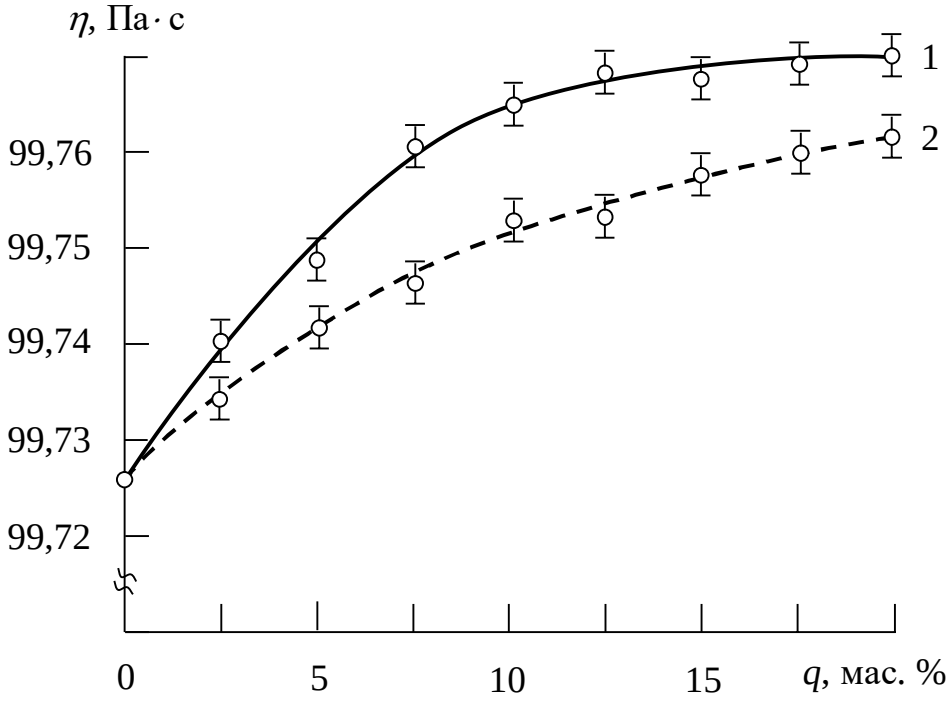


Рис. 3.1, б. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 6 об/хв:

1 – Cr_2O_3 (*d* = 20 мкм); 2 – SiC (*d* = 40 мкм).

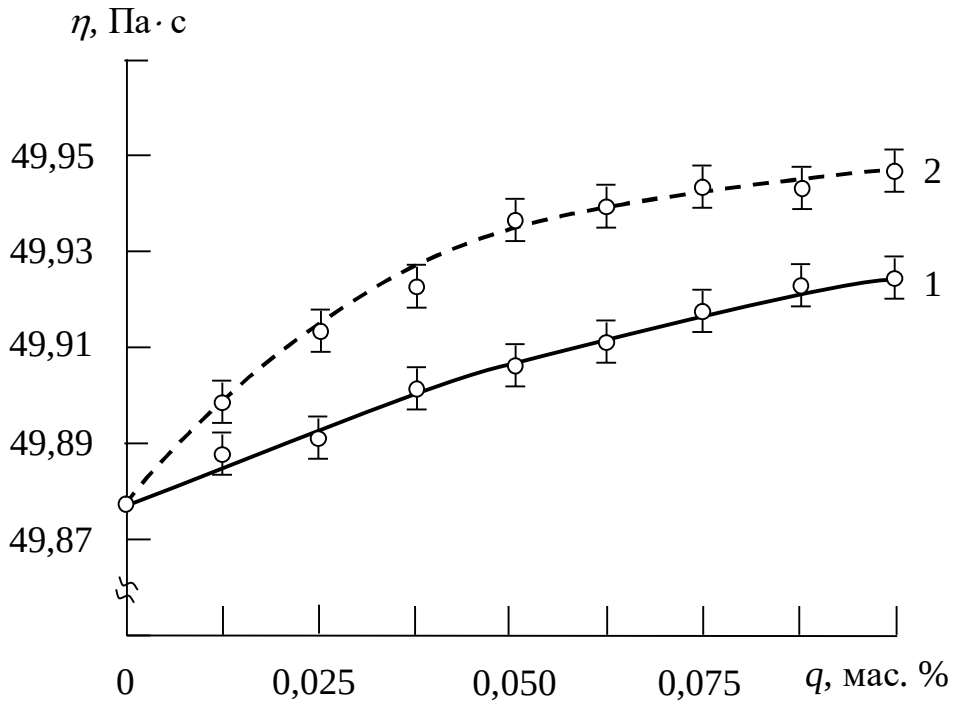


Рис. 3.2, а. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 12 об/хв:

1 – Нанотрубки (НТ); 2 – Наносажа CARBON BLACK PowCarbon 2419G

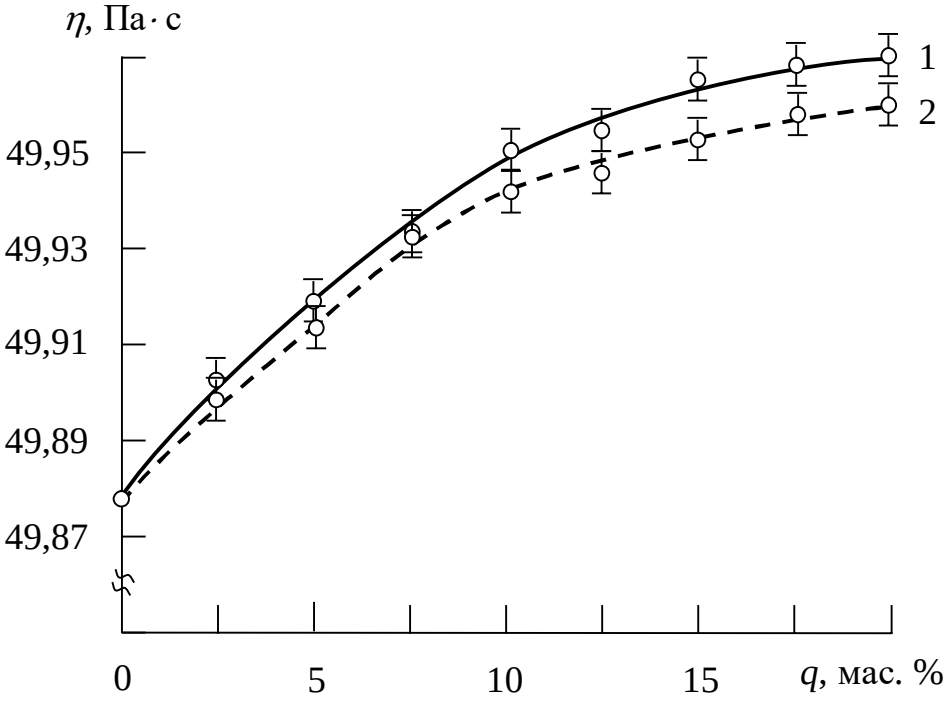


Рис. 3.2, б. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 12 об/хв:

1 – Cr_2O_3 (*d* = 20 мкм); 2 – SiC (*d* = 40 мкм).

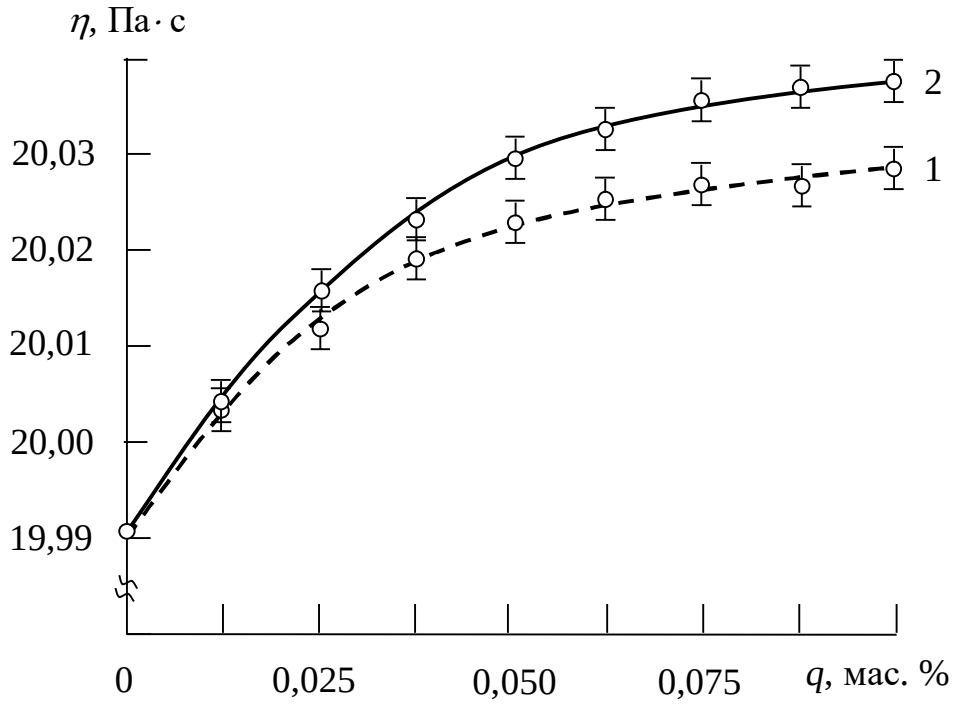


Рис. 3.3, а. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 30 об/хв:

1 – Нанотрубки (НТ); 2 – Наносажа CARBON BLACK PowCarbon 2419G

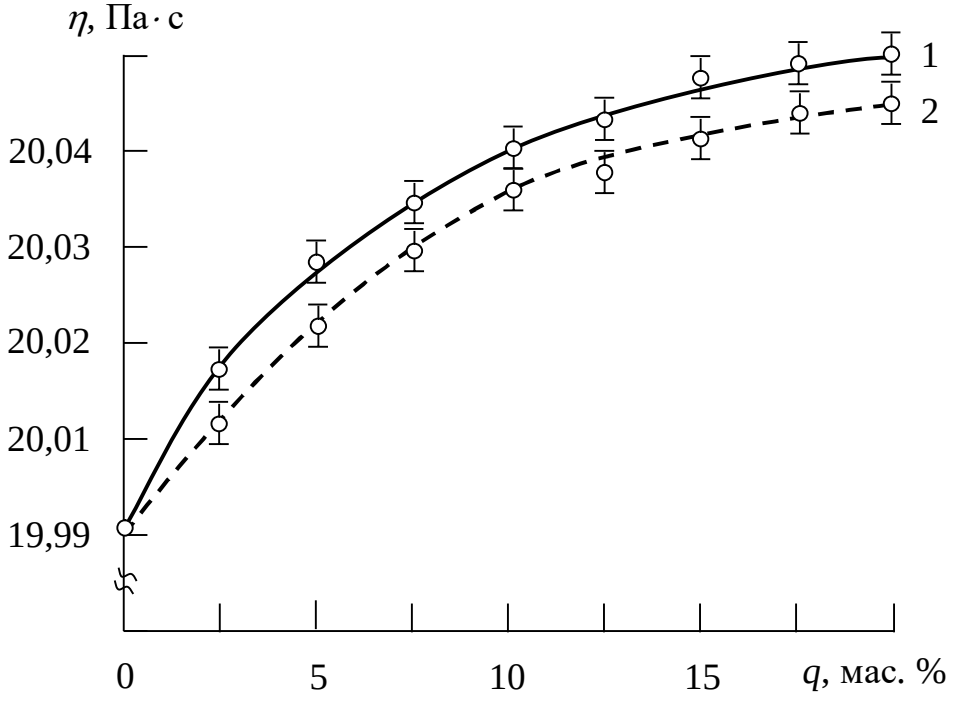


Рис. 3.3, б. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 30 об/хв:

1 – Cr_2O_3 (*d* = 20 мкм); 2 – SiC (*d* = 40 мкм).

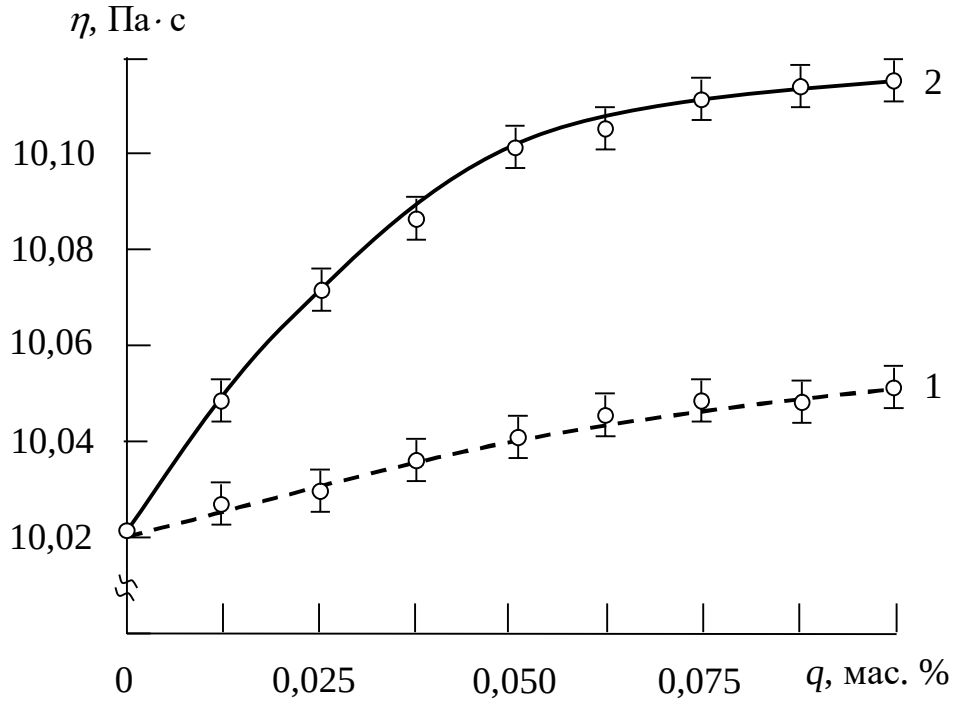


Рис. 3.4, а. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 60 об/хв:

1 – Нанотрубки (НТ); 2 – Наносажа CARBON BLACK PowCarbon 2419G

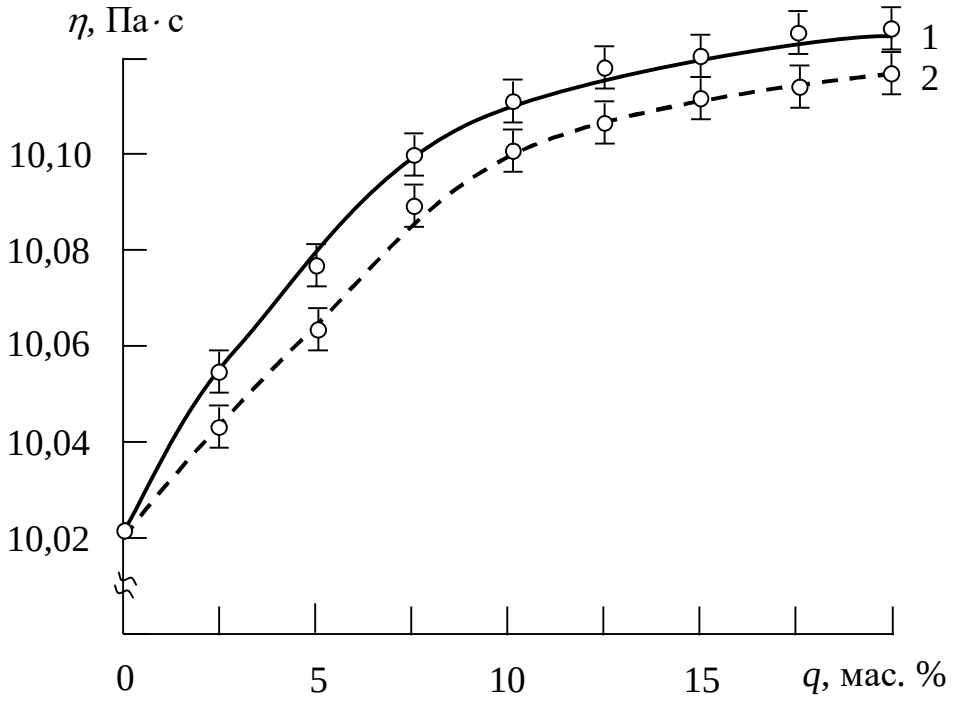


Рис. 3.4, б. Залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту наповнювачів *(q)* при швидкості обертання ротора V = 60 об/хв:

1 – Cr_2O_3 (*d* = 20 мкм); 2 – SiC (*d* = 40 мкм).

Механізм впливу нанонаповнювачів на динамічну в’язкість можна описати моделлю утворення та руйнування просторової мережі (флокул) у полімерній матриці [131]. Ця модель передбачає, що частки наповнювача завдяки високій питомій поверхні та Ван-дер-Ваальсовим взаємодіям утворюють міцну тривимірну структуру. При спокої ця структура є максимально міцною, обмежуючи рухливість макромолекул полімеру і роблячи композит досить в’язким. При прикладенні навантаження зсуву ця структурна сітка починає руйнуватися. При вищій швидкості зсуву інтенсивніше відбувається руйнація флокул, що призводить до зменшення ефективного об’єму, який займає наповнювач. Відповідно знижується в’язкість композиції. Після зняття навантаження сітка може відновлюватися, що характерно для досліджуваних систем.

Авторами [131] зазначено, що флокули (або агрегати) – це просторові, тривимірні скупчення часток наповнювача (у нашому випадку – нанотрубок або часток наносажі), об’єднаних між собою переважно фізичними силами Ван-дер-Ваальса. Вони формуються мимовільно після введення наповнювача в полімер. Це не є стабільна хімічна сполука, а динамічна фізична структура. Скупчення часток відбувається в основному через їх високу питому поверхню та енергію. Саме флокули є головною причиною різкого зростання в’язкості навіть при малих добавках нанонаповнювачів. У такому випадку полімерні ланцюги не можуть вільно переміщуватись крізь цю щільну мережу, позаяк вони збільшують ефективний об’єм часток наповнювача. До складу флокули входить не лише наповнювач, а й смола навколо часток у вигляді м’яких поверхневих шарів. Таким чином композиція з 0,05 мас.% наповнювача може поводити себе як композиція з 5%-ним вмістом добавки, створюючи набагато більший опір течії.

Виходячи з аналізу графіків (рис. 3.1,а-3.4,а) можна додатково констатувати, що флокульована структура не є міцною. Під дією зсувних напруг (обертання ротора у нашому випадку) ці слабкі зв’язки між частками руйнуються. При низьких швидкостях зсуву (V=6 об/хв) структура флокул

залишається майже недоторканою, тому в’язкість максимальна. При високих швидкостях зсуву (V=60 об/хв) сили, що руйнують, перевищують сили, що утримують флокули. Агрегати розпадаються, частки орієнтуються вздовж потоку, ефективний об’єм наповнювача різко зменшується, і в’язкість зменшується. Це і є прояв розрідження композицій при зсуві (псевдопластичності).

Навпаки, після зупинки експерименту частки знову починають випадково рухатися (завдяки броунівському руху), відновлюючи флокульовану сітку. Ця здатність до зворотного відновлення структури після зняття навантаження передбачає також зміну тиксотропних властивостей матеріалів.

Отже, термін «флокула» характеризує лише динамічні агрегати наночасток, які формують тимчасову тривимірну сітку всередині епоксидної смоли. Саме процес їх утворення та руйнування є основним механізмом, що пояснює суттєву залежність в’язкості від швидкості зсуву та її різке зростання навіть при мізерних концентраціях нанонаповнювачів.

На основі аналізу отриманих результатів можна стверджувати, що оптимальним вмістом для обох вибраних нанонаповнювачів слід вважати 0,05 мас.%. При цьому вмісті досягається помітне зміцнення матеріалу (як можна припустити), але технологічні властивості (в’язкість) залишаються на прийнятному рівні, придатному для склеювання тканин. Подальше збільшення вмісту часток призведе до різкого зростання в’язкості та агрегації, що робитиме матеріал непридатним для практичного застосування. Зазначимо, що для наносажі, через її більший вплив на в’язкість, верхня межа оптимального вмісту може бути ще нижчою.

Отже, нанонаповнювачі значно впливають на реологію епоксидних композитів, посилюючи їхню неньютонівську поведінку за рахунок утворення та руйнування просторової мережі агрегатів. Вуглецеві нанотрубки мають дещо менший вплив на зростання в’язкості порівняно з наносажею при однаковому масовому вмісту. Якість диспергування є критичним фактором, що визначає реологічну поведінку; погане диспергування призводить до надмірного

збільшення в’язкості. Оптимальний вміст для обох типів нанонаповнювачів у даному дослідженні не перевищує 0,05 мас.%. Отримані результати є важливими для вибору технологічних параметрів формування виробів та попередження проблем із їх якістю.

Також у роботі отримано залежність динамічної в’язкості *(η)* від вмісту мікродисперсних наповнювачів при різних швидкостях зсуву. На основі аналізу рис. 3.1, б – рис. 3.4, б можна зробити такі висновки щодо впливу мікронаповнювачів на динамічну в’язкість епоксидних композицій. Введення мікрочасток оксиду хрому (Cr_2O_3) та карбіду кремнію (SiC) за вмісту 10 мас.% призводить до помірного зростання динамічної в'язкості порівняно з вихідною смолою. Це зростання є більш значним, ніж у випадку з нанонаповнювачами, що пояснюється більшою об’ємною часткою мікрочасток. Криві на всіх графіках демонструють чітку тенденцію до зниження в’язкості зі збільшенням швидкості обертання ротора, що свідчить про виражену неньютонівську поведінку композитів.

Зростання в’язкості при введенні мікронаповнювачів пов’язане зі збільшенням об’ємного вмісту дисперсної фази та зменшенням відстані між частками, що обмежує рухливість полімерних ланцюгів. Ефект зниження в’язкості зі збільшенням швидкості зсуву пояснюється руйнуванням тимчасових структур та орієнтацією часток у напрямку потоку. Дані свідчать, що композиції з мікронаповнювачами проявляють властивості псевдопластичних рідин (в’язкість яких зменшується при збільшенні швидкості зсуву), що характерно для концентрованих суспензій.

Порівняння впливу двох типів мікронаповнювачів показує, що оксид хрому (20 мкм) викликає дещо більше зростання в’язкості порівняно з карбідом кремнію (40 мкм), що може бути пов’язано з меншим розміром часток та більшою питомою поверхнею. Відхилення від ньютонівської поведінки підтверджує наявність взаємодій між частками наповнювача та формування тимчасових структур. Якість диспергування мікронаповнювачів є задовільною,

про що свідчить плавний характер зміни в’язкості та відсутність різких стрибків на кривих.

Механізм впливу мікронаповнювачів на реологічні властивості можна описати моделлю концентрованих суспензій, де ключову роль відіграють гідродинамічні взаємодії та випадкове утворення агрегатів [132]. Згідно з цією моделлю, частки наповнювача створюють гідродинамічні поля, які взаємодіють між собою, що призводить до зростання в’язкості навіть за відсутності прямих контактів. У концентрованих системах, таких як композиції з 10% мікронаповнювача, відстань між частками стає незначною, що сприяє їхній додатковій взаємодії. Випадкове утворення агрегатів (зокрема, у випадку використання оксиду хрому) виникає через сили фізичної взаємодії, що призводить до формування тимчасових структурних утворень. Ці структури створюють додатковий опір течії, що проявляється як збільшення динамічної в’язкості. Під дією напруг зсуву ці агрегати частково руйнуються, а частки орієнтуються вздовж потоку, що пояснює зниження в’язкості зі збільшенням швидкості зсуву. Ефективність цього процесу залежить від розміру, форми та вмісту часток. Наприклад, менші частки Cr_2O_3 (20 мкм) мають більшу питому поверхню порівняно з SiC (40 мкм), що посилює агломерацію та зростання в’язкості. Модель також передбачає, що в’язкість суттєво зростає при збільшенні об’ємного вмісту наповнювача, коли рух часток обмежується. Ця поведінка узгоджується з експериментальними даними, де зростання в’язкості є помірним, але значним. Таким чином, реологія композицій з мікрочастками визначається балансом між гідродинамічними ефектами та фізико-хімічною взаємодією часток.

Оптимальним вмістом для мікронаповнювачів слід вважати – 10 мас.%, оскільки при цьому забезпечуватиметься (на наш погляд) помітне поліпшення механічних властивостей без надмірного ускладнення технологічного процесу переробки. Отже, мікронаповнювачі несуттєво підвищують в’язкість епоксидних композицій, зберігаючи при цьому можливість їх подальшого оброблення стандартними методами.

У табл. 3.1 систематизовано дані про динамічну в’язкість епоксидної смоли DER 331 та композицій на її основі з різними наповнювачами за чотирьох швидкостей зсуву (6, 12, 30, 60 об/хв). Дані таблиці підтверджують загальну тенденцію: зростання швидкості зсуву призводить до зниження в’язкості для всіх досліджуваних матеріалів, що є ознакою неньютонівської поведінки (псевдопластичності). В’язкість чистої смоли зменшується з 99,728 Па·с при 6 об/хв до 10,021 Па·с при 60 об/хв, що демонструє її властивість до розрідження при зсуві. Введення нанонаповнювачів (0,05 мас.%) підвищує в’язкість порівняно з чистою смолою на всіх швидкостях зсуву.

Таблиця 3.1

В’язкість епоксидних композицій з оптимальним вмістом нано- і мікронаповнювачів

Швидкість обертання V, об/хв	В’язкість композицій, Па·с				
	Смола DER 331	НТ (0,05%)	Наносажа (0,05%)	Cr_2O_3 (20 мкм) (10%)	SiC (40 мкм) (10%)
6	99,728	99,747	99,749	99,765	99,749
12	49,875	49,899	49,932	49,946	49,941
30	19,991	20,020	20,030	20,039	20,036
60	10,021	10,038	10,102	10,115	10,109

Наносажа має більший вплив на в’язкість, ніж вуглецеві нанотрубки (НТ). Наприклад, при 60 об/хв в’язкість композиту з наносажею (10,102 Па·с) вища, ніж з НТ (10,038 Па·с). Мікронаповнювачі (10 мас.%) викликають значно більший абсолютний приріст в’язкості порівняно з нанонаповнювачами через свою більшу об’ємну частку. Оксид хрому (Cr_2O_3) демонструє дещо вищий вплив на в’язкість, ніж карбід кремнію (SiC), що пояснюється меншим розміром часток (20 мкм проти 40 мкм) і, відповідно, більшою питомою поверхнею. Наприклад, при 6 об/хв в’язкість складає 99,765 Па·с для Cr_2O_3 проти 99,749 Па·с для SiC.

Відносний приріст в’язкості через уведення добавок є більш значним при низьких швидкостях зсуву (6 об/хв) і зменшується при високих (60 об/хв), що підтверджує руйнування скупчень часток наповнювача під дією сил зсуву. Різниця у в’язкості між композиціями та чистою смолою також зменшується із збільшенням швидкості зсуву, що вказує на вирівнювання реологічних властивостей у умовах інтенсивного навантаження.

Отримані дані мають важливе технологічне значення для процесів нанесення покриттів, що потребують високих швидкостей (наприклад, розпилення), в’язкість різних композитів буде близькою, що спрощує їх застосування. Однак для методів нанесення з низькою швидкістю зсуву (наприклад, вакуумної інфузії) вибір типу та вмісту наповнювача буде критично впливати на технологічність матеріалу.

На основі наведеного вище можна констатувати, що реологічні властивості епоксидних композицій суттєво залежать від типу, розміру та вмісту наповнювача, а також від технологічних умов формування виробів (швидкості зсуву). Нанонаповнювачі (0,05 мас.%) помірно збільшують в’язкість, причому наносажа впливає більш суттєво за рахунок схильності до агрегації. Мікронаповнювачі (10 мас.%) викликають значно більший абсолютний приріст в’язкості, причому дрібніші частки (Cr_2O_3, 20 мкм) підвищують її більше, ніж крупніші (SiC, 40 мкм).

Усі композиції проявляють псевдопластичні властивості, що робить їх зручними для створення композицій з метою подальшого формування гібридних композитів: вони зменшують опір течії під час нанесення та зберігають форму після його припинення.

Встановлено оптимальний вміст наповнювачів: 0,05 мас.% для наночасток та 10 мас.% для мікрочасток, оскільки при такому наповненні можливо досягнути корисного ефекту зміцнення без різкого погіршення технологічних властивостей. Отримані результати є основою для розробки технологічних регламентів нанесення високоякісних захисних покриттів і формування гібридних композитів для водного транспорту. Дослідження

підтверджує, що реологічний контроль є ключовим інструментом для оптимізації як експлуатаційних, так і технологічних властивостей композитних матеріалів. Шляхом підбору типу та вмісту наповнювача можна цілеспрямовано керувати реологією епоксидних композицій для забезпечення їх ефективного застосування у суднобудуванні.

3.2. Вплив аліфатичної смоли на властивості епоксидної матриці

Епоксидні полімери, попри їх поліпшені механічні й адгезійні властивості, часто характеризуються підвищеною крихкістю та обмеженою деформаційною здатністю після полімеризації [1, 8, 22]. Це обумовлює необхідність модифікації матриці для поліпшення її експлуатаційних характеристик, зокрема, за рахунок введення пластифікаторів. Пластифікатори дозволяють керовано змінювати структуру полімерної сітки, збільшуючи рухливість ланцюгів, що позитивно позначається на гнучкості матеріалу та його стійкості до ударних навантажень [86, 95]. Крім того, вони можуть суттєво впливати на реологічні властивості композицій до полімеризації, знижуючи в’язкість та поліпшуючи їх технологічність при нанесенні або заливанні у форми. Особливо актуальним це є для епоксидного олігомеру DER 331, який, будучи продуктом реакції епіхлоргідрину з бісфенолом А, має відносно високу початкову в’язкість та обмежену текучість. Для нього оптимальним пластифікатором є аліфатична смола ДЕГ-1, яка хімічно сумісна з епоксидним олігомером та здатна ефективно знижувати міжмолекулярні взаємодії. Уведення ДЕГ-1 дозволяє не лише покращити реологію системи, але й позитивно вплинути на механічні властивості зшитого матеріалу, збільшуючи його ударну в’язкість та опір розтріскуванню. Крім того, аліфатична смола може виконувати функцію внутрішнього модифікатора, зменшуючи залишкові напруження, які виникають під час полімеризації, що особливо важливо для виробів з великою площею поверхні або складною геометрією. Також передбачали позитивний вплив добавки на теплофізичні характеристики, зокрема, на теплостійкість, що критично важливо для застосування композитів

в умовах змінних температурних навантажень, характерних для морського середовища. Отже, дослідження впливу аліфатичної смоли ДЕГ-1 на комплекс властивостей епоксидної матриці на основі DER 331 є актуальним завданням для створення модифікованих матеріалів з прогнозованими характеристиками.

На рис. 3.5 показано залежність динамічної в'язкості (η) компаунду на основі епоксидного олігомеру DER 331 від вмісту аліфатичної смоли ДЕГ-1 (q) при двох швидкостях зсуву: V_1 = 6 об/хв (крива 1) та V_2 = 60 об/хв (крива 2). Аналіз графіків дозволяє виявити наступні закономірності. Зростання вмісту ДЕГ-1 призводить до закономірного зниження динамічної в'язкості системи при обох швидкостях зсуву. Наприклад, при 12 мас.% ДЕГ-1 в'язкість компаунду зменшується від 10,021 до 4,164 Па·с (при 60 об/хв) порівняно з вихідною системою без пластифікатора. Ефект зниження в'язкості більш виражений при високій швидкості зсуву (60 об/хв), що підтверджує псевдопластичну поведінку модифікованого компаунду. Це пов'язано з руйнуванням тимчасових структур і орієнтацією молекул пластифікатора у потоці. При вмісті аліфатичної смоли у кількості 12 мас.% спостерігається оптимальне співвідношення між зниженням в'язкості та збереженням стабільності системи. Подальше збільшення вмісту ДЕГ-1 (наприклад, до 14 мас.%) не призводить до значного покращення реологічних властивостей, але може негативно вплинути на механічні характеристики.

Механізм впливу ДЕГ-1 на в'язкість компаунду полягає в наступному. У першу чергу це пластифікуюча дія. Молекули аліфатичної смоли ДЕГ-1, будучи більш рухливими та гнучкими, ніж молекули епоксидного олігомеру, проникають між ланцюгами останнього, збільшуючи відстань між ними та зменшуючи міжмолекулярні взаємодії. Це призводить до зниження в'язкості та поліпшення текучості системи.

Водночас слід зазначити про подальше можливе збільшення щільності просторової сітки компаунду порівняно з вихідною епоксидною смолою. ДЕГ-1 завдяки функціональним групам з великою ймовірністю буде брати участь в реакції полімеризації з поліетиленполіаміном (ПЕПА). Враховуючи це, він

виконувати функцію активного пластифікатора, наявність якого дозволить збільшити густину сітки полімеризації при зшиванні компаунду. Тобто, на етапі формування компаунду він є розріджувачем, а на етапі полімеризації – додатковим активатором фізико-хімічної взаємодії.

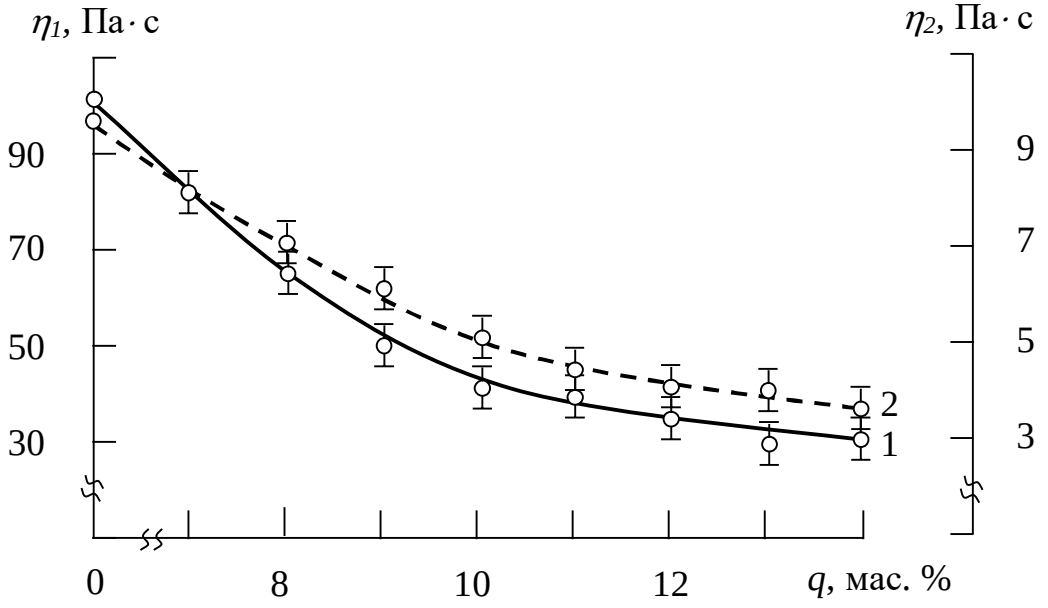


Рис. 3.5. Залежність динамічної в’язкості *(η)* компаунду на основі олігомеру DER 331 від вмісту аліфатичної смоли ДЕГ-1 *(q)* при швидкості обертання ротора: V_1 = 6 об/хв (1) і V_2 = 60 об/хв (2)

Слід виокремити псевдопластичну поведінку гомогенних систем. При збільшенні швидкості зсуву молекули ДЕГ-1 орієнтуються вздовж потоку, що додатково знижує опір течії. Це пояснює більш значне зменшення в’язкості при 60 об/хв порівняно з 6 об/хв. Молекули пластифікатора, які є низькомолекулярними рідинами, проникають у простір між макромолекулами епоксидного олігомеру. Оскільки зв’язки між ланцюгами ослаблені, сегменти полімерних молекул набувають значно більшої свободи руху (збільшується сегментальна рухливість). Водночас полярні групи молекул пластифікатора взаємодіють із полярними ділянками полімерних ланцюгів (наприклад, заміщують їх), розриваючи власні фізичні міжмолекулярні зв’язки.

Саме цей комплекс ефектів – зменшення густини міжмолекулярних зв’язків і збільшення сегментальної рухливості є першопричиною різкого зниження в’язкості. Експоненційний характер кривих підкреслює, що концентрація 12 мас.% ДЕГ-1 є оптимальною, оскільки можливо забезпечуватиме найкраще поєднання реологічних, механічних та теплофізичних властивостей модифікованого епоксидного компаунду.

На анступному етапі досліджували адгезійні і механічні властивості пластифікованої матриці. На рисунку 3.6 наведено гістограму, що ілюструє динаміку зміни адгезійної міцності (σ_a, МПа) епоксидної матриці на основі олігомеру DER 331 залежно від концентрації аліфатичної смоли ДЕГ-1. Аналіз даних дозволяє чітко простежити суттєвий вплив добавки на міцність зчеплення з металевою основою. Показано (рис. 3.6), що вихідна епоксидна матриця (стовпець а) характеризується значенням адгезійної міцності – 26,4 МПа. Введення модифікатора ДЕГ-1 призводить до збільшення цього показника. Зокрема, при концентрації 8 мас.% (стовпець б) спостерігається зростання адгезійної міцності до 33,6 МПа, що на 27,3 % більше, порівняно з вихідним зразком. Це демонструє високу ефективність добавки навіть за низького вмісту.

При подальшому збільшенні концентрації пластифікатора до 10 мас.% (стовпець в) значення адгезії незначно знижується до 31,8 МПа, що, ймовірно, пов’язано з початком процесу пластифікації та зміни структури матриці.

Оптимальний результат досягається при концентрації ДЕГ-1 у кількості 12 мас.% (стовпець г), де адгезійна міцність становить 32,4 МПа. Це значення є другим за величиною після зразка з 8% ДЕГ-1, але саме ця концентрація обрана як оптимальна з огляду на комплекс властивостей.

Подальше збільшення вмісту ДЕГ-1 до 14 мас.% (стовпець д) призводить до значного зменшення адгезійної міцності (28,0 МПа), що лише на 6 % вище за вихідний зразок. Це свідчить про досягнення межі модифікування і, ймовірно, надмірну пластифікацію системи.

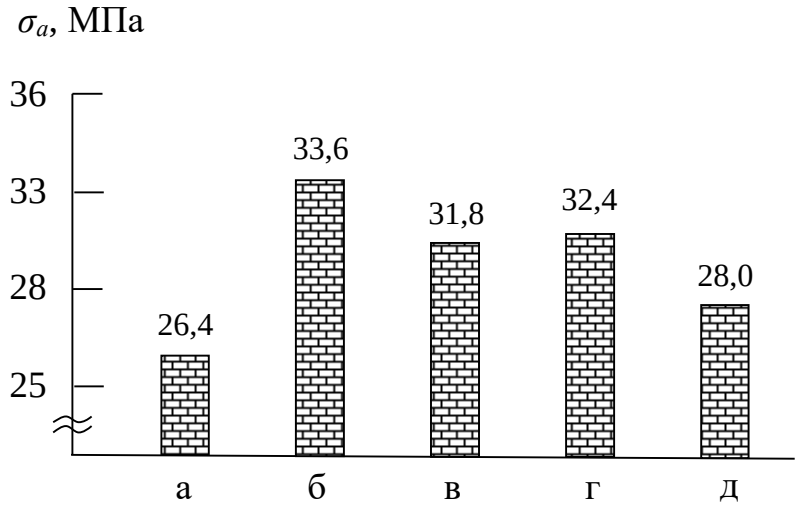


Рис. 3.6. Значення адгезійної міцності (σ_a) КМ на основі олігомеру DER 331 від вмісту аліфатичної смоли ДЕГ-1, мас.%:

а) вихідна епоксиматриця; б) 8; в) 10; г) 12; д) 14.

Покращення адгезійної міцності при введенні аліфатичної смоли ДЕГ-1 обумовлено комплексом фізико-хімічних явищ.

1. Зниження в’язкості та покращення змочування. Як видно з рис. 3.5, введення ДЕГ-1 різко знижує динамічну в’язкість компаунду (до 12 мас.%), особливо при низькій швидкості зсуву (6 об/хв). Це покращує змочувальну здатність розчину щодо металевої основи, дозволяючи йому краще заповнити мікронерівності поверхні та збільшити площу реального контакту, що є ключовим фактором для адгезії.

2. Підвищення поверхневої активності. Аліфатична смола, будучи поверхнево-активною речовиною, зменшує поверхневий натяг на межі розділу фаз «полімер-метал». Це сприяє зменшенню залишкових напружень, що виникають при утворенні та твердненні адгезійного шару.

3. Модифікація структури приконтактного шару. ДЕГ-1, будучи частиною полімерної композиції, модифікує структуру полімерної сітки безпосередньо біля поверхні металу. Вона може сприяти утворенню більш гнучкого та менш жорсткого прошарку, який ефективніше перерозподіляє механічні напруження,

що виникають при навантаженні на відрив, тим самим підвищуючи міцність зчеплення.

4. Вплив на процес полімеризації. Добавка може впливати на кінетику процесу зшивання біля поверхні, сприяючи утворенню менш щільної сітки в приконтактній області, що зменшує усадочні напруження під час тверднення – основний фактор, що знижує адгезію.

Порівняння рис. 3.5 і 3.6 виявляє ключову взаємозалежність між реологічними та адгезійними властивостями.

1. Пряма кореляція на початковій ділянці. Різке зниження в’язкості на рис. 3.5 при збільшенні вмісту ДЕГ-1 з 0 до 8 мас.% прямо корелює зі значним зростанням адгезійної міцності на рис. 3.6 для тієї ж концентрації. Це підтверджує, що основним механізмом покращення адгезії на цьому етапі є саме покращення змочуваності за рахунок зниження в’язкості.

2. Оптимальні концентрації: Для адгезії максимальне значення досягається при 8 мас.%, тоді як для в’язкості оптимальною з технологічної точки зору (найкраща оброблюваність) обрана концентрація 12 мас.%, при якій в’язкість мінімальна. Адгезійна міцність при 12 мас.% хоча і нижча за максимум, але залишається дуже високою (32,4 МПа проти 33,6 МПа).

3. Різна чутливість до надлишку добавки. При подальшому збільшенні вмісту ДЕГ-1 понад 12 мас.% в’язкість продовжує плавно знижуватися (рис. 3.5), тоді як адгезійна міцність (рис. 3.6) суттєво зменшується (до 28,0 МПа при 14 мас.%). Це свідчить про те, що після досягнення оптимального змочування надлишок пластифікатора починає різко погіршувати когезійну міцність саме приконтактного шару полімеру, що і призводить до зниження міцності адгезійного з’єднання.

4. Вибір технологічного компромісу. Саме тому оптимальною обрано концентрацію 12 мас.%: вона забезпечує оптимальне поєднання технологічності (низька в’язкість) і високих показників адгезії (32,4 МПа).

На рис. 3.7 наведено графіки залежності руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$, МПа, крива 1) та модуля пружності при згині (Е, ГПа, крива 2) від концентрації аліфатичної смоли ДЕГ-1 в епоксидній матриці на основі олігомеру DER 331. Аналіз даних виявив комплексний вплив пластифікатора на механічні характеристики.

Вихідна епоксидна матриця характеризується значеннями руйнівних напружень 50,2 МПа та модуля пружності 2,8 ГПа. Введення модифікатора приводить до суттєвих змін. Зокрема, при концентрації 8 мас.% спостерігали зростання міцності на згин до 56,5 МПа (збільшення на 12,5%), тоді як модуль пружності незначно знижується до 2,7 ГПа. При вмісті добавки у кількості 10 мас.% міцність продовжує зростати до 63,8 МПа (пікове значення, збільшення на 27 %), а модуль пружності знижується до 2,6 ГПа.

Оптимальна концентрація 12 мас.% демонструє високі показники досліджуваних властивостей: $\sigma_{зг}$ = 64,2 МПа (максимум, зростання на 28 % від вихідного зразка) при Е = 2,6 ГПа. При подальшому збільшенні вмісту ДЕГ-1 до 14 мас.% міцність зростає незначно до 65,3 МПа, але модуль пружності продовжує зменшуватись до 2,4 ГПа, що свідчить про зменшення когезійної міцності матеріалу.

Обґрунтування механізму впливу:

1. Підвищення міцності при середніх концентраціях (8…12 мас.%) пов’язане з ущільненням структури матеріалу – ДЕГ-1 сприяє більш рівномірному зшиванню полімерної сітки, зменшенню залишкових напружень та мікродефектів.

2. Зниження модуля пружності демонструє пластифікуючу дію добавки: збільшення відстані між макромолекулами, зменшення щільності сітки та підвищення рухливості ланцюгів.

3. Оптимізація вмісту добавки (при 12 мас.%) досягається за рахунок балансу між зміцненням структури (зростання $\sigma_р$) та необхідною гнучкістю (помірне зниження Е).

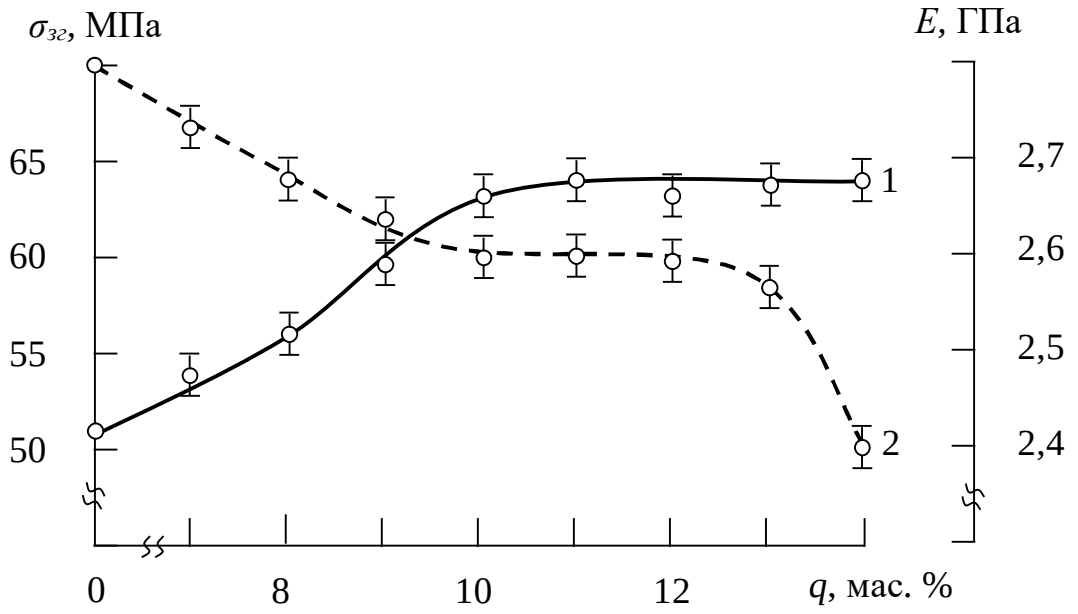


Рис. 3.7. Залежність руйнівних напружень ($\sigma_{зг}$) і модуля пружності (Е) при згині КМ на основі олігомеру DER 331 від вмісту смоли ДЕГ-1:

1 – $\sigma_{зг}$; 2 – Е.

Водночас порівняльний аналіз динаміки адгезії і механічних властивостей КМ від вмісту пластифікатора дозволяє констатувати наступне.

1. Максимальна адгезія досягається при 8 мас.% (рис. 3.6), тоді як пік механічних властивостей – при 10…12 мас.% (рис. 3.7), що вказує на різні механізми впливу добавки на адгезійну і когезійну міцність КМ.

2. При 14 мас.% спостерігається значне зменшення адгезії (рис. 3.6) при збереженні високої міцності (рис. 3.7), що підтверджує різну чутливість цих характеристик до надмірної пластифікації.

На рис. 3.8 наведено графіки залежності ударної в’язкості (W, кДж/м², крива 1) та теплостійкості (Т, К, крива 2) від концентрації ДЕГ-1. Значення даних властивостей для вихідної епоксимариці є наступними: W = 7,8 кДж/м², Т = 343 К. Внаслідок уведення пластифікатора спостерігали наступне: при 8 мас.% ударна в’язкість КМ зростає до 10,0 кДж/м² (на 28 %), теплостійкість – до 348 К; при 10 мас.% – W = 11,1 кДж/м² (на 42%), Т = 351 К; при 12 мас.% –

W = 10,4 кДж/м², T = 352 К (максимум); при 14 мас.% – W = 10,2 кДж/м², T = 352 К (стабілізація).

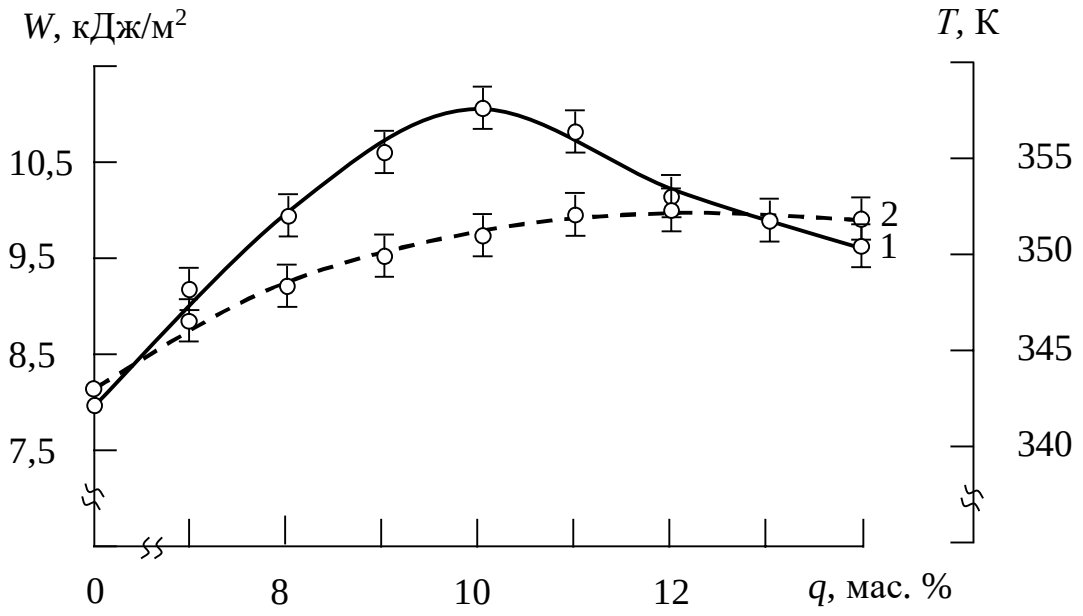


Рис. 3.8. Залежність ударної в'язкості (W) і теплостійкості (T) КМ на основі олігомеру DER 331 від вмісту аліфатичної смоли ДЕГ-1: 1 – W; 2 – T.

Механізм такого впливу можна пояснити наступним:

1. Збільшення показників ударної в'язкості обумовлено здатністю пластифікатора підвищувати спроможність матеріалу до поглинання енергії за рахунок збільшення рухливості полімерних ланцюгів.

2. Підвищення теплостійкості пов'язане зі збільшенням щільності структури сітки та зменшенням дефектів, що підвищує температуру склування.

Водночас порівняльний аналіз з іншими попередньо дослідженими властивостями КМ виявив таке:

1. Пік ударної в'язкості (10 мас.%) передує піку міцності на згин (12 мас.%), що відображає послідовність оптимізації різних властивостей.

2. Теплостійкість досягає плато при 12 мас.%, що корелює з оптимальною концентрацією для усіх когезійних властивостей у комплексі.

Отже, оптимальна концентрація ДЕГ-1 (12 мас.%) забезпечує найкращий баланс всіх досліджуваних властивостей: висока адгезія (32,4 МПа), максимальна міцність при згині (64,2 МПа), помірний модуль пружності

(2,6 ГПа), висока ударна в’язкість (10,4 кДж/м²), максимальна теплостійкість (352 К). Це робить цю концентрацію добавки оптимальною для практичного застосування.

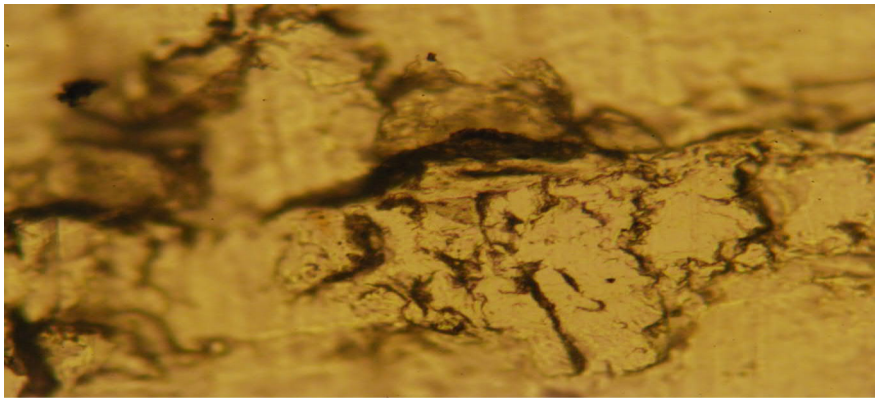
На рис. 3.9 наведено мікросвітлини зламу епоксидних композитів на основі олігомеру DER 331, отримані при збільшенні ×50, які візуально підтверджують результати механічних випробувань, отримані при аналізі рис. 3.6-3.8. Дослідження морфології поверхні зламу дозволяє виявити пряму кореляцію між структурою матеріалу та його експлуатаційними характеристиками.

Поверхня зламу вихідної епоксиматриці (рис. 3.9, а) характеризується гладкими лініями сколювання та рівними тріщинами, що розповсюджуються лінійно. Ця структура свідчить про крихкий характер руйнування, що типово для немодифікованих епоксидних КМ з високою щільністю сітки. Це повністю узгоджується з отриманими значеннями ударної в’язкості (W = 7,8 кДж/м², рис. 3.8) та руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$ = 50,2 МПа, рис. 3.7) для цього зразка.

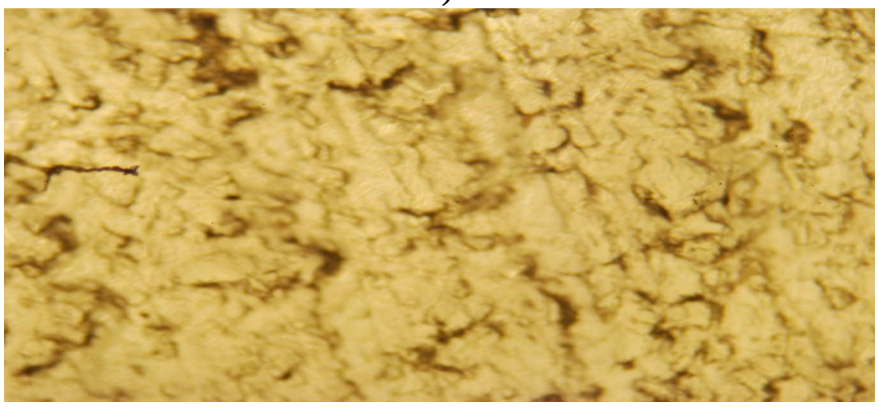
Аналіз поверхні зламу КМ із вмістом ДЕГ-1 у кількості 12 мас.% виявив кардинальні зміни морфології (рис. 3.9, б). Поверхня зламу нерівномірна, з’являються численні яскраво виражені лінії сколювання, які розгалужуються, що свідчить про збільшення шорсткості поверхні. Це свідчить про пластичну деформацію матеріалу перед руйнуванням. Така структура є характерною для в’язкого руйнування, коли матеріал здатний ефективно поглинати енергію. Ця зміна характеру руйнування безпосередньо підтверджує суттєве зростання показників ударної в’язкості до 10,4 кДж/м² (рис. 3.8) та високі значення міцності при згині (64,2 МПа, рис. 3.7). Нерівна поверхня вказує на відхилення тріщин та їх гасіння, що вимагає значно більшої енергії для їх поширення.

Аналіз морфології поверхні зламу КМ із пластифікатором у кількості 14 мас.% виявив певні зміни порівняно з попередніми зразками (рис. 3.9, в). Зокрема, зменшується вираженість ліній течії, з’являються окремі гладкі ділянки, хоча загальна шорсткість зберігається. Це свідчить про початок

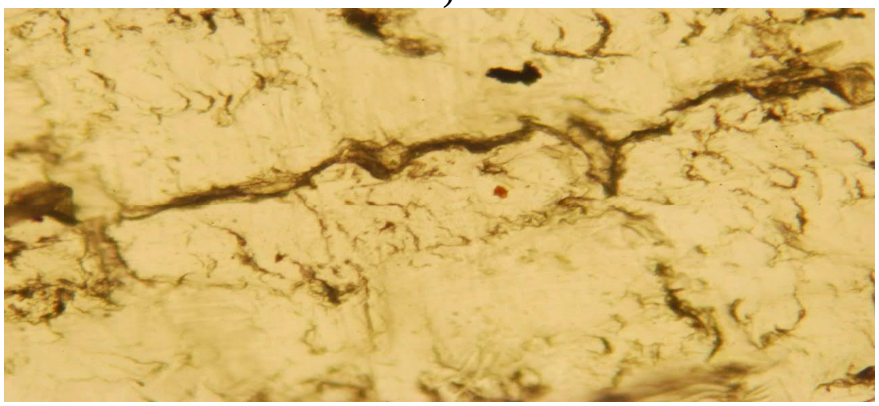
деградації механічних властивостей через надмірну пластифікацію, що призводить до часткового відновлення крихких властивостей. Це візуально підтверджує незначне зниження ударної в’язкості до 10,2 кДж/м² (рис. 3.8) та, що найважливіше, суттєве зниження показників адгезійної міцності до 28,0 МПа (рис. 3.6), оскільки надмірно пластифікована матриця втрачає здатність до ефективного зчеплення.



а)



б)



в)

Рис. 3.9. Мікросвітлини зламу КМ на основі олігомеру DER 331 за різної концентрації пластифікатора ДЕГ-1, мас. % (×50):

а) вихідна епоксиматриця; б) 12; в) 14.

Отже, мікроскопічний аналіз наочно демонструє, що введення у олігомер DER 331 пластифікатора ДЕГ-1 у кількості 12 мас.% приводить до формування оптимальної структури з високою здатністю до пластичної деформації, що і обумовлює покращення комплексу механічних характеристик. Надлишок модифікатора (14 мас.%) порушує цю оптимальну структуру, приводячи до часткового погіршення властивостей. Отже, дані мікроскопії цілком підтверджують результати механічних випробувань, обґрунтовуючи вибір оптимальної концентрації модифікатора на рівні 12 мас.%.

3.3. Дослідження механічних властивостей і теплостійкості пластифікованих епоксикомпозитів з нано- і мікродобавками

Сучасні технології вимагають розробки матеріалів з високими механічними показниками та стійкістю до теплових навантажень. Епоксидні композити залишаються одними з найперспективніших полімерних систем завдяки їхній поліпшеній адгезії, міцності та хімічній стійкості. Однак їхня крихкість та обмежена теплостійкість обумовлюють необхідність модифікації.

Для пластифікації епоксидних матриць широко застосовуються етери фталевої кислоти, дибутилфталат, а також диетиленгліколь ДЕГ-1. Попередньо нами встановлено (п. 3.2) оптимальний вміст ДЕГ-1 у епоксидному зв’язувачі на основі олігомеру DER 331 і обґрунтовано, що з точки зору реологічних, механічних властивостей і теплостійкості у смолу (100 мас.%) доцільно уводити 12 мас.% пластифікатора. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА) у кількості 12 мас.%, що забезпечує оптимальну швидкість полімеризації при кімнатній температурі.

Для подальшого посилення структури і покращення властивостей КМ доцільно вводити наповнювачі різної природи та розмірів. Це, зокрема, наночастки, такі як багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT), що забезпечують підвищені показники механічних властивостей. Наносажа N220, яку використовують для дисперсного зміцнення та підвищення теплостійкості. Також ефективним є застосування мікрочасток, зокрема оксиду хрому (Cr_2O_3)

та карбіду кремнію (SiC). Їх додають для збільшення ударостійкості та термічної стабільності.

Наукова новизна такого підходу включає вивчення синергетичних ефектів впливу наповнювачів та водночас пластифікатора на структуроутворення і властивості гетерогенних композитів. Очікували, що модифіковані композити демонструватимуть підвищену когезійну міцність, тріщиностійкість та опір ударним навантаженням.

На першому етапі досліджували вплив нанонаповнювачів на механічні властивості і теплостійкість пластифікованих КМ. На рис. 3.10 наведено результати випробувань щодо впливу вмісту нанотрубок MWCNT на властивості КМ. Залежність руйнівних напружень ($\sigma_{зг}$) від вмісту MWCNT демонструє чіткий максимум при концентрації 0,075 мас.%. Значення $\sigma_{зг}$ зростає з 64,2 МПа для вихідного зразка до 84,1 МПа при оптимальному вмісті наповнювача. Це зростання обумовлене здатністю нанотрубок перерозподіляти та поглинати механічні навантаження через їхню високу міцність та співвідношення сторін. Подальше збільшення вмісту добавки до 0,125 мас.% призводить до зниження міцності до 68,1 МПа, що пов’язано з утворенням концентраторів напружень.

Модуль пружності (E) також зростає зі збільшенням вмісту MWCNT, досягаючи значення 3,3 ГПа при їх кількості 0,075…0,100 мас.%. Цей ефект демонструє здатність нанотрубок підвищувати жорсткість композиту. Механізм полягає в обмеженні руху полімерних ланцюгів та передачі напружень через структуру високомодульної фази. Стабілізація значень модуля при вищих концентраціях підтверджує ефективність наповнення.

Ударна в’язкість (W) досягає максимального значення 15,2 кДж/м² при досить низькій концентрації MWCNT – 0,025 мас.%, після чого спостерігали монотонне зниження до 10,8 кДж/м² при 0,125 мас.%. Така поведінка свідчить про те, що незначна кількість нанотрубок ефективно перешкоджає розповсюдженню тріщин через механізми відхилення їх траєкторії та

поглинання енергії. Однак надлишок наповнювача призводить до можливого утворення агломератів, які можуть бути концентраторами напружень.

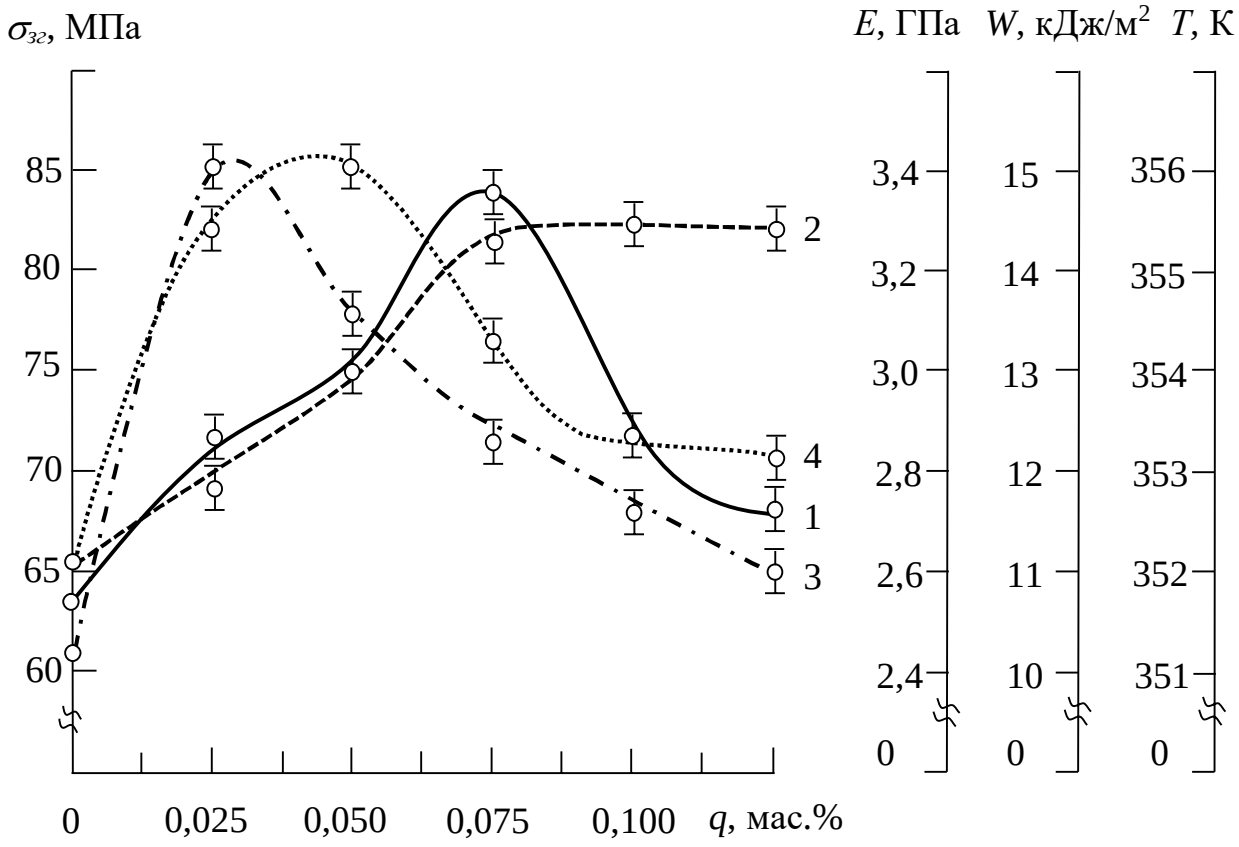


Рис. 3.10. Залежність когезійних властивостей КМ від вмісту нанотрубок MWCNT: 1 – руйнівні напруження ($\sigma_{зг}$); 2 – модуль пружності (E); 3 – ударна в’язкість (W); 4 – теплостійкість (T).

Теплостійкість (T) підвищується несуттєво (з 352 К до 356 К) при вмісті нанодобавки 0,050 мас.%, що свідчить про помірний вплив MWCNT на термічну стабільність композиту. Це підвищення обумовлене здатністю нанотрубок створювати теплові бар’єри та уповільнювати деградацію полімерної матриці. Подальше збільшення вмісту наповнювача не призводить до значного збільшення теплостійкості.

Механізм покращення властивостей можна пояснити в рамках моделі ефективного наповнення, де диспергувані нанотрубки створюють міцну мережу всередині полімерної матриці. Ця мережа ефективно перерозподіляє механічні

навантаження та обмежує рух полімерних ланцюгів. Оптимальний вміст нанотрубок – 0,050 мас.% є компромісом між поліпшенням міцності та жорсткості з одного боку, і збереженням ударної в’язкості з іншого.

Покращення властивостей при низьких концентраціях MWCNT пов’язане з їхньою високою питомою поверхнею (≥90 м²/г), що забезпечує інтенсивну взаємодію з матрицею. Ефективне зміцнення відбувається за рахунок механізмів передачі напружень на мікрорівні та збільшення енергії руйнування через процеси витягування нанотрубок у матриці.

Підсумовуючи, введення нанотрубок MWCNT в кількості 0,05 мас.% дозволяє досягти оптимального поєднання механічних властивостей: підвищення міцності на 19 %, модуля пружності на 15 % та збереження достатньої ударної в’язкості. Незначне підвищення теплостійкості на 4 К підтверджує можливість використання таких композитів в умовах підвищених температур. Отримані результати підтверджують перспективність використання нанотрубок для створення високоефективних КМ.

Також досліджено вплив наносажі N220 на властивості КМ (рис. 3.11). Аналіз залежності руйнівних напружень ($\sigma_р$) від вмісту наносажі N220 виявив максимум при концентрації 0,050 мас.%. у цьому випадку значення $\sigma_р$ зростає з 64,2 МПа (для вихідної матриці) до 75,2 МПа. Це зростання обумовлене здатністю наночасток сажі ефективно перерозподіляти міжфазні напруження та формувати міцні адгезійні зв’язки з полімерною матрицею. Подальше збільшення кількості сажі до 0,125 мас.% призводить до зниження міцності до 67,2 МПа через можливу агломерацію часток і утворення дефектів структури.

Модуль пружності (Е) демонструє стабільне зростання зі збільшенням вмісту N220, досягаючи значення 3,2 ГПа при концентрації 0,050…0,075 мас.%. Це підвищення відображає здатність наносажі підвищувати жорсткість композиту через механізм обмеження руху полімерних ланцюгів. Частки сажі створюють жорсткий каркас, який підвищує опір деформації. Стабілізація значень модуля при вищих концентраціях свідчить про досягнення граничної ефективності наповнення.

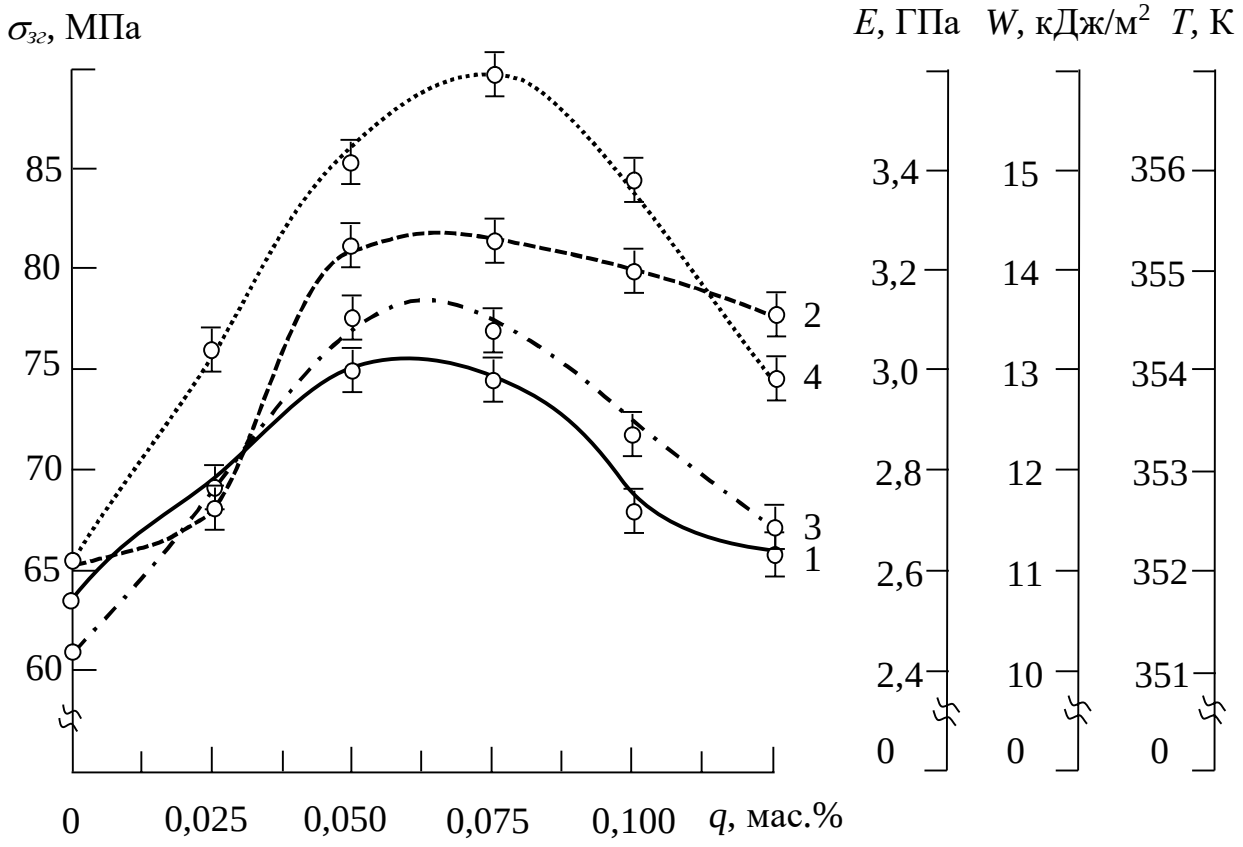


Рис. 3.11. Залежність когезійних властивостей КМ від вмісту наносажі N220: 1 – руйнівні напруження ($\sigma_{зг}$); 2 – модуль пружності (E); 3 – ударна в’язкість (W); 4 – теплостійкість (T).

Ударна в’язкість (W) досягає максимального значення 13,4 кДж/м² при вмісті добавки у кількості 0,075 мас.%, після чого спостерігали монотонне зниження показників до 11,2 кДж/м² (при 0,125 мас.%). Така поведінка вказує на здатність наносажі сповільнювати розповсюдження тріщин внаслідок підвищення когезійної міцності КМ. Однак надлишок наповнювача призводить до зменшення енергії руйнування через зниження пластичності матриці.

Динаміка теплостійкості (T) від вмісту добавки демонструє стабільне підвищення з 352 К до 357 К при концентрації 0,075 мас.%, що свідчить про помірний термостабілізуючий ефект за рахунок наявності часток наносажі. Це підвищення обумовлене здатністю часток створювати бар’єри для теплового

потоку та уповільнювати термічну деградацію полімеру. Висока питома поверхня (110 м²/г) забезпечує інтенсивну взаємодію з матрицею.

Механізм покращення властивостей можна пояснити моделлю ефективного наповнення, де дисперговані частки сажі створюють розгалужену мережу всередині полімерної матриці. Ця мережа ефективно перерозподіляє механічні навантаження та обмежує термопластичну течію матеріалу. Оптимальний вміст 0,050 мас.% є компромісом між поліпшенням міцності та збереженням ударної в'язкості.

Порівняння ефективності впливу нанонаповнювачів (MWCNT та N220) на властивості КМ виявляє суттєві переваги нанотрубок. Максимальне підвищення руйнівних напружень для MWCNT складає 31% (84,1 МПа) проти 17% (75,2 МПа) для наносажі. Модуль пружності нанотрубок досягає 3,3 ГПа проти 3,2 ГПа у наносажі. Ударна в'язкість демонструє більш значне підвищення для MWCNT (15,2 кДж/м²) порівняно з N220 (13,4 кДж/м²).

Переваги нанотрубок обумовлені їхньою видовженою формою та високим співвідношенням сторін, що забезпечує ефективнішу передачу напружень в об'ємі матеріалу. Нанотрубки створюють тривимірну арматуру, тоді як частки сажі формують переважно є ізольованими кластерами. Ця різниця в морфології обумовлює кращі механічні характеристики композитів з MWCNT.

Теплостійкість композитів з обома наповнювачами зростає практично однаково (на 4-5 К), що свідчить про подібний механізм термостабілізації. Однак нанотрубки демонструють кращу стабільність властивостей при збільшенні концентрації, тоді як для наносажі спостерігається більш виражене зниження міцності при надлишку наповнювача.

Економічний аспект також свідчить на користь нанотрубок: незважаючи на вищу собівартість, їхня ефективність при низьких концентраціях (0,025…0,075 мас.%) робить їх більш вигідними порівняно з наносажею, яка вимагає більш високих концентрацій для досягнення аналогічних результатів.

Отже, нанотрубки MWCNT демонструють вищу ефективність зміцнення епоксидних композитів порівняно з наносажею N220. Їхня видовжена форма та високе співвідношення сторін забезпечують кращу передачу напружень і формування міцнішої міжфазної межі. Це робить нанотрубки перспективнішими для створення високоміцних гібридних КМ з покращеними механічними характеристиками і теплостійкістю.

Дослідження впливу мікродобавок оксиду хрому виявило значне покращення експлуатаційних характеристик епоксидного композиту в діапазоні вмісту 10…15 мас.% (рис. 3.12). Руйнівні напруження демонструють інтенсивне зростання до 85,2 МПа при 10 мас.% та 88,3 МПа при 15 мас.%, що пояснюється формуванням об’ємної дисперснонаповненої структури. Частки Cr_2O_3, маючи високу поверхневу енергію, створюють ефективну бар’єрну систему для розповсюдження мікротріщин.

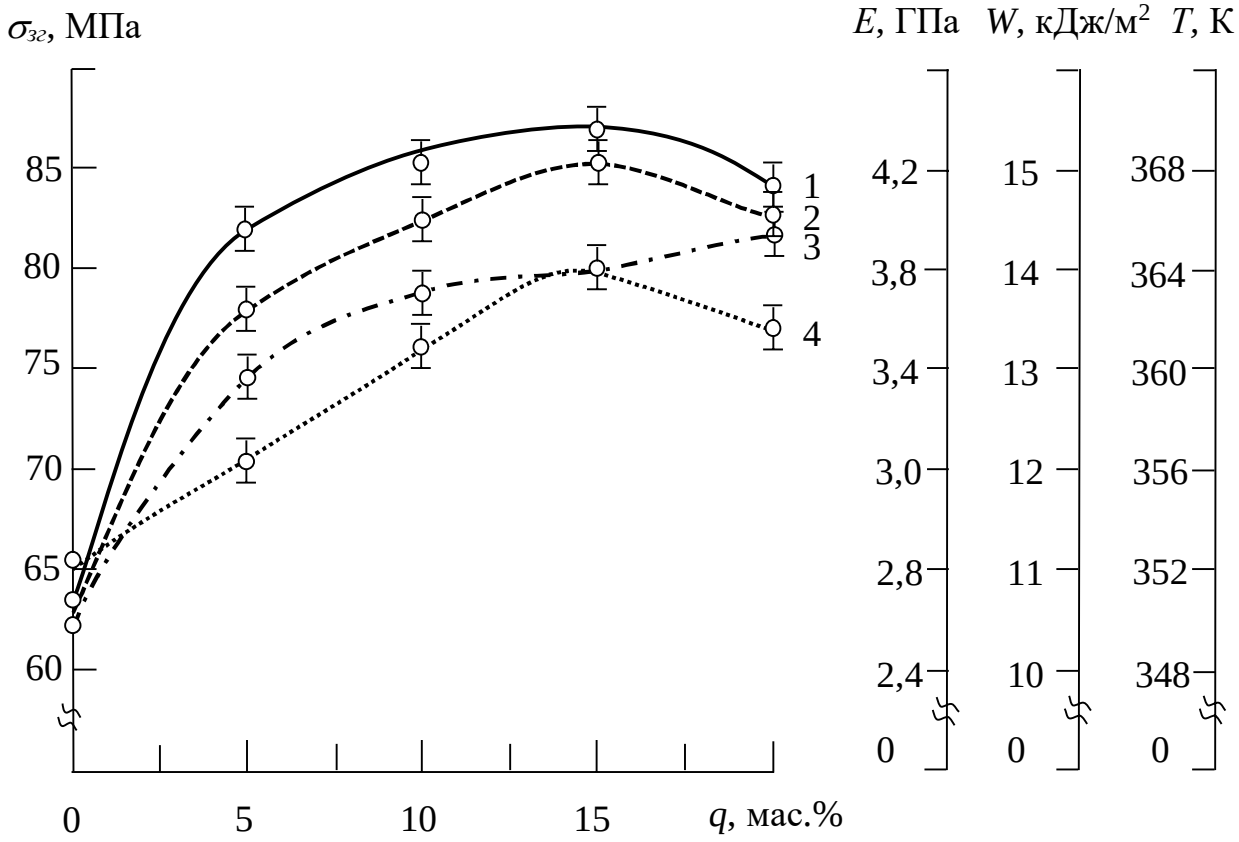


Рис. 3.12. Залежність когезійних властивостей КМ від вмісту мікронаповнювача оксиду хрому: 1 – руйнівні напруження ($\sigma_{зг}$); 2 – модуль пружності (E); 3 – ударна в’язкість (W); 4 – теплостійкість (T).

Модуль пружності зростає від 2,6 ГПа до 4,0 ГПа при 10 мас.% та досягає 4,2 ГПа при 15 мас.%, відображаючи здатність мікродобавок створювати структурний каркас підвищеної жорсткості. Це явище можна описати моделлю ефективного модуля, де жорсткі включення формують неперервну мережу, що сприймає основне навантаження [133].

Ударна в'язкість показує стабільне зростання від 10,4 кДж/м² до 13,5 кДж/м² при 10 мас.% та 13,8 кДж/м² при 15 мас.%, що свідчить про активізацію механізмів розсіювання енергії. Частки наповнювача є центрами множинного відхилення та розгалуження тріщин, збільшуючи шлях їх розповсюдження.

Теплостійкість композитів зростає від 352 К до 360 К при 10 мас.% та до 364 К при 15 мас.%, демонструючи здатність оксиду хрому створювати термостабілізуючий ефект. Це пов'язано з підвищенням теплопровідності системи та зменшенням молекулярної рухливості полімерних ланцюгів.

Механізм зміцнення ґрунтується на принципі композитного синергізму, де мікродисперсні частки формують просторову армуючу систему [134]. При вмісті 10…15 мас.% досягається критичний рівень заповнення, що забезпечує оптимальну щільність армуючих елементів без їх агломерації. Це створює умови для ефективного перерозподілу напружень по об'єму матеріалу.

Особливістю Cr_2O_3 є здатність до формування хімічних зв'язків з епоксидною матрицею через поверхневі гідроксильні групи. Це забезпечує міцну адгезію на межі поділу фаз та запобігає дефектам при навантаженні. Функціональні групи на поверхні оксиду хрому сприяють утворенню координаційних зв'язків з функціональними групами полімеру.

Оптимальний діапазон вмісту – 10…15 мас.% відповідає максимальній ефективності використання добавки. При цих значеннях спостерігали оптимальне співвідношення між об'ємним заповненням та ефективним переведенням полімеру стан зовнішніх поверхневих шарів [1]. Подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до маргінального покращення властивостей КМ.

Термічна стабілізація відбувається за рахунок створення теплових бар'єрів та підвищення теплостійкості композитів. Частки Cr_2O_3, маючи високу теплопровідність, формують теплопровідні шляхи, що сприяють рівномірному розподілу температури.

Підвищення ударної в'язкості обумовлене активацією множинних механізмів дисипації енергії: відхилення тріщин, їх розгалуження, а також пластична деформація матриці навколо часток. Це призводить до перетворення кінетичної енергії у поверхневу енергію новоутворених поверхонь.

Мікроструктурні дослідження показують, що частки Cr_2O_3 розподіляються переважно в міжкластерних просторах полімеру, створюючи додаткове армування в областях концентрації напружень. Така морфологія сприяє підвищенню опору різним типам навантажень.

Отже, введення мікродобавок оксиду хрому в кількості 10…15 мас.% дозволяє досягти комплексного покращення властивостей: підвищення міцності на 33…38 %, модуля пружності на 54…62 %, ударної в'язкості на 30…33 % та теплостійкості на 8…12 К. Отримані результати демонструють високу ефективність Cr_2O_3 для створення клеїв і композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Результати випробувань впливу мікродобавок карбіду кремнію на властивості КМ виявило їх монотонне покращення порівняно з вихідною матрицею (рис. 3.13). Встановлено зростання з 64,2 МПа до 80,1 МПа руйнівних напружень при оптимальній концентрації добавки (10 мас.%), що пов'язано із здатністю часток SiC частково екранувати траєкторії поширення тріщин. Модуль пружності зростає до 3,4 ГПа (при 10 мас.%), відображаючи формування жорсткого структурного каркасу уведених часток. Ударна в'язкість досягає максимуму 14,0 кДж/м² при 10 мас.%, що пояснюють здатністю диспреснонаповнених КМ чинити опір ударним навантаженням та розгалужувати тріщини. При цьому даний КМ характеризується теплостійкістю, яка становить 360 К. Це є свідченням формування композиту, який відрізняється термостабілізуючии ефектом.

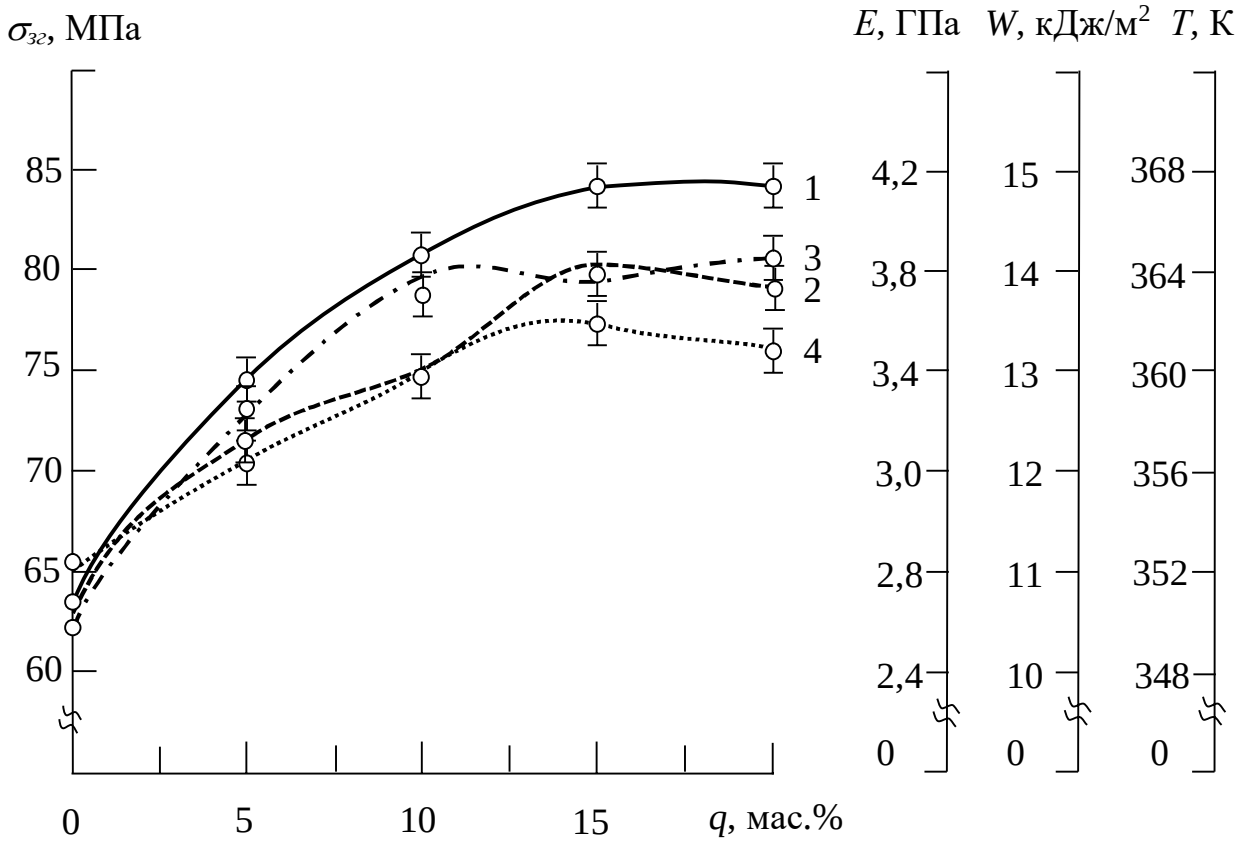


Рис. 3.13. Залежність когезійних властивостей КМ від вмісту мікронаповнювача карбіду кремнію: 1 – руйнівні напруження ($\sigma_{зг}$); 2 – модуль пружності (Е); 3 – ударна в'язкість (W); 4 – теплостійкість (Т).

Порівняльний аналіз ефективності впливу часток Cr_2O_3 та SiC на властивості КМ (рис. 3.12 та 3.13) демонструє суттєву перевагу оксиду хрому як мікронаповнювача. При оптимальному вмісті Cr_2O_3 (10 мас.%) формується КМ з вищими значеннями руйнівних напружень (85,2 МПа проти 80,1 МПа у КМ із SiC) та модуля пружності (4,0 ГПа проти 3,4 ГПа у КМ із SiC). Ця різниця становить 6,4% для міцності та 17,6% для модуля пружності на користь КМ, наповненого частками Cr_2O_3.

Перевага КМ із Cr_2O_3 особливо помітна при порівнянні показників теплостійкості: при 10 мас.% він забезпечує підвищення теплостійкості до 360 К, але при 15 мас.% отримали значення 364 К, тоді як КМ із SiC демонструє максимальну теплостійкість лише до значення 362 К при 15 мас.%. Різниця у

механізмах зумовлена кращою адгезією Cr_2O_3 до епоксидної матриці завдяки його поверхневим хімічним властивостям.

Частки Cr_2O_3 утворюють більшу кількість фізико-хімічних зв'язків з функціональними групами полімеру, що забезпечує ефективнішу протидію впливу зовнішніх напружень. Крім того, Cr_2O_3 демонструє кращі термостабілізуючі властивості через вищу теплостійкість та здатність створювати ефективніші теплові бар'єри.

Економічний аналіз також свідчить на користь Cr_2O_3, оскільки його ефективність при нижчих концентраціях дозволяє зменшити витрати на виробництво композитів. Таким чином, незважаючи на подібні механізми зміцнення, оксид хрому демонструє вищу ефективність як мікронаповнювач для епоксидних композитів порівняно з карбідом кремнію. Ця перевага виявляється в більш значному підвищенні показників механічних характеристик та теплостійкості, що робить Cr_2O_3 перспективнішим матеріалом для створення високоефективних конструкційних композитів.

3.4. Застосування гібридних ML-моделей машинного навчання та статистики для прогнозування властивостей епоксидних композитів

Конструкційні матеріали та особливо епоксидні композити є перспективними для транспортної галузі завдяки високій міцності, корозійній і зносостійкості та здатності до формування на поверхні великогабаритних конструкцій складної форми. Водночас, слід відзначити підвищені показники фізико-механічних властивостей і теплостійкості епоксидних композитних матеріалів (КМ), які безпосередньо впливають на надійність та довговічність важливих вузлів й механізмів засобів водного транспорту, таких як дейдвудні вали і підшипники, гребні гвинти, лопаті турбін, палубні механізми та корпусні конструкції. Авторами [17, 22] доведено, що зменшення показників руйнівних напружень, модуля пружності, ударної в'язкості епоксидних КМ на 15…25% при підвищенні температури до 70…90°C може призвести до критичних пластичних деформацій захисних покриттів деталей та механізмів, які

експлуатують в умовах впливу динамічних навантажень і морської води. Термічне та корозійно-ерозійне старіння цих матеріалів в умовах тривалої експлуатації прискорює процеси підплівкової корозії, утворення локальних тріщин та знижує опір втомній повзучості. Авторами [21, 29, 37] встановлено, що уведення в епоксидний олігомер модифікаторів, пластифікаторів та нанонаповнювачів за незначного вмісту забезпечує підвищення адгезійних й описаних вище механічних властивостей епоксидних КМ на 20…35%. Крім того, це дозволило також підвищити температуру склування композитів на 15…20°С, що суттєво покращило їх теплостійкість. Означене вище, у свою чергу, дозволило збільшити міжремонтні інтервали роботи суден від 3…5 до 5…7 років, що відповідно зменшило експлуатаційні витрати на експлуатацію засобів водного транспорту.

Загальновідомо [34], що ресурсозбереження у водному транспорті безпосередньо залежить від здатності КМ зберігати властивості в умовах впливу статичних, динамічних, термічних навантажень в середовищі морської води. Епоксидні композити, які відзначаються поліпшеною адгезією до металевої основи за рахунок оптимального поєднання інгредієнтів, додатково характеризуються стійкістю до водопоглинання (набухання), що попереджує перебіг дифузійних процесів й проникнення молекул агресивного середовища до поверхні основи. Як результат – впровадження епоксидних адгезивів забезпечує зниження швидкості корозійно-механічного зношування на 30…50% [45]. Крім того, інтеграція епоксидних композитів у конструкції механізмів (заливка деталей чи виробів в цілому) дозволяє знизити загальну масу судна, що забезпечує зменшення витрати палива на 15…20% та зниження викидів у води світового океану. Водночас, слід відзначити, що на сьогодні виробники ставлять нові вимоги щодо підвищення експлуатаційних характеристик засобів водного транспорту за рахунок застосування нових захисних покриттів. Цього можна досягти за рахунок уведення у епоксидний зв’язувач не лише нових пластифікаторів і модифікаторів, але й нано- та мікронаповнювачів за наперед заданого критичного вмісту. Отже, оптимізація

складу захисних покриттів на основі епоксикомпозитів за критеріями фізико-механічних властивостей та теплостійкості є важливим фактором підвищення екологічності та економічної ефективності засобів водного транспорту.

Традиційні методи проєктування складу, а, відповідно, і параметрів структури епоксидних композитів ґрунтуються на встановленні закономірностей динаміки емпіричних залежностей показників властивостей від вмісту добавок. Це передбачає проведення значної кількості експериментів, що передбачає великі економічні й енергозатрати і значно уповільнює розробку нових матеріалів. Машинне навчання пропонує революційний підхід, дозволяючи будувати моделі прогнозування на основі попередньо встановлених даних про склад, структуру та властивості композитів. Авторами [135, 136] встановлено, що алгоритми регресії, такі як Random Forest та Gradient Boosting, забезпечують високу точність у прогнозуванні механічних властивостей й структурних характеристик матеріалів на основі фізико-хімічної активності і геометричних параметрів наповнювачів та режимів полімеризації. Зокрема, авторами [137] обґрунтовано перспективність передових методів моделювання, включаючи градієнтне посилення (GB) – оптимізація кількості часток, а також у комплексі: градієнтне посилення – баєсівську оптимізацію та градієнтне посилення – диференціальну еволюцію (GB-DE). На основі прогнозування міцності КМ ними доведено, що модель GB-DE є досить точною зі значенням $R^2 = 0{,}995029$ та середньоквадратичною помилкою 0,023862. Крім того, представлено графічний інтерфейс з відкритим кодом на базі GB-DE, щоб надати інженерам прозорий інструмент для оптимізації конструкцій бетонних КМ, усуваючи непрозорість традиційних моделей машинного навчання. Це дозволяє прогнозувати міцність композитів з похибкою $\leq 4\%$, використовуючи дані про вміст наповнювача, розмір часток та тривалість отверджування КМ. Авторами [138] використано різні методи представлення даних про склад КМ. При цьому для навчання і прогнозування теплопровідності й механічних властивостей КМ застосовано модель XGBoost, завдяки якій досягли високої точності із середнім значенням $R^2 = 0{,}95$. Обґрунтовано, що ця модель

машинного навчання, яка ґрунтується на експериментальних даних, є корисним інструментом для прогнозування та оптимізації властивостей полімерних КМ.

У роботі [136] на основі досліджень продемонстровано потенціал використання машинного навчання для пришвидшення проєктування, аналізу характеристик та оптимізації складу матеріалів. Авторами використано комбінацію методу головних компонент (PCA) та згорткових нейронних мереж (CNN) для прогнозування кривої напруження-деформації і кінцевої стадії руйнування композитів (за межею пружності). Показано, що CNN перетворює криві напруження-деформації в ефективний латентний простір, візуалізуючи власний базис PCA. Незважаючи на наявність набору даних, що містить лише 10…27% можливих конфігурацій мікроструктури, середня абсолютна похибка прогнозу становить <10 % від діапазону значень у наборі даних при вимірюванні ефективності моделі на основі похідних дескрипторів матеріалу, таких як модуль, міцність та в’язкість.

Авторами [139, 140] запропоновано алгоритм глибокого навчання, який дозволяє синергетично поєднувати математичні моделі та дані. Пропонується ефективний механізм регуляризації навчання глибоких нейронних мереж у режимах незначних обсягів даних. Запропоновані методи й моделі дозволяють проводити наукові прогнози та дослідження на основі малої кількості даних. У роботі [141] доведено, що методи кластеризації, такі як k-means, дозволяють виявляти приховані закономірності у великих наборах даних, групуючи матеріали з подібними властивостями для подальшого аналізу. Його можна використовувати як для задач класифікації, так і для задач регресії. На відміну від інших методів, які будують загальну внутрішню модель, k-NN зберігає всі дані, пов’язані з навчальними даними, у n-вимірному просторі. У k-NN відстані між новими даними та навчальними даними в гіперпросторі дескрипторів. Таким чином, результат прогнозується на основі значень k найближчих компонент. Наведені вище властивості k-NN викликала значний інтерес серед дослідників у галузі прогнозування механічної поведінки КМ.

Авторами [135] інтегровано методи MD-моделювання для побудови моделей прогнозування ML. Спочатку проводили експерименти з моделювання розтягу композитів за допомогою MD-моделювання і отримали криві напруження-деформації, з яких визначали модуль пружності та межу міцності на розтяг. Далі дані MD-моделювання вводили в нейронну мережу прямого поширення, застосовуючи методи опорних векторів та регресійні алгоритми AdaBoost. Ці моделі навчаються для створення моделі ML, здатної точно прогнозувати як модуль пружності, так і межу міцності на розтяг. Порівнюючи прогностичну ефективність різних моделей ML, визначили найефективнішу модель для прогнозування механічних властивостей КМ на розтяг.

У роботі [142] показано доцільність застосування інноваційних моделей глибоких згорткових нейронних мереж та механізми структуроутворення й механічні властивості КМ. Моделі демонструють здатність розрізняти та використовувати складні взаємозв’язки між структурою матеріалів та їх механічними властивостями. Завдяки комплексним експериментам авторами перевірено, що такий підхід досягає достатньої точності прогнозування при керованих витратах на навчання та обчислення.

Отже, машинне навчання не лише прискорює процес розробки, але й відкриває можливості для створення КМ з прогнозованими властивостями. У цьому контексті машинне навчання стає незамінним інструментом для прискореного аналізу властивостей КМ й оптимізації їхнього складу.

Найбільш перспективним напрямком є поєднання методів машинного навчання з класичною математичною статистикою для створення гібридних моделей прогнозування [139-147]. Нейронні мережі, особливо глибокої архітектури, здатні моделювати складні нелінійні залежності між складом композитів та їх експлуатаційними характеристиками. Дослідження показують [143], що згорткові нейронні мережі (CNN) можуть аналізувати мікроструктурні зображення композитів та прогнозувати їх міцність з точністю до 92%. Рекурентні нейронні мережі (RNN) ефективні для моделювання поведінки матеріалів за умов циклічного навантаження, враховуючи історію

деформацій [136, 147]. Інтеграція статистичних методів, таких як ANOVA та регресійний аналіз, дозволяє визначати статистичну значущість вхідних параметрів та оцінювати достовірність прогнозів нейромереж. Гібридні моделі, що поєднують Random Forest [135] для відбору ознак та штучні нейронні мережі для регресії, демонструють зниження середньоквадратичної похибки на 10…15% порівняно з окремими методами. Важливим аспектом є використання методу головних компонент (PCA) [136, 150] для зменшення кількості даних на вході нейромережі, що прискорює навчання та покращує інтерпретацію результатів. Такі моделі дозволяють не лише прогнозувати властивості композитів, але й генерувати нові склади КМ із наперед заданими характеристиками, використовуючи генерацію нових мереж. Крім того, інтеграція фізично інформованих нейронних мереж (Physics-Informed Neural Networks) [147-151] забезпечує відповідність прогнозу фундаментальним законам механіки та термодинаміки. Цей комплексний підхід відкриває нові можливості для створення цифрових двійників КМ, що дозволяє моделювати їх поведінку в реальних умовах експлуатації без проведення дороговартісних і довготривалих експериментів. Отже, комплексне використання алгоритмів машинного навчання та статистичних методів відкриває нові горизонти для розробки нових епоксидних композитів нового покоління.

За результатами виконаних експериментів було одержано динаміку показників властивостей епоксидних КМ, що наведені у табл. 3.2 – табл. 3.5, залежно від вмісту наповнювача. Зазначимо, що табл. 3.2-3.4 [152] нами застосовано лише для машинного навчання. При цьому використано КМ на основі епоксидної смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%), модифікатора фталевого ангідриду та наповнювачів за різного вмісту: наносрібла і окситетрацикліну [152]. У табл. 3.5 застосовано КМ на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок за різного вмісту порошку (0,05 і 0,1%). Зауважимо, що у табл. 3.5 для машинного навчання використано лише дані, отримані для КМ без порошку (*Наповнювач* – 0%), а також усі показники властивостей КМ із

наповнювачем, окрім теплостійкості. Саме показники теплостійкості є задачею прогнозування з використанням різних алгоритмів машинного навчання (ML algorithms).

Таблиця 3.2

Властивості КМ на основі смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%) і наповнювача наносрібла (вміст порошку q, %) [152]

Напов-нювач, %	Руйнівні напруження, МПа	Модуль пружності, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Залишкові напруження, МПа	Теплостій-кість, К
0	79,8	2,8	9,6	9,9	0,94	360
	88,9	3,2	4,9	17,1	0,94	345
	80,4	2,8	6,4	10,4	0,98	356
	115,2	2,5	9,6	11,6	1,82	362
	91,5	3,4	22,4	9,9	1,48	358
	61,7	2,5	8,8	11,2	1,24	361
0,025	88,5	3,2	12,9	9,8	0,93	359
	84,6	3,4	10,9	6,2	0,76	343
	70,3	2,8	19,3	14,6	1,22	361
	81,1	3,1	14,1	14,6	0,99	356
	86,5	3,3	13,8	12,9	1,06	357
0,05	107,5	3,6	17,6	21,2	1,38	360
	88,2	2,8	14,5	14,6	0,98	357
	87,8	3,4	20,7	23,9	0,71	357
	96,8	3,4	17,5	12,7	1,22	359
	94,5	3,3	16,9	17,1	1,02	359
0,075	101,4	3,1	20,9	19,8	0,69	356
	83,2	3,0	13,2	14,1	1,24	354
	103,3	3,4	10,9	17,1	0,79	361
	95,9	3,2	15,0	12,9	0,88	357
	102,3	3,3	16,4	29,5	0,96	355
0,1	104,5	3,4	18,8	29,1	1,30	355
	83,4	2,9	13,9	13,9	0,82	355
	76,1	3,4	8,0	27,3	1,64	355
	88,0	3,2	13,6	14,4	1,27	356
	93,9	3,2	14,2	29,1	1,38	355
0,125	99,0	3,0	12,2	13,9	0,41	359
	80,4	3,0	13,4	11,4	1,28	357
	113,2	3,4	11,8	11,7	0,50	356
	97,3	3,2	12,4	13,5	0,76	358
	94,2	3,2	13,1	10,4	0,88	357

Таблиця 3.3

Властивості КМ на основі смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%) і модифікатора фталевого ангідриду (вміст добавки q, %) [152]

Наповнювач, %	Руйнівні напруження, МПа	Модуль пружності, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Залишкові напруження, МПа	Теплостійкість, К
0	79,8	2,8	9,6	9,9	0,94	360
	88,9	3,2	4,9	17,1	0,94	345
	80,4	2,8	6,4	10,4	0,98	356
	115,2	2,5	9,6	11,6	1,82	362
	91,5	3,4	22,4	9,9	1,48	358
	61,7	2,5	8,8	11,2	1,24	361
0,1	86,6	3,2	25,2	13,5	1,03	363
	77,6	2,8	10,3	15,4	0,97	361
	92,9	2,7	9,0	17,9	0,57	358
	85,8	2,9	15,2	17,3	0,83	360
	86,4	3,0	14,4	16,4	0,94	362
0,25	80,1	2,9	12,9	21,2	0,85	362
	81,9	3,1	10,9	26,8	0,45	359
	61,1	2,8	3,3	13,5	0,95	347
	75,6	2,9	9,2	26,0	0,88	360
	78,1	3,0	10,1	22,3	0,74	362
0,5	82,2	3,2	6,6	21,0	0,63	362
	87,6	3,5	4,9	21,0	0,96	353
	69,0	2,8	4,7	14,1	0,86	361
	78,1	3,1	5,5	21,2	0,85	360
	80,2	3,2	5,2	19,8	0,74	359
1,0	28,3	2,2	6,2	15,0	0,77	353
	96,7	3,0	3,9	13,7	0,73	358
	73,0	3,4	5,9	11,4	0,73	358
	66,0	2,9	5,3	17,9	0,79	356
	84,9	3,2	5,5	14,7	0,81	357
2,0	66,8	4,0	4,6	14,4	0,85	368
	24,8	3,2	5,5	16,2	0,86	356
	56,4	2,8	4,7	16,0	0,63	359
	49,3	3,3	4,8	14,6	0,78	362
	61,5	3,4	5,1	15,5	0,71	361
3,0	78,5	3,4	4,7	15,0	0,75	359
	19,8	1,9	4,5	24,3	0,51	360
	70,4	3,1	4,6	15,2	0,50	356
	56,2	2,8	4,6	28,7	0,58	358
	74,5	3,3	4,5	22,3	0,60	359

Таблиця 3.4

Властивості КМ на основі смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%) і наповнювача окситетрацикліну (вміст порошку q, %) [152]

Наповнювач, %	Руйнівні напруження, МПа	Модуль пружності, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Залишкові напруження, МПа	Теплостійкість, К
0	79,8	2,8	9,6	9,9	0,94	360
	88,9	3,2	4,9	17,1	0,94	345
	80,4	2,8	6,4	10,4	0,98	356
	115,2	2,5	9,6	11,6	1,82	362
	91,5	3,4	22,4	9,9	1,48	358
	61,7	2,5	8,8	11,2	1,24	361
0,5	62,5	3,4	5,6	19,1	1,20	349
	76,7	3,1	4,1	42,8	0,80	362
	49,1	3,0	14,2	36,8	1,38	361
	62,7	3,2	8,3	28,5	1,24	359
	69,6	3,3	7,8	32,0	1,18	360
1,0	47,3	3,1	3,9	16,6	1,14	339
	82,6	2,9	5,6	21,8	1,00	362
	54,7	2,9	5,7	17,7	1,24	359
	64,3	3,0	5,5	21,6	1,12	358
	66,1	3,1	5,8	19,8	1,18	360
1,5	49,3	3,3	5,9	28,5	1,33	357
	51,4	3,5	4,0	23,9	0,90	359
	58,0	3,5	10,1	34,9	0,84	362
	53,1	3,4	6,3	29,2	0,95	359
	54,0	3,5	7,4	30,1	1,01	360
2,0	58,0	3,1	6,0	33,1	1,49	355
	62,3	3,1	9,0	42,4	1,22	355
	49,5	2,7	6,9	28,9	0,97	352
	59,4	2,9	7,2	30,0	1,13	354
	57,2	3,0	7,8	34,2	1,28	354
2,5	67,7	2,8	8,0	28,5	1,63	355
	51,7	2,9	9,5	30,6	1,13	361
	52,5	2,6	5,7	41,2	1,26	359
	57,8	2,7	7,8	35,2	1,28	358
	56,3	2,8	8,3	34,0	1,36	358
3	55,7	2,7	3,2	26,8	0,97	360
	45,7	3,2	4,7	22,1	0,91	355
	50,7	2,9	4,6	31,8	1,24	357
	51,2	3,1	4,4	32,5	1,03	358
	50,1	3,0	4,2	29,4	1,12	357

Таблиця 3.5

Властивості КМ на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок (вміст порошку q, %)

Наповнювач, %	Руйнівні напруження, МПа	Модуль пружності, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Залишкові напруження, МПа	Теплостійкість, К
0	51,6	2,2	9,6	29,9	1,42	356
	60,9	3,2	6,9	36,1	1,66	348
	50,4	1,8	6,7	30,5	0,95	356
	85,2	2,5	13,8	38,6	1,86	344
	61,5	3,4	14,7	29,8	0,48	351
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	353
	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	358
	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	353
	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	360
	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	354
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	356
	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	355
	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	352
	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	351
	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	350

Моделювання залежності.

На основі експериментальних даних, що наведені вище (табл. 3.2 – табл. 3.5), у роботі розглядається задача прогнозування значень змінної «теплостійкість» залежно від значень показників наступних властивостей КМ: наповнювач, руйнівні напруження, модуль пружності, ударна в'язкість, адгезійна міцність, залишкові напруження.

Для вирішення задачі прогнозування використано різні алгоритми машинного навчання (ML algorithms): Ada Boost (ada_boost), Bagging (bagging), Decision Trees (decision_trees), Gradient Boost (gradient_boost), Random Forest (random_forest), Stacking (stacking), Voting (voting), які встановлюють залежність значень змінної «теплостійкість» від значень змінних: наповнювач, руйнівні напруження, модуль пружності, ударна в'язкість, адгезійна міцність,

залишкові напруження. Фактично, ці ML алгоритми є різними моделями такої залежності. Для забезпечення надійності результатів та мінімізації залежності від специфіки окремих алгоритмів застосовано комплексний підхід, що поєднує методи машинного навчання та математичної статистики.

Таким чином для прогнозування розглядали такі моделі:

$$y - f_j(x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5),\ j - \overline{0,6}, \tag{3.1}$$

де y – змінна «теплостійкість»;

f_0 – алгоритм машинного навчання Ada Boost (ada_boost);

f_1 – алгоритм машинного навчання Bagging (bagging);

f_2 – алгоритм машинного навчання Decision Trees (decision_trees);

f_3 – алгоритм машинного навчання Gradient Boost (gradient_boost);

f_4 – алгоритм машинного навчання Random Forest (random_forest);

f_5 – алгоритм машинного навчання Stacking (stacking);

f_6 – алгоритм машинного навчання Voting (voting);

x_0 – змінна *Наповнювач*;

x_1 – змінна *Руйнівні напруження*;

x_2 – змінна *Модуль пружності*;

x_3 – змінна *Ударна в'язкість*;

x_4 – змінна *Адгезійна міцність*;

x_5 –змінна *Залишкові напруження*.

Моделі f_j, $j = \overline{0,6}$ (ML algorithms), які використані в роботі, мали задані значення своїх параметрів. У моделі f_0 (ML algorithm Ada Boost) було використано значення параметрів: n_estimators = 5, loss = «linear», random_state = 42, інші параметри за замовчуванням. У моделі f_1 (ML algorithm Bagging) було використано значення параметрів: n_estimators = 5, bootstrap = false, random_state = 42, інші параметри за замовчуванням. У моделі f_2 (ML algorithm Decision Trees) було використано значення параметрів: random_state = 42, інші параметри за замовчуванням. У моделі f_3 (ML algorithm Gradient Boost) було

використано значення параметрів: n_estimators = 5, random_state = 42, інші параметри за замовчуванням. У моделі f_4 (ML algorithm Random Forest) було використано значення параметрів: n_estimators = 5, bootstrap = false, random_state = 42, інші параметри за замовчуванням. У моделі f_5 (ML algorithm Stacking) було використано значення параметрів: estimators (Linear Regression () – усі параметри за замовчуванням, Decision Tree Regressor (random_state = 42), Random Forest Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42)), інші параметри за замовчуванням. У моделі f_6 (ML algorithm Voting) було використано значення параметрів: estimators (Random Forest Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42), Gradient Boost Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42), Linear Regression () – усі параметри за замовчуванням), weights = [1.3, 1.3, 0.9], інші параметри за замовчуванням. Програмну реалізацію всіх моделей f_j, $j = \overline{0,6}$ алгоритмів машинного навчання (ML algorithms) було виконано з використанням scikit-learn v1.7.2 library [153].

Для навчання та тестування моделей був сформований набір даних X. Цей набір даних X одержано шляхом об'єднання по рядках даних у табл. 3.2 – табл. 3.5. Проте, щоб зберегти інформацію про матеріали цих таблиць даних, було введено додаткову змінну «Тип матеріалу» із значеннями: «1» для табл. 3.2, «2» – для табл. 3.3, «3» – для табл. 3.4, «4» – для табл. 3.5. Внаслідок цього формула (3.1) для моделей f_j, $j = \overline{0,6}$ набула виду:

$$y = f_j(x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6), \quad j = \overline{0,6}, \tag{3.2}$$

де x_6 – змінна *Тип матеріалу*; означення інших змінних описано в (3.1).

Після цього виконували попередню обробку набору даних X – видаляли рядки, які містили хоча би в одній колонці пропущені дані.

Наступний крок полягав у тому, що з одержаного набору даних X були сформовані навчальна X_{train} та тестова X_{test} вибірки даних. До складу навчальної вибірки X_{train} увійшли рядки набору даних X, які були у табл. 3.2 – табл. 3.4, а також рядки із табл. 3.5 для яких значення змінної *Наповнювач* =

0%. А до складу тестової вибірки $\boldsymbol{X_{test}}$ увійшли рядки набору даних $\boldsymbol{X}$, які були у табл. 3.5 зі значеннями змінної *Наповнювач* = 0,05% та *Наповнювач* = 0,1%.

Далі виконували навчання усіх моделей $\boldsymbol{f_j}$, $\boldsymbol{j = \overline{0,6}}$ на вибірці даних $\boldsymbol{X_{train}}$. Потім проводили їх тестування на вибірці даних $\boldsymbol{X_{test}}$.

Фактично, процес тестування моделей на $\boldsymbol{X_{test}}$ відповідає вирішенню задачі прогнозування значень змінної *Теплостійкість* залежно від значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* з використанням моделей $\boldsymbol{f_j}$, $\boldsymbol{j = \overline{0,6}}$.

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* залежно від значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* з використанням моделей $\boldsymbol{f_j}$, $\boldsymbol{j = \overline{0,6}}$ на тестовій вибірці $\boldsymbol{X_{test}}$ наведено у табл. 3.6 – табл. 3.12.

Таблиця 3.6

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі $\boldsymbol{f_0}$ (ML algorithm Ada Boost) на тестовій вибірці $\boldsymbol{X_{test}}$

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стій-кість, К	Прогнозо вана теплостій -кість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	356,41
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	356,48
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	356,48
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	356,41
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	356,41
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	353,13
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	356,48
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	353,13
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	356,41
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	353,13

Таблиця 3.7

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_1 (ML algorithm Bagging) на тестовій вибірці X_{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогно-зована теплостій-кість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	358,4
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	358,4
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	354,2
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	357,2
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	354,6
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	354,6
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	355,4
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	350,2
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	353,4
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	353,8

Таблиця 3.8

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_2 (ML algorithm Decision Trees) на тестовій вибірці X_{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогно-зована теплостій-кість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	362,0
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	359,0
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	349,0
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	356,0
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	355,0
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	349,0
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	355,0
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	353,0
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	354,0
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	349,0

Таблиця 3.9

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_3 (ML algorithm Gradient Boost) на тестовій вибірці X_{test}

Напвач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пружсті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезійна міцсть, МПа	Зал. напрня, МПа	Тип матеріалу	Теплостійкість, К	Прогнозована теплостійкість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	357,47
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	356,29
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	355,82
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	355,28
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	355,79
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	355,16
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	355,79
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	354,30
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	355,44
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	354,42

Таблиця 3.10

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_4 (ML algorithm Random Forest) на тестовій вибірці X_{test}

Напвач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пружсті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезійна міцсть, МПа	Зал. напрня, МПа	Тип матеріалу	Теплостійкість, К	Прогнозована теплостійкість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	362,0
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	360,8
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	351,4
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	357,0
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	355,2
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	351,0
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	355,0
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	351,2
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	353,8
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	351,6

Таблиця 3.11

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_5 (ML algorithm Stacking) на тестовій вибірці X_{test}

Напвач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип матеріалу	Теплостійкість, К	Прогнозована теплостій-кість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	358,47
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	357,57
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	355,79
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	356,94
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	356,67
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	355,56
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	356,56
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	356,22
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	356,72
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	355,56

Таблиця 3.12

Результати прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделі f_6 (ML algorithm Voting) на тестовій вибірці X_{test}

Напвач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип матеріалу	Теплостійкість, К	Прогнозована теплостій-кість, К
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353	358,41
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358	355,93
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353	354,23
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360	355,28
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354	355,14
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356	354,4
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355	355,4
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352	353,15
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351	354,87
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350	353,02

Для кількісного оцінювання якості прогнозування значень змінної *Теплостійкість* з використанням моделей (ML algorithms) f_j, $j = \overline{0,6}$ на тестовій вибірці X_{test} було обчислено Mean Absolute Percentage Error ($MAPE$) за формулою:

$$MAPE = \frac{1}{K}\sum_{n-0}^{K}\frac{1}{0}\left|\frac{\text{Heat resistance}_n - \text{Heat resistance predicted}_n}{\text{Heat resistance}_n}\right| \cdot 100\%, \quad (3.3)$$

де K – це об'єм тестової вибірки X_{test};

Heat resistance_n – це фактичні (реальні) значення;

$\text{Heat resistance predicted}_n$ – це прогнозовані значення.

На рис. 3.14 наведено візуалізацію значень $MAPE$ для кожного ML algorithm із зазначенням середньої абсолютної відсоткової похибки.

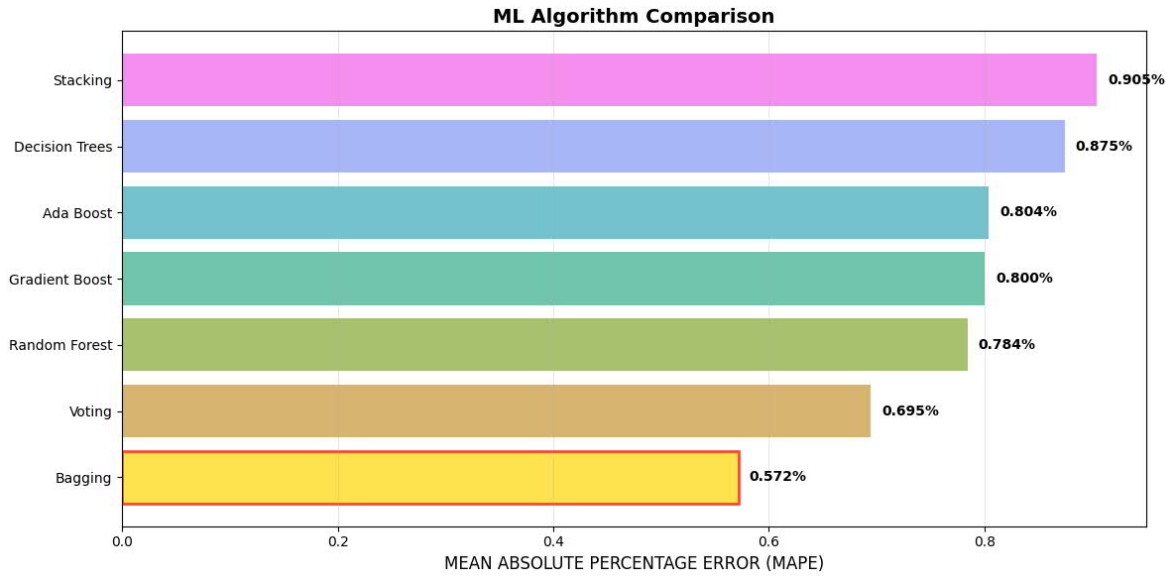


Рис. 3.14. Візуалізація $MAPE$ для алгоритмів машинного навчання при прогнозуванні теплостійкості (Mean absolute percentage error ($MAPE$) – середня абсолютна відсоткова похибка (MAPE))

Визначення важливості впливу факторів.

Поряд із важливістю вирішення задачі прогнозування значень змінної *Теплостійкість*, актуальною також є задача кількісного оцінювання важливості впливу на них значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль*

пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу.

Визначення важливості впливу факторів на основі моделей.

Оскільки у роботі моделями f_j, $j = \overline{0,6}$ є ML algorithms, то кожен з них своїм атрибутом «feature_importances_» повертав числові оцінки важливості впливу змінних: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу* на змінну *Теплостійкість*, що наведено у табл. 3.13.

Числові оцінки важливості впливу змінних на основі Ada Boost, Decision Trees, Gradient Boost, Random Forest визначали, як нормалізовану суму зменшення критерію розщеплення (impurity decrease) [154], а на основі Bagging, Stacking, Voting визначали за допомогою вбудованої у scikit-learn v1.7.2 library модель-незалежного методу Permutation Importance [155].

Таблиця 3.13

Оцінка важливості властивості

ML algorithms	Нап-вач	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип матеріалу
bagging	0,1091	0,2589	0,0788	0,2014	0,1417	0,0831	0,1271
decision_trees	0,1158	0,2107	0,0539	0,1977	0,1707	0,1243	0,1268
random_forest	0,0879	0,2069	0,1264	0,2032	0,1746	0,0739	0,127
gradient_boost	0,036	0,0493	0,1157	0,2112	0,3124	0,0404	0,235
stacking	0,1121	0,1871	0,1056	0,2269	0,1623	0,0936	0,1125
ada_boost	0,1338	0,0266	0,1539	0,2961	0,1337	0,174	0,0818
voting	0,0722	0,1064	0,1365	0,2337	0,2331	0,0516	0,1665

Для наочності сприйняття даних, що наведені у табл. 3.13, на рис. 3.15 наведено їх візуалізацію.

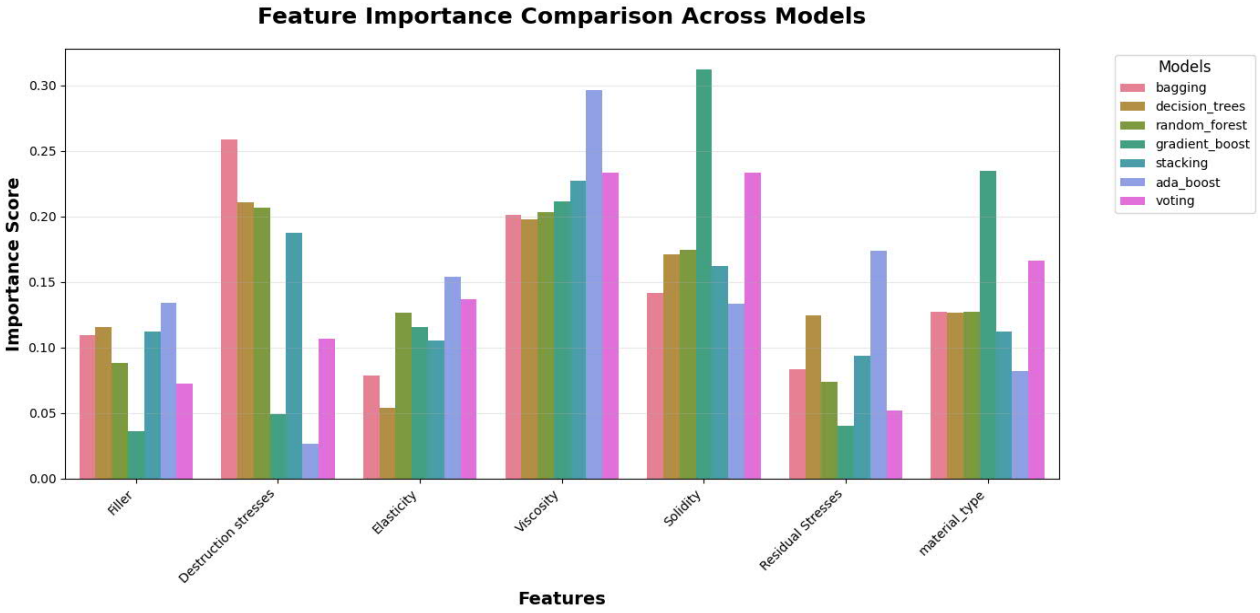


Рис. 3.15. Порівняння важливості впливу змінних (властивостей) в межах ML algorithms (models): Importance score (оцінка важливості) – features (ознаки – властивості)

З табл. 3.13 видно, що значення важливості впливу змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* в межах різних ML algorithms змінюються, тому для них були обчислені їх середні значення та середньо-квадратичні відхилення, які зображені відповідно на рис. 3.16 та рис. 3.17.

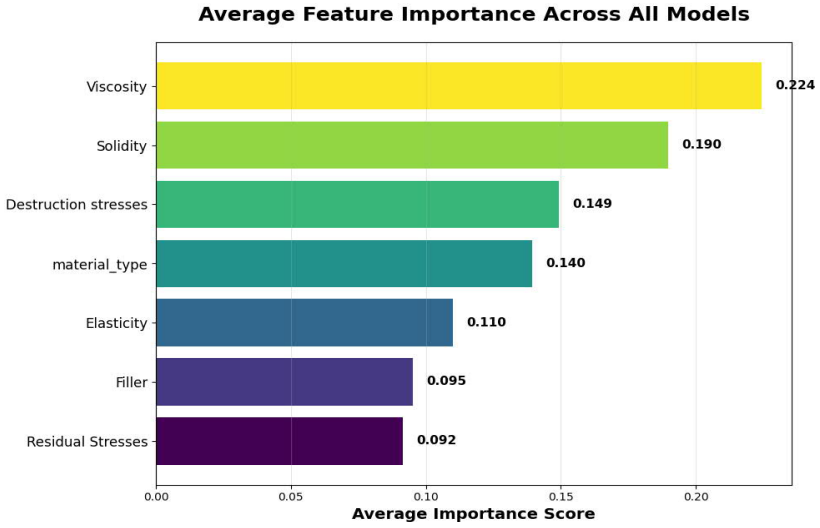


Рис. 3.16. Середні значення важливості впливу змінних (ознак) в межах ML algorithms (models) для усіх моделей (Average importance score - середній бал важливості)

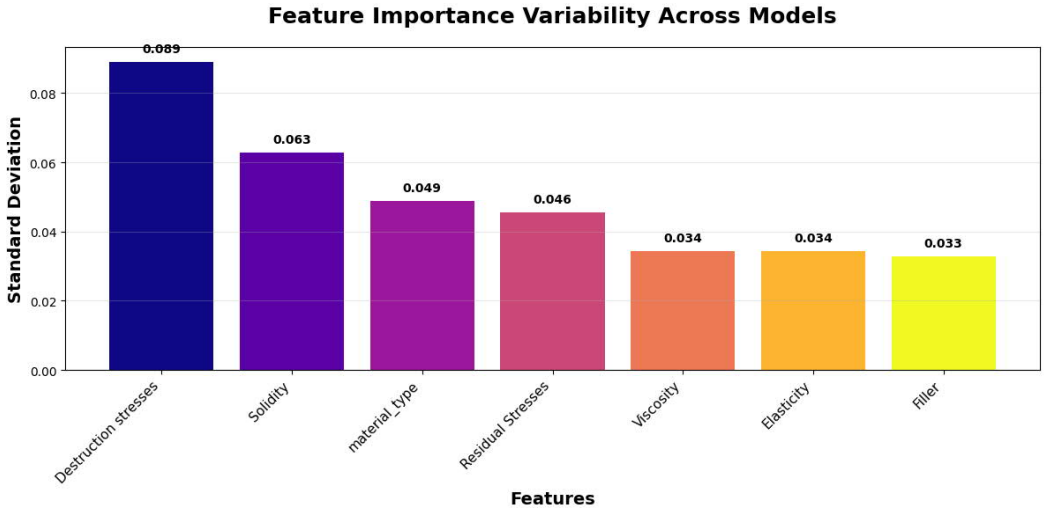


Рис. 3.17. Середньоквадратичні відхилення значень важливості впливу змінних (ознак) в межах ML algorithms (models): standard deviation (стандартне відхилення) – features (ознаки – властивості)

Враховуючи середні значення (рис. 3.16) та середньоквадратичні відхилення (рис. 3.17) важливості впливу змінних в межах ML algorithms (models), у роботі обчислено оцінку узгодженості (consistency score) результатів між різними ML algorithms (models) за формулою:

$$cs(x_i) = 100 \quad \left(\frac{\sigma_{x_i}}{m_{x_i}} \cdot 100\right), \tag{3.4}$$

де $cs(x_i)$ – оцінка узгодженості ML algorithms (models) машинного навчання щодо важливості змінної x_i;

x_i – одна із змінних з формул (3.1) та (3.2), які впливають на змінну *Теплостійкість*;

σ_{x_i} – середньоквадратичне відхилення оцінок важливості впливу змінної x_i в межах ML algorithms (models);

m_{x_i} – середнє значення оцінок важливості впливу змінної x_i в межах ML algorithms (models).

Числові значення оцінки узгодженості наведено у табл. 3.14.

Таблиця 3.14

Оцінка узгодженості

Feature (ознаки – властивості)	Score (%) Узгодженість (%)
Наповнювач	65,49
Руйнівні напруження	40,5
Модуль пружності	68,8
Ударна в'язкість	84,6
Адгезійна міцність	66,8
Залишкові напруження	50,21
Тип матеріалу	64,91

З результатів, що наведені у табл. 3.14, можна зробити наступні висновки.

Загальна тенденція демонструє, що рівень узгодженості між моделями варіюється від високого 84,6% до низького 40,5%. Це свідчить про те, що для частини змінних x_i існує консенсус між моделями щодо їх важливості впливу, тоді як інші демонструють значну мінливість у визначенні їхньої важливості впливу, тобто вони чутливі до вибору моделі або їх значення зашумлені.

Таким чином узгодженість моделей щодо важливості впливу змінних є такою: *Ударна в'язкість* – 84,6% (найстабільніший показник, моделі одностайно визнають його значущим), *Модуль пружності* – 68,8% (відносно високий рівень узгодженості, змінна стабільно важливо впливає), *Адгезійна міцність* – 66,8% (також демонструє узгодженість між моделями), *Наповнювач* – 65,49% (середній рівень стабільності, але ближче до узгоджених змінних), *Тип матеріалу* – 64,91% (подібний рівень, моделі більш-менш узгоджені), *Залишкові напруження* – 50,21% (граничний рівень, моделі частково не узгоджуються у визначенні важливості впливу), *Руйнівні напруження* – 40,5% (найбільш мінлива змінна, моделі не погоджуються щодо її значущості).

Отже, надійними змінними щодо важливості впливу є: *Ударна в'язкість, Модуль пружності, Адгезійна міцність*. Їхня важливість впливу підтверджується більшістю моделей.

Помірно надійними змінними щодо важливості впливу є: *Наповнювач і Тип матеріалу*. Ці змінні варто враховувати, але їх важливість впливу може залежати від конкретного виду моделі.

Ненадійними змінними щодо важливості впливу є: *Залишкові напруження* та особливо *Руйнівні напруження*. Врахування їх важливості впливу потребує обережності (скоріш усього їх не варто враховувати), оскільки можлива сильна залежність від вибору моделі або структури даних.

Також у роботі виконано оцінювання важливості впливу значень змінних: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу* на значення змінної *Теплостійкість* на основі статистичних тестів. Зокрема, використано статистичний тест для кореляції Пірсона та однофакторний F-тест Фішера (One-Way ANOVA). Розглядаючи з формули (3.2) $\boldsymbol{y}$, як змінну *Теплостійкість*, а $\boldsymbol{x_0}$, $\boldsymbol{x_1}$, $\boldsymbol{x_2}$, $\boldsymbol{x_3}$, $\boldsymbol{x_4}$, $\boldsymbol{x_5}$, $\boldsymbol{x_6}$, як відповідно змінні: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу*, ці статистичні тести аналізують виключно одновимірні лінійні залежності між окремою змінною $\boldsymbol{x_i}$ та змінною $\boldsymbol{y}$.

Статистичний тест для кореляції Пірсона обчислювали за формулою:

$$\boldsymbol{r_i} = \frac{cov(x_i, y)}{\sigma_{x_i} \cdot \sigma_y}, \tag{3.5}$$

де $\boldsymbol{r_i}$ – це коефіцієнт кореляції Пірсона;

$\boldsymbol{cov(x_i, y)} = \frac{1}{M-1} \sum_{m=0}^{M-1} (x_{im} - \bar{x}_i)(y_m - \bar{y})$ – це коваріація, $\boldsymbol{x_{im}}$ та $\boldsymbol{y_m}$ – значення змінних у вибірці, $\bar{x}_i$ та $\bar{y}$ – їх середні значення;

σ_{x_i} – стандартне відхилення змінної $\boldsymbol{x_i}$;

σ_y – стандартне відхилення змінної $\boldsymbol{y}$;

з використанням функції «r_regression» із scikit-learn v1.7.2 library [156].

Результати наведені у табл. 3.15.

Таблиця 3.15

Результати статистичного тесту для кореляції Пірсона

Ознаки – властивості	Коефіцієнт кореляції	p-value ($\boldsymbol{\alpha = 0,05}$)
Наповнювач	0,1	0,27
Руйнівні напруження	0,057	0,55
Модуль пружності	-0,02	0,76
Ударна в'язкість	0,114	0,23
Адгезійна міцність	-0,071	0,46
Залишкові напруження	-0,09	0,35
Тип матеріалу	-0,108	0,26

З результатів статистичного тесту для кореляції Пірсона можна зробити висновок, що значущої лінійної залежності значень змінної *Теплостійкість* від значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* немає, оскільки p-value > 0,05 – виконується гіпотеза $\boldsymbol{H_0}$.

Перейдемо до однофакторного F-тесту Фішера (One-Way ANOVA).

Однофакторний F-тест Фішера (One-Way ANOVA) обчислювали за формулою, яка випливає з (3.3):

$$\boldsymbol{F_i = \frac{r_i^2}{1-r_i^2} \cdot (M-2)}, \qquad (3.6)$$

де $\boldsymbol{M}$ – кількість спостережень;

$\boldsymbol{r_i}$ – коефіцієнт кореляції Пірсона між змінними $\boldsymbol{x_i}$ та $\boldsymbol{y}$;

з використанням функції «f_regression» із scikit-learn v1.7.2 library [157].

Результати наведені у табл. 3.16. З результатів однофакторного F-тесту Фішера можна зробити висновок, що значущої лінійної залежності значень змінної *Теплостійкість* від значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*,

Залишкові напруження, *Тип матеріалу* немає, оскільки p-value > 0,05 – виконується гіпотеза $\boldsymbol{H_0}$.

Таблиця 3.16

Результати однофакторного F-тесту Фішера

Ознаки – властивості	F-score	p-value ($\boldsymbol{\alpha = 0,05}$)
Наповнювач	1,22	0,27
Руйнівні напруження	0,34	0,55
Модуль пружності	0,09	0,76
Ударна в'язкість	1,4	0,23
Адгезійна міцність	0,53	0,46
Залишкові напруження	0,86	0,35
Тип матеріалу	1,26	0,26

У роботі для оцінювання важливості впливу значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* на значення змінної *Теплостійкість* також використовували інформаційну міру, що ґрунтується на ентропії К. Шеннона, а саме, Mutual Information. Числові значення для інформаційної міри Mutual Information обчислювали за формулою:

$$\boldsymbol{I(x_i; y) = H(x_i) + H(y) - H(x_i, y),\quad i = \overline{0,6},} \tag{3.7}$$

де $\boldsymbol{I(x_i; y)}$ – взаємна інформація між $\boldsymbol{x_i}$ та $\boldsymbol{y}$;

$\boldsymbol{H(x_i)}$ – ентропія К. Шеннона змінної $\boldsymbol{x_i}$;

$\boldsymbol{H(y)}$ – ентропія К. Шеннона змінної $\boldsymbol{y}$;

$\boldsymbol{H(x_i, y)}$ – спільна ентропія К. Шеннона.

Числові значення для Mutual Information обчислювали з використанням функції «mutual_info_regression» із scikit-learn v1.7.2 library [158]. Більші числові значення Mutual Information для змінної $\boldsymbol{x_i}$ вказують на те, що ця змінна

має більший вплив на y. Mutual Information може виявляти нелінійні залежності між x_i та y. Результати наведено у табл. 3.17.

Таблиця 3.17

Mutual Information (взаємний вплив змінних (ознак) на теплостійкість)

Ознаки – властивості	Info value (Інформаційне значення)	Висновок щодо важливості
Руйнівні напруження	0,39	Критично важлива змінна (найбільша інформаційна цінність)
Ударна в'язкість	0,13	Середня важливість (значна інформаційна цінність)
Наповнювач	0,09	Помірна важливість (менша, але корисна інформаційна цінність)
Адгезійна міцність	0,06	Низька важливість (обмежена інформаційна цінність)
Залишкові напруження	0,01	Дуже низька важливість (мінімальна інформаційна цінність)
Тип матеріалу	0,006	Незначна/Майже неінформативна (можна розглянути видалення)
Модуль пружності	0	Неінформативна (абсолютна незалежність від змінної *Тепло-стійкість*. Рекомендовано видалити)

Аналізуючи Mutual Information можна зробити такі висновки:

1) змінна *Руйнівні напруження* має найбільший вплив на змінну *Теплостійкість*. Таким чином змінюючи значення *Руйнівні напруження* можна найсуттєвіше змінювати значення змінної *Теплостійкість*. У подальших дослідженнях нових моделей (ML algorithms) можна використовувати у першу чергу саме її для прогнозування значення змінної *Теплостійкість*;

2) змінні з «Info value» (табл. 3.17), які є меншими за значення 0,01, а саме, Тип матеріалу, Модуль пружності можна виключити у подальших дослідженнях нових моделей (ML algorithms) для їх спрощення без суттєвої втрати точності прогнозування значень змінної *Теплостійкість*.

Важливо зазначити, що Mutual Information оцінює важливість кожної змінної $\boldsymbol{x_0}$, $\boldsymbol{x_1}$, $\boldsymbol{x_2}$, $\boldsymbol{x_3}$, $\boldsymbol{x_4}$, $\boldsymbol{x_5}$, $\boldsymbol{x_6}$ ізольовано, без врахування їх взаємодії. Тобто, наприклад, синергія двох змінних, які разом пояснюють $\boldsymbol{y}$ краще, ніж кожна окремо не враховується.

3.5. Машинне навчання для прогнозування властивостей епоксидних композитів на основі механіко-теплових дескрипторів

Як було показано у п. 3.4, алгоритми машинного навчання на сьогодні є потужним інструментом для прискореного проєктування та прогнозування властивостей епоксидних композитів. Враховуючи ансамблеві методів (при регресії) і глибоке навчання (при аналізі складних масштабованих систем), ML дозволяє будувати точні моделі матеріалів «склад – властивості», що забезпечує оптимізацію інгредієнтів при формування нових матеріалів із наперед заданими необхідними властивостями.

На даному етапі роботи за результатами виконаних експериментів було одержано показників властивостей епоксидних КМ, що наведені у табл. 3.2-3.4, 3.18. Зазначимо, що табл. 3.2-3.4 нами застосовано лише для машинного навчання. При цьому використано КМ на основі смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%), модифікатора фталевого ангідриду та наповнювачів за різного вмісту: наносрібла і окситетрацикліну. У табл. 3.18 застосовано КМ на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок. Зауважимо, що у табл. 3.18 для машинного навчання використано лише дані, отримані для КМ без порошку (*Наповнювач* – 0%), а також усі показники властивостей КМ із наповнювачем, окрім теплостійкості. Саме показники теплостійкості є задачею прогнозування з використанням різних алгоритмів машинного навчання (ML algorithms).

Таблиця 3.18

КМ на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок (вміст порошку q, %)

Наповнювач, %	Руйнівні напруження, МПа	Модуль пружності, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м²	Адгезійна міцність, МПа	Залишкові напруження, МПа	Теплостійкість, К
0	51,6	2,2	9,6	29,9	1,42	356
	60,9	3,2	6,9	36,1	1,66	348
	50,4	1,8	6,7	30,5	0,95	356
	85,2	2,5	13,8	38,6	1,86	344
	61,5	3,4	14,7	29,8	0,48	351
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	358
	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	348
	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	356
	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	359
	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	353
0,050	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	353
	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	358
	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	353
	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	360
	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	354
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	355
	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	356
	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	362
	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	347
	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	352
0,100	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	356
	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	355
	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	352
	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	351
	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	350
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	349
	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	349
	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	356
	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	356
	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	354

Прогнозування на основі ансамблевих алгоритмів машинного навчання.

Використовуючи дані, що одержані в серії експериментів (табл. 3.2-3.4, 3.18), розглянуто задачу, яка стосується прогнозування значень залежної змінної *Теплостійкість* на основі значень незалежних змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*.

Розв'язки задачі прогнозування ґрунтуються на застосуванні ансамблевих алгоритмів машинного навчання (ML algorithms): Ada Boost, Bagging, Decision Trees, Gradient Boost, Random Forest, Stacking, Voting, які показують добрі результати на наборах неоднорідних даних.

Таким чином для розв'язку задачі прогнозування розглядаються різні функціональні залежності, що ґрунтуються на зазначених ансамблевих алгоритмах машинного навчання (ML algorithms). Дані функціональні залежності є моделями, які аналітично можна представити так:

$$z = g_i(x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5),\ i = 0, \dots, 6, \tag{3.8}$$

де z – залежна змінна *Теплостійкість*;

$y_0 = ada\ boost$ – модель (алгоритм машинного навчання Ada Boost); цю модель використовували з гіперпараметрами: n_estimators = 5, loss = 'linear', random_state = 42, інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

$y_1 = bagging$ – модель (алгоритм машинного навчання Bagging); цю модель використовували з гіперпараметрами: n_estimators = 5, bootstrap = false, random_state = 42, інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

$y_2 = decision\ trees$ – модель (алгоритм машинного навчання Decision Trees); цю модель використовували з гіперпараметрами: random_state = 42, інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

$y_3 = gradient\ boost$ – модель (алгоритм машинного навчання Gradient Boost); цю модель використовували з гіперпараметрами: n_estimators = 5, random_state = 42, інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

$g_4 = random_forest$ – модель (алгоритм машинного навчання Random Forest); цю модель використовували з гіперпараметрами: n_estimators = 5, bootstrap = false, random_state = 42, інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

$g_5 = stacking$ – модель (алгоритм машинного навчання Stacking); цю модель використовували з гіперпараметрами: estimators (перша оцінка – Linear Regression () – усі гіперпараметри за замовчуванням, друга оцінка – Decision Tree Regressor (random_state = 42) – інші гіперпараметри є стандартними, третя оцінка – Random Forest Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42) – інші гіперпараметри за замовчуванням);

$g_6 = voting$ – модель (алгоритм машинного навчання Voting); цю модель використовували з гіперпараметрами: estimators (перша оцінка – Random Forest Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42) – інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням, друга оцінка – Gradient Boost Regressor (n_estimators = 5, random_state = 42) – інші гіперпараметри за замовчуванням, третя оцінка – Linear Regression () – усі гіперпараметри за замовчуванням), weights = [1.3, 1.3, 0.9], інші гіперпараметри є значеннями за замовчуванням;

x_0 – змінна *Наповнювач*;

x_1 – змінна *Руйнівні напруження*;

x_2 – змінна *Модуль пружності*;

x_3 – змінна *Ударна в'язкість*;

x_4 – змінна *Адгезійна міцність*;

x_5 –змінна *Залишкові напруження*.

Програмну реалізацію всіх моделей f_j, $j = \overline{0,6}$ алгоритмів машинного навчання (ML algorithms) було виконано з використанням scikit-learn v1.7.2 library [153].

Для процедур навчання та тестування моделей сформовано масив даних X. Масив даних X одержано об'єднанням по рядках масивів даних, що наведені

у табл. 3.2-3.4, 3.18. Щоб не втратити інформацію про ці масиви даних (не втратити інформацію про матеріали, які використовували у серії експериментів), було введено ще одну незалежну змінну з назвою Material type. Для масиву даних, що наведені у табл. 3.2, значення незалежної змінної Material type становило «1». Для масиву даних, що наведені у табл. 3.3, значення незалежної змінної Material type становило «2». Для масиву даних, що наведені у табл. 3.4, значення незалежної змінної Material type становило «3». Для масиву даних, що наведені у табл. 3.18, значення незалежної змінної Material type становило «4».

Враховуючи введення додаткової незалежної змінної Material, вираз (3.8) для моделей g_i, $i = 0, \dots, 6$ набув виду:

$$z = g_i(x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6), \ i = 0, \dots, 6, \tag{3.9}$$

де x_6 – змінна *Тип матеріалу*; означення інших змінних описано в (3.8).

Далі було виконано попередню обробку над масивом даних X, а саме, з масиву даних X видаляли рядки, які містили порожні комірки за допомогою методу «dropna(how='any')» бібліотеки Pandas.

Пізніше з масиву даних X були сформовані навчальний масив даних X^{train} та тестовий масив даних X^{test}. До навчального масиву даних X^{train} увійшли рядки масиву даних X, які були наявні у масивах даних, що наведені табл. 3.2 – табл. 3.4, а також рядки масиву даних, які наведені у табл. 3.18, але для яких значення незалежної змінної *Наповнювач* = 0%. До тестового масиву даних X^{test} увійшли ті рядки масиву даних X, які були наявні у масиві даних, що наведений у табл. 3.18, але виключно із значеннями незалежної змінної *Наповнювач:* 0,025%, 0,05%, 0,075%, 0,1% та 0,125%.

Далі виконували процедуру навчання моделей g_i, $i = 0, \dots, 6$ на навчальному масиві даних X^{train}. А пізніше – процедура їх тестування на тестовому масиві даних X^{test}.

Процедура тестування моделей g_i, $i = 0, \ldots, 6$ на тестовому масиві даних X^{test} відповідає прогнозуванню значень залежної змінної *Теплостійкість* залежно від значень незалежних змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* з використанням цих моделей. Результати прогнозування значень залежної змінної *Теплостійкість* на основі моделей та тестового масиву даних X^{test} наведено у табл. 3.19 – табл. 3.25.

Кількісне оцінювання похибки прогнозування значень залежної змінної *Теплостійкість* на основі моделей g_i, $i = 0, \ldots, 6$ на тестовому масиві даних X^{test} було виконано з використанням Mean Absolute Percentage Error (***MAPE***) за формулою 3.3. На рис. 3.18 наведено візуалізацію значень Mean Absolute Percentage Error (***MAPE***) для кожної моделі (ансамблевого алгоритму машинного навчання, ML algorithm).

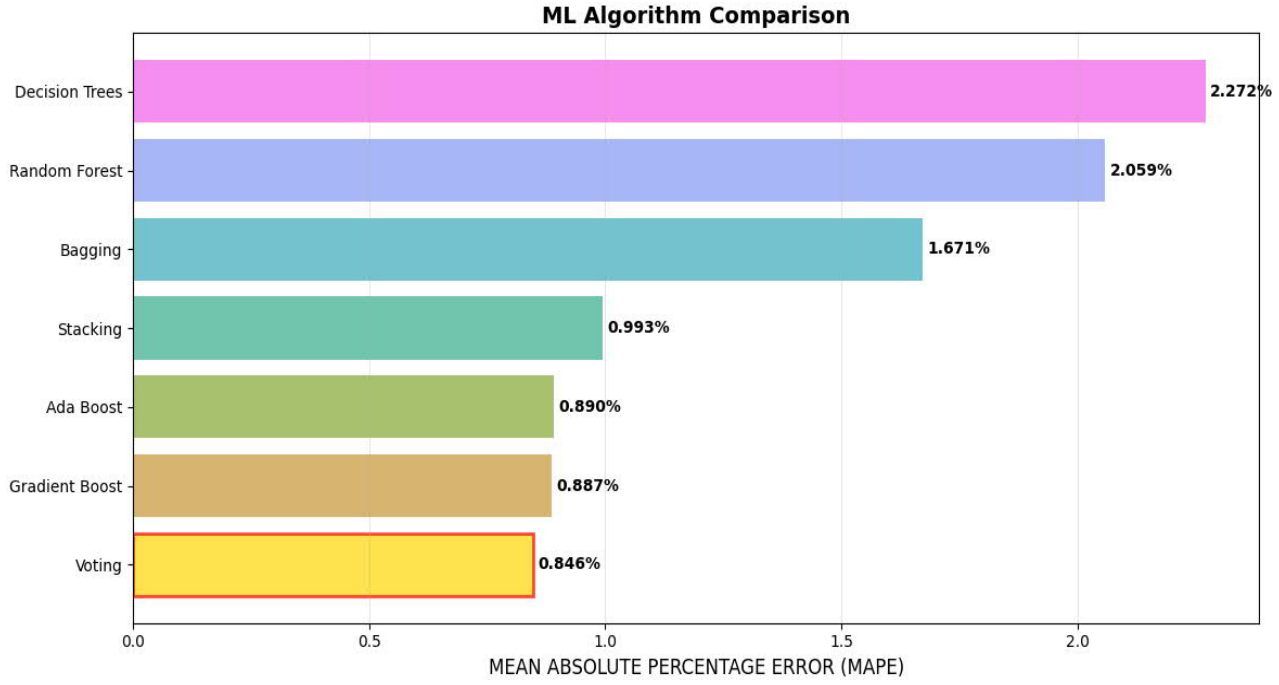


Рис. 3.18. Візуалізація ***MAPE*** для моделей (ансамблевих алгоритмів машинного навчання) при прогнозуванні *Теплостійкості*.

Таблиця 3.19

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_0 = ada_boost$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	356,0
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	347,8
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	356,0
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	356,0
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	349,0
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	356,0
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	356,0
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	356,25
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	356,0
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	356,25
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	356,0
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	356,25
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	356,25
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	356,25
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	356,25
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	356,25
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	356,0
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	356,25
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	356,25
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	356,25
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	356,25
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	356,25
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	356,25
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	356,25
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	356,25

Таблиця 3.20

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_1 = bagging$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	348,8
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	350,8
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	347,2
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	347,2
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	348,8
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	346,4
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	347,2
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	350,0
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	348,0
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	348,2
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	348,2
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	348,8
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	349,2
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	349,6
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	349,2
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	348,2
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	347,2
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	350,0
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	349,2
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	349,0
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	351,0
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	350,8
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	349,6
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	349,0
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	350,0

Таблиця 3.21

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_2 = decision_trees$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	344,0
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	348,0
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	348,0
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	348,0
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	344,0
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	344,0
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	348,0
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	348,0
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	344,0
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	344,0
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	344,0
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	344,0
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	344,0
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	356,0
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	344,0
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	344,0
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	344,0
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	348,0
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	344,0
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	348,0
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	348,0
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	348,0
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	356,0
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	348,0
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	348,0

Таблиця 3.22

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_3 = gradient_boost$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	353,64
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	353,64
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	353,64
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	353,64
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	353,64
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	353,64
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	353,64
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	353,64
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	353,64
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	353,64
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	353,64
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	353,64
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	353,64
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	355,08
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	353,64
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	353,64
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	353,64
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	353,64
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	353,64
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	353,64
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	355,12
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	353,64
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	355,08
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	353,64
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	353,64

Таблиця 3.23

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі

$g_4 = random_forest$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	351,2
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	349,2
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	345,6
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	345,6
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	346,4
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	344,0
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	345,6
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	347,8
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	345,6
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	346,2
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	346,2
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	346,4
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	346,2
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	351,6
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	346,2
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	346,2
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	344,8
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	347,8
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	346,2
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	347,8
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	347,8
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	349,2
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	351,6
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	347,8
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	347,8

Таблиця 3.24

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_5 = stacking$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	352,13
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	354,09
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	354,08
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	354,05
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	352,38
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	352,26
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	354,29
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	354,3
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	352,35
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	352,28
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	352,27
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	352,81
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	352,42
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	356,7
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	352,35
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	352,3
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	352,54
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	354,08
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	352,54
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	354,37
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	354,44
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	354,1
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	356,93
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	354,19
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	354,45

Таблиця 3.25

Прогнозування *Теплостійкості* на основі моделі $g_6 = voting$ та X^{test}

Нап-вач, %	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип мате-ріалу	Тепло-стійкість, К	Прогнозо-вана теплостій-кість, К
0,025	78,2	2,2	12,4	39,1	1,15	4	358,0	354,33
0,025	64,7	3,4	15,9	36,3	0,88	4	348,0	354,45
0,025	65,6	2,8	19,0	45,8	1,34	4	356,0	355,07
0,025	67,3	2,4	14,8	44,0	1,18	4	359,0	355,1
0,025	76,4	3,3	13,1	36,5	1,11	4	353,0	353,53
0,05	97,2	2,6	16,4	61,2	1,22	4	353,0	354,48
0,05	68,0	2,8	14,2	54,6	0,99	4	358,0	354,82
0,05	67,6	3,4	10,7	43,9	0,81	4	353,0	353,8
0,05	75,8	2,9	12,8	43,5	1,22	4	360,0	353,56
0,05	78,0	3,2	13,9	47,1	0,48	4	354,0	354,05
0,075	81,7	3,0	10,9	45,4	0,66	4	355,0	353,66
0,075	73,3	3,1	8,3	44,6	1,24	4	356,0	353,53
0,075	94,3	3,3	10,6	49,4	0,88	4	362,0	353,49
0,075	89,2	3,2	14,4	32,7	0,46	4	347,0	355,16
0,075	82,3	3,7	18,1	49,4	0,82	4	352,0	353,97
0,1	84,0	3,2	8,8	39,4	0,48	4	356,0	353,62
0,1	73,3	2,7	12,5	44,8	0,83	4	355,0	354,96
0,1	66,4	3,5	10,1	38,7	1,03	4	352,0	352,75
0,1	78,1	3,4	12,4	48,1	0,81	4	351,0	353,75
0,1	60,3	3,6	12,2	42,5	0,68	4	350,0	354,12
0,125	53,2	3,1	11,6	43,4	0,66	4	349,0	355,39
0,125	70,3	3,4	12,3	35,5	0,97	4	349,0	353,94
0,125	83,5	3,3	9,4	31,6	0,48	4	356,0	354,48
0,125	70,9	3,1	8,6	44,5	0,66	4	356,0	353,92
0,125	62,1	3,6	12,1	46,5	0,84	4	354,0	354,02

Визначення значущості впливу незалежних змінних на залежну (прогнозовану) змінну на основі моделей.

Оскільки, моделями g_i, $i = 0, \ldots, 6$ є ансамблеві алгоритми машинного навчання (ML algorithms), то кожна з цих моделей завдяки атрибуту «feature_importances_» повертає оцінки значущості впливу незалежних змінних на значення залежної змінної *Теплостійкість*, що показано у табл. 3.26.

Таблиця 3.26

Оцінки важливості впливу незалежних змінних (оцінка важливості ознаки) на значення залежної змінної *Теплостійкість*

ML algorithms	Нап-вач	Руйн. напр-ня, МПа	Модуль пруж-сті, ГПа	Ударна в'яз-ть, кДж/м²	Адгезій-на міц-сть, МПа	Зал. напр-ня, МПа	Тип матеріалу
bagging	0,1089	0,2590	0,0786	0,2015	0,1418	0,0829	0,1269
decision_trees	0,1157	0,2106	0,0540	0,1976	0,1706	0,1242	0,1270
random_forest	0,0880	0,2070	0,1265	0,2033	0,1747	0,0740	0,1271
gradient_boost	0,035	0,0494	0,1156	0,2111	0,3123	0,0405	0,2349
stacking	0,1119	0,1869	0,1057	0,2270	0,1622	0,0935	0,1126
ada_boost	0,1340	0,0265	0,1540	0,2962	0,1336	0,1741	0,0817
voting	0,0721	0,1063	0,1364	0,2336	0,2329	0,0515	0,1664

Для наочності представлення оцінок значущості впливу незалежних змінних на значення залежної змінної *Теплостійкість*, що наведені у табл. 3.26, на рис. 3.19 показана їх графічна форма.

З табл. 3.26 видно, що оцінки значущості впливу незалежних змінних (feature importance score) на основі різних моделей (ансамблевих алгоритмів машинного навчання) змінюються. Тому, щоб визначити узгодженість моделей щодо оцінок значущості впливу значень незалежних змінних на значення залежної змінної *Теплостійкість*, були обчислені середні значення та

середньоквадратичні відхилення для оцінок значущості впливу для кожної конкретної незалежної змінної. Результати наведено на рис. 3.20 та рис. 3.21.

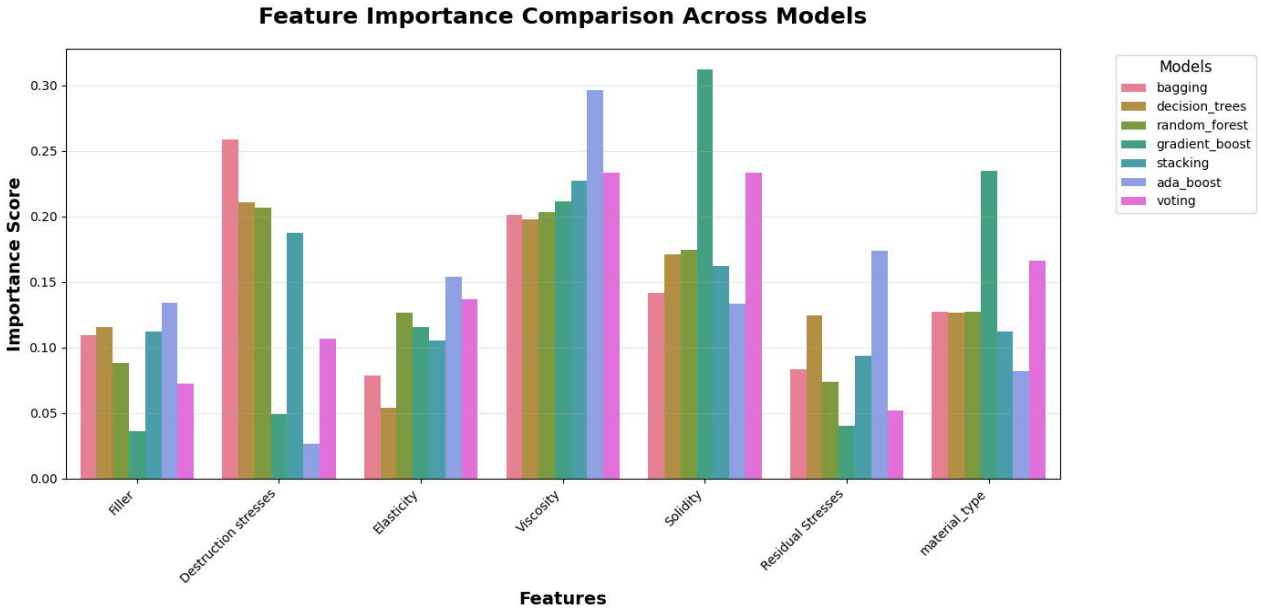


Рис. 3.19. Графічна форма представлення оцінок значущості впливу незалежних змінних (feature importance score) на значення залежної змінної *Теплостійкість* на основі різних моделей (ансамблевих алгоритмів машинного навчання, ML algorithms).

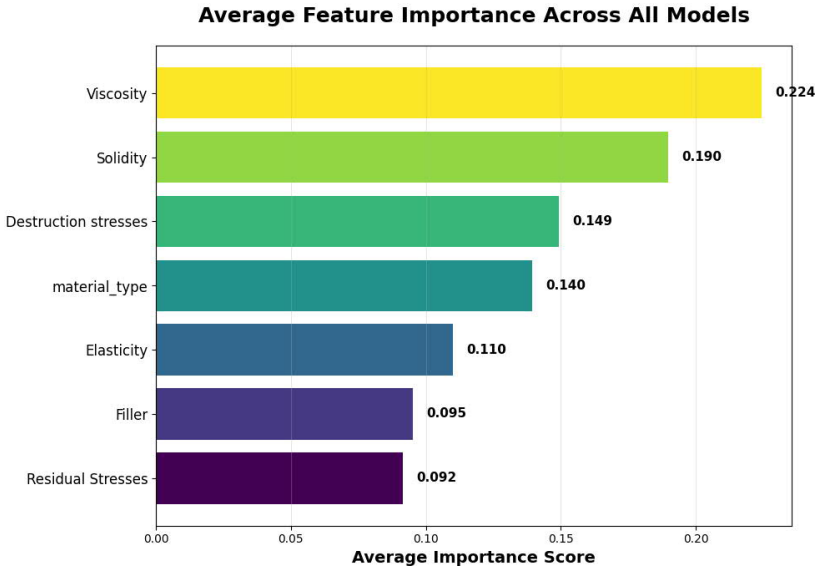


Рис. 3.20. Середні значення оцінок значущості впливу незалежних змінних (features) на основі різних моделей (ансамблевих алгоритмів машинного навчання, ML algorithms).

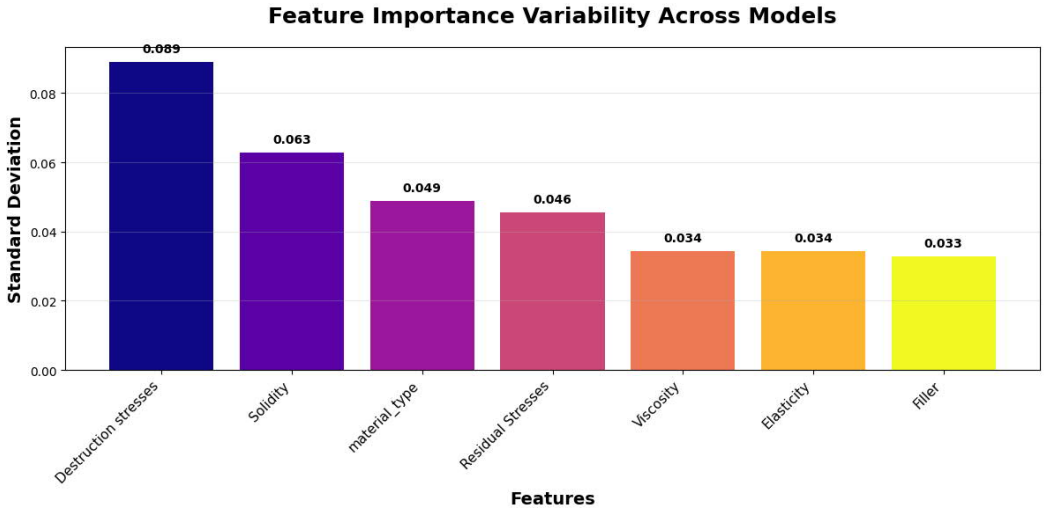


Рис. 3.21. Середньоквадратичні відхилення оцінок значущості впливу незалежних змінних (features) на основі різних моделей (ансамблевих алгоритмів машинного навчання, ML algorithms).

Враховуючи середні значення (рис. 3.20) та значення середньоквадратичних відхилень (рис. 3.21) оцінок значущості впливу незалежних змінних на основі різних моделей, для одержання цілісного бачення було обчислено оцінку узгодженості (consistency score) між різними моделями за формулою (3.4). Округлені числові значення оцінки узгодженості (consistency score) для значущості впливу кожної конкретної незалежної змінної на основі різних моделей наведено у табл. 3.27.

Таблиця 3.27

Оцінка узгодженості

Feature (ознаки – властивості)	Score (%) Узгодженість (%)
Ударна в'язкість	85
Руйнівні напруження	41
Модуль пружності	69
Наповнювач	66
Адгезійна міцність	67
Залишкові напруження	50
Тип матеріалу	65

З результатів, що наведені у табл. 3.27 випливають такі висновки:

1) найвищий рівень оцінки узгодженості моделей є для незалежної змінної *Ударна в'язкість* (85%). Це означає, що всі моделі (на основі яких проводили аналіз) найбільш схожим чином оцінюють значущість впливу незалежної змінної *Ударна в'язкість* на залежну змінну *Теплостійкість*;

2) середній рівень оцінки узгодженості моделей є для незалежних змінних: *Модуль пружності* (69%), *Адгезійна міцність* (67%), *Наповнювач* (66%) та *Тип матеріалу* (65%). Це свідчить про те, що моделі загалом схожі в оцінках значущості впливу цих незалежних змінних, але не настільки, як у випадку з *Ударна в'язкість*;

3) найнижчий рівень оцінки узгодженості моделей є для незалежних змінних: *Залишкові напруження* (50%) та *Руйнівні напруження* (41%). Це свідчить про значні розбіжності між моделями в оцінці їх значущості впливу.

Отже, незалежна змінна *Ударна в'язкість* є найбільш надійно оціненою різними моделями з точки зору її значущості впливу. Результати оцінок значущості впливу для *Залишкові напруження* та *Руйнівні напруження* є найменш узгодженими, що може вказувати на чутливість оцінок для цих незалежних змінних до вибору конкретної моделі, або на більшу невизначеність у їхній фактичній ролі.

Визначення значущості впливу незалежних змінних на залежну (прогнозовану) змінну на основі інформаційної міри.

Також для оцінювання значущості впливу значень незалежних змінних на значення залежної змінної *Теплостійкість* використовували інформаційну міру Mutual Information, основу якої складає інформаційна ентропія К. Шеннона.

Інформаційну ентропію К. Шеннона обчислювали за формулою (3.7).

Обчислення значень Mutual Information виконували з використанням функції «mutual_info_regression» із scikit-learn v1.7.2 library [158]. Вищі значення Mutual Information для незалежної змінної x_i демонструють те, що ця

незалежна змінна більш суттєво впливає на залежну змінну z. Обчислені значення Mutual Information для незалежних змінних наведено у табл. 3.28.

Таблиця 3.28

Числові значення взаємної інформації для незалежних змінних

Ознаки – властивості	Info value (Інформаційне значення)	Висновок щодо важливості
Руйнівні напруження	0,40	Найвища значущість впливу. Найбільше значення взаємної інформації свідчить про найсильніший інформаційний зв'язок із залежною змінною.
Ударна в'язкість	0,14	Середня значущість впливу. Значення помітно менше, ніж у незалежної змінної *Руйнівні напруження*, але все ще вказує на значний інформаційний зв'язок із залежною змінною.
Наповнювач	0,10	Помірна значущість впливу. Значення взаємної інформації є досить низьким, що свідчить про слабкий, але існуючий інформаційний зв'язок із залежною змінною.
Адгезійна міцність	0,06	Низька значущість впливу. Значення близько до нуля, що вказує на дуже слабкий інформаційний зв'язок із залежною змінною.
Залишкові напруження	0,02	Дуже низька значущість впливу. Інформаційний зв'язок мінімальний. Цю незалежну змінну можна розглядати для виключення.
Тип матеріалу	0,005	Майже нульова значущість впливу. Практично незалежна від залежної змінної.
Модуль пружності	0	Нульова значущість впливу. Повна незалежність від залежної змінної. Ця незалежна змінна не несе інформації про залежну змінну.

Аналіз значень Mutual Information спонукає до таких висновків:

1) незалежна змінна з високою значущістю впливу – *Руйнівні напруження* (I = 0,40). Ця незалежна змінна є найважливішою і демонструє найсильніший інформаційний зв'язок із залежною змінною *Теплостійкість*;

2) незалежні змінні середньої та помірної значущості впливу – *Ударна в'язкість* (I = 0,14) та *Наповнювач* (I = 0,10). Ці незалежні змінні є значущими, хоча їхній вплив на залежну змінну *Теплостійкість* значно менший, ніж незалежної змінної *Руйнівні напруження*. Вони містять унікальну інформацію, яка доповнює інформацію від *Руйнівні напруження*;

3) незалежні змінні низької значущості впливу – *Адгезійна міцність* (I = 0,06), *Залишкові напруження* (I = 0,02) та *Тип матеріалу* (I = 0,005). Ці незалежні змінні демонструють дуже слабкий або майже нульовий інформаційний зв'язок із залежною змінною *Теплостійкість*;

4) незалежна змінна з нульовою значущістю впливу – *Модуль пружності* (I = 0). Це означає, що між нею та залежною змінною *Теплостійкість* немає інформаційного зв'язку.

Визначення значущості впливу незалежних змінних на залежну (прогнозовану) змінну на основі статистичних тестів.

Крім цього, виконано оцінювання значущості впливу значень незалежних змінних на значення залежної змінної *Теплостійкість* на основі двох статистичних тестів: статистичного тесту для кореляції Пірсона та однофакторного F-тесту Фішера. Ці два статистичні тести аналізують лише одновимірні лінійні залежності між окремою взятою незалежною змінною x_i та залежною змінною z (*Теплостійкість*).

Обчислення статистичного тесту для кореляції Пірсона виконували на основі формули (3.5). Результати наведено у табл. 15. Зі статистичного тесту для кореляції Пірсона можна зробити висновок, а саме, значущої лінійної залежності значень залежної змінної *Теплостійкість* від значень незалежних

змінних немає, оскільки p-value > 0,05 – виконується статистична гіпотеза $\boldsymbol{H_0}$ і відповідно статистична гіпотеза $\boldsymbol{H_1}$ не виконується.

Таблиця 3.29

Результати обчислення статистичного тесту для кореляції Пірсона

Ознаки – властивості	Коефіцієнт кореляції	p-value ($\boldsymbol{\alpha = 0,05}$)
Наповнювач	0,102	0,25
Руйнівні напруження	0,057	0,53
Модуль пружності	-0,022	0,76
Ударна в'язкість	0,114	0,25
Адгезійна міцність	-0,071	0,44
Залишкові напруження	-0,091	0,37
Тип матеріалу	-0,106	0,26

Додатково застосовано ще один статистичний тест – однофакторний F-тест Фішера. Обчислення однофакторного F-тесту Фішера виконували на основі формули (3.6). Результати наведено у табл. 3.30.

Таблиця 3.30

Результати обчислення однофакторного F-тесту Фішера

Ознаки – властивості	F-score	p-value ($\boldsymbol{\alpha = 0,05}$)
Наповнювач	1,22	0,27
Руйнівні напруження	0,34	0,55
Модуль пружності	0,08	0,75
Ударна в'язкість	1,42	0,23
Адгезійна міцність	0,55	0,44
Залишкові напруження	0,84	0,36
Тип матеріалу	1,26	0,27

З однофакторного F-тесту Фішера зробили висновок, що значущої лінійної залежності значень залежної змінної *Теплостійкість* від значень незалежних змінних немає, оскільки p-value > 0,05 – виконується статистична гіпотеза H_0 і відповідно статистична гіпотеза H_1 не виконується.

Виходячи з результатів обох статистичних тестів: статистичного тесту для кореляції Пірсона та однофакторного F-тесту Фішера констатуємо наступний висновок, що значущої лінійної залежності значень залежної змінної *Теплостійкість* від значень незалежних змінних немає. Але, оскільки, як видно з експериментальних даних, значення незалежних змінних впливають на значення залежної змінної, то це свідчить про те, що між ними існує функціональна залежність нелінійного виду і її неможливо встановити шляхом використання вище згаданих статистичних тестів. Тому при обробці експериментальних даних для оцінювання значущості впливу не варто використовувати дані статистичні тести.

3.6. Висновки

3.6.1. Експериментально встановлено, що уведення нанонаповнювачів (0,05 мас.%) призводить до зростання динамічної в’язкості епоксидних композицій. Наносажа викликає більший ефект (наприклад: 10,102 Па·с при 60 об/хв) порівняно з вуглецевими нанотрубками (10,038 Па·с), що пояснюється її схильністю до утворення просторових агрегатів (флокул) за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

3.6.2. Усі досліджені композиції проявляють виражену псевдопластичність: зростання швидкості зсуву з 6 до 60 об/хв викликає зниження в’язкості навіть у чистій смолі (з 99,728 до 10,021 Па·с), що пояснюється руйнуванням тимчасових структур наповнювача та орієнтацією часток у потоці.

3.6.3. Мікронаповнювачі (за оптимального вмісту 10 мас.%) збільшують в’язкість значно суттєвіше за рахунок об’ємного ефекту. Дрібніші частки Cr_2O_3 (20 мкм) підвищують в’язкість більше (99,765 Па·с при 6 об/хв), ніж SiC

(40 мкм; 99,749 Па·с), що пов’язано з більшою питомою поверхнею та посиленою їх агломерацією у гетерогенній системі.

3.6.4. Механізм впливу наповнювачів на реологічні властивості епоксидних композитів ґрунтується на двох ключових моделях, що пояснюють різну поведінку нано- та мікрочасток:

- Для композицій з нанонаповнювачами (НТ, наносажа) домінуючим є механізм утворення та руйнування просторових флокул (модель Bueche-Mewis). Він полягає у спонтанній агрегації часток за рахунок високої питомої поверхні та сил Ван-дер-Ваальса, що приводить до утворення тривимірної мережі. При низьких швидкостях зсуву (наприклад: 6 об/хв) ця мережа стабільна, що різко підвищує в’язкість (наприклад, до 99,749 Па·с для наносажі). Внаслідок збільшення моменту зсуву (до 60 об/хв) відбувається руйнування флокул, орієнтація часток вздовж потоку та різке падіння в’язкості (до 10,102 Па·с для композицій з наносажею). Ця модель також пояснює тиксотропні властивості систем – здатність відновлювати структуру після зняття навантаження.

- Для композицій з мікронаповнювачами (Cr_2O_3, SiC) ключовою є модель концентрованих суспензій (Hoffman model), в якій основним чинником є гідродинамічні взаємодії між частками. Зростання в’язкості тут обумовлене насамперед збільшенням об’ємного вмісту твердої фази та зменшенням відстані між частками, що обмежує рух полімерних ланцюгів. Ефект зниження в’язкості зі збільшенням швидкості зсуву пояснюється не руйнуванням міцних агрегатів, а розривом тимчасових гідродинамічних зв’язків та орієнтацією часток. Ця модель підтверджується меншим абсолютним приростом в’язкості для більших часток SiC (40 мкм; 99,749 Па·с при 6 об/хв) порівняно з дрібнішими Cr_2O_3 (20 мкм; 99,765 Па·с), оскільки останні мають більшу питому поверхню і формують щільнішу структуру.

Отже, реологічна поведінка композитів визначається двома різними механізмами: для наночасток – переважно фізико-хімічною агрегацією з

утворенням флокул, для мікрочасток – гідродинамічною взаємодією в концентрованій суспензії.

3.6.5. Встановлено оптимальний вміст наповнювачів: 0,05 мас.% для наночасток та 10 мас.% для мікрочасток, оскільки саме при цих концентраціях передбачали покращення механічних властивостей без суттєвого погіршення технологічності (в'язкості) композитів.

3.6.6. Виявлено, що введення аліфатичної смоли ДЕГ-1 ефективно знижує в'язкість епоксидного компаунду на основі олігомеру DER 331. При оптимальній концентрації пластифікатора у кількості 12 мас.% спостерігали зниження динамічної в'язкості від 10,021 до 4,164 Па·с (при 60 об/хв), що значно покращує технологічність матеріалу. Основним механізмом є пластифікуюча дія: молекули ДЕГ-1, проникаючи між ланцюгами епоксидного олігомеру, збільшують міжмолекулярні відстані та зменшують міжмолекулярні взаємодії, підвищуючи сегментальну рухливість.

3.6.7. Модифікація епоксидної матриці ДЕГ-1 призводить до суттєвого покращення адгезійних властивостей композитів. Максимальне значення адгезійної міцності до сталевої основи (33,6 МПа) досягали при концентрації добавки у кількості 8 мас.%, що на 27,3% вище за вихідний показник (26,4 МПа). При оптимальній концентрації 12 мас.% адгезійна міцність залишається високою (32,4 МПа). Покращення адгезії обумовлене комплексом факторів: зниженням в'язкості та поліпшенням змочування, зменшенням поверхневого натягу на межі фаз та модифікацією структури приконтактного шару.

3.6.8. Оптимальна концентрація ДЕГ-1 (12 мас.%) забезпечує найкращий баланс механічних характеристик. Руйнівні напруження при згині досягають максимального значення 64,2 МПа (зростання на 28 % порівняно з вихідною матрицею – 50,2 МПа), модуль пружності становить 2,6 ГПа, а ударна в'язкість зростає до 10,4 кДж/м². Механізм даного ефекту полягає в ущільненні структури сітки, зменшенні мікродефектів та залишкових напружень при збереженні достатньої рухливості ланцюгів завдяки пластифікуючій дії.

3.6.9. Пластифікація сприяє підвищенню теплостійкості матриці. Показник теплостійкості зростає з 343 К (вихідна матриця) до 352 К при концентрації ДЕГ-1 12…14 мас.%. Це пов’язано зі збільшенням щільності просторової сітки полімеру, зменшенням дефектів структури та, як наслідок, підвищенням температури склування модифікованого матеріалу.

3.6.10. Мікроструктурний аналіз підтверджує зміну характеру руйнування від крихкого до в’язкого. Мікросвітлини зламу демонструють кардинальну зміну морфології поверхні при оптимальній концентрації 12 мас.%: з’являються численні лінії течії, підвищується шорсткість і розгалуження тріщин, що свідчить про пластичну деформацію і ефективне поглинання енергії. Це візуально підтверджує отримані дані механічних випробувань і обґрунтовує вибір саме цієї концентрації для досягнення оптимального комплексу експлуатаційних характеристик композитів.

3.6.11. Експериментально доведено, що нанонаповнювачі (нанотрубки MWCNT та наносажа N220) суттєво покращують механічні властивості композитів при досить низьких концентраціях (0,025…0,075 мас.%). Найефективнішими виявилися багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT), які при оптимальному вмісті 0,050 мас.% підвищують міцність при відриві композитів, порівняно із пластифікованою матрицею, на 19% (до 84,1 МПа), модуль пружності на 15 % (до 3,3 ГПа) та зберігають ударну в’язкість на рівні 15,2 кДж/м². Механізм покращення: висока питома поверхня (≥90 м²/г) та видовжена форма нанотрубок створюють ефективну тривимірну структуру у полімері, що забезпечує перерозподіл навантажень та поглинання енергії руйнування.

3.6.12. Порівняльний аналіз впливу нанонаповнювачів на властивості композитів виявив суттєву перевагу MWCNT над наносажею N220. При однаковому вмісті (0,050 мас.%) нанотрубки забезпечують на 31 % вищий приріст міцності (84,1 МПа проти 75,2 МПа для композитів із N220) та на 13 % вищий приріст ударної в’язкості (15,2 кДж/м² проти 13,4 кДж/м²). Це зумовлено

здатністю утворювати більшу кількість міжфазових фізико-хімічних зв’язків з матрицею.

3.6.13. Мікронаповнювачі (Cr_2O_3 та SiC) демонструють високу ефективність при значно вищому (порівняно з нанодобавками) вмісті у композитах (10…15 мас.%). Найкращі результати характерні для матеріалу з оксидом хрому, який за вмісту 15 мас.% забезпечує формування КМ зі значеннями міцності на розрив (88,3 МПа), модуля пружності (4,2 ГПа) та теплостійкості (364 К). Механізм покращення властивостей полягає у тому, що мікродисперсні частки формують структурний каркас, який створює бар’єри при поширенні тріщин (тобто, відбувається когезійне зміцнення матеріалу). Для композитів з Cr_2O_3 ключовим є також утворення додаткових фізико-хімічних зв’язків з матрицею, що забезпечує термостабільність нових матеріалів.

3.6.14. Порівняльний аналіз мікронаповнювачів підтверджує перевагу застосування оксиду хрому порівняно з карбідом кремнію для покращення властивостей епоксидних композитів. При концентрації 10 мас.% оксид хрому забезпечує на 6,4 % вищу міцність матеріалів (85,2 МПа проти 80,1 МПа) та на 17,6 % вищий модуль пружності (4,0 ГПа проти 3,4 ГПа) порівняно з композитами, наповненими карбідом кремнію. Ця перевага зумовлена кращою адгезією до матриці та здатністю до утворення фізичних, ковалентних та іонних зв’язків на межі поділу фаз.

3.6.15. Синергетичний ефект від комбінування пластифікатора ДЕГ-1 (12 мас.%) з наповнювачами різного розмірного класу дозволяє керовано модифікувати структуру композиту: наночастки (MWCNT) підвищують міцність і в’язкість за рахунок нанорозмірних ефектів, а мікрочастки (Cr_2O_3) формують об’ємний армуючий каркас, що підвищує жорсткість і теплостійкість композитів. Це відкриває перспективи для створення нових гібридних композитів з прогнозованими властивостями.

3.6.16. За результатами виконаних експериментів було одержано динаміку показників властивостей епоксидних композитів залежно від вмісту наповнювачів. Зазначимо, що на початковому етапі застосовано лише машинне

навчання при аналізі властивостей матеріалів. При цьому використано КМ на основі епоксидної смоли DER-331 (100%), твердника ТЕТА (10%), модифікатора фталевого ангідриду та наповнювачів за різного вмісту: наносрібла і окситетрацикліну. Надалі застосовано композити на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок за різного вмісту порошку (0,05 і 0,1%). Зауважимо, що у цьому випадку для машинного навчання використано лише дані, отримані для композитів без порошку (епоксиматриця), а також усі показники властивостей комопзитів із наповнювачем, окрім теплостійкості. Саме показники теплостійкості є задачею прогнозування з використанням різних алгоритмів машинного навчання (ML algorithms).

3.6.17. У роботі одержано результати вирішення двох важливих задач: перша задача – це прогнозування значень змінної *Теплостійкість* на основі значень змінних: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу*, друга задача – це визначення важливості впливу значень змінних: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу* на значення прогнозованої змінної *Теплостійкість*.

За результатами вирішення першої задачі можна зробити такі висновки. Усі одержані у роботі моделі (ML algorithms) для прогнозування є високоефективними, оскільки їх *MAPE* мають малі значення на тестовій вибірці: 0,572% для Bagging, 0,695% для Voting, 0,784% для Random Forest, 0,800% для Gradient Boost, 0,804% для Ada Boost, 0,875% для Decision Trees, 0,905% для Stacking, а отже можуть бути використані експериментаторами для зменшення затрат різного виду ресурсів (матеріалів на виготовлення дослідних зразків, робочого часу людей, фінансів тощо) на проведення експериментів.

3.6.18. За результатами вирішення другої задачі на основі трьох різних підходів можна зробити такі висновки:

а) з першого підходу, що ґрунтується на використанні моделей (які були одержані при вирішенні першої задачі) та оцінки їх узгодженості (consistency score) щодо важливості впливу значень змінних можна констатувати наступне:

- надійними змінними щодо важливості впливу є: *Ударна в'язкість* (cs =84,6%), *Модуль пружності* (cs = 68,8%), *Адгезійна міцність* (cs = 66,8%); їхня важливість впливу підтверджується більшістю моделей;

- помірно надійними змінними щодо важливості впливу є: *Наповнювач* (cs = 65,49%) та *Тип матеріалу* (cs = 64,91%); ці змінні варто враховувати, але їх важливість впливу може залежати від конкретного виду моделі;

- ненадійними змінними щодо важливості впливу є: *Залишкові напруження* (cs = 50,21%) та особливо *Руйнівні напруження* (cs = 40,5%); врахування їх важливості впливу потребує обережності (скоріш усього їх не варто враховувати), оскільки можлива сильна залежність від вибору моделі або структури даних.

Значущість одержаних висновків, що ґрунтуються на даному підході обумовлена тим, що моделі оцінюють важливість впливу значень змінних у контексті їх комплексної взаємодії між собою.

б) з другого підходу, що ґрунтувався на основі статистичного тесту для кореляції Пірсона та однофакторного F-тесту Фішера (One-Way ANOVA) можна зробити такі висновки. Оскільки, для обох цих статистичних тестів p-value > 0,05, то виконується гіпотеза H_0, а це означає, що значущої лінійної залежності між *Теплостійкістю* з одного боку та відповідно з другого боку: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу* – немає, тому використовувати ці статистичні тести для визначення важливості впливу значень змінних: *Наповнювач, Руйнівні напруження, Модуль пружності, Ударна в'язкість, Адгезійна міцність, Залишкові напруження, Тип матеріалу* непотрібно;

в) з третього підходу, що ґрунтувався на основі інформаційної міри Mutual Information – взаємної інформації (яка обчислена з використанням

ентропії К. Шеннона) між *Теплостійкістю* з одного боку та відповідно з другого боку: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу* можна зробити такі висновки: змінна *Руйнівні напруження* (Info value = 0,39) – це критично важлива змінна (найбільша інформаційна цінність), *Ударна в'язкість* (Info value = 0,13) – важливість середня (значна інформаційна цінність), *Наповнювач* (Info value = 0,09) – важливість помірна (менша, але корисна інформаційна цінність), *Адгезійна міцність* (Info value = 0,06) – важливість низька (обмежена інформаційна цінність), *Залишкові напруження* (Info value = 0,01) – важливість дуже низька (мінімальна інформаційна цінність), *Тип матеріалу* (Info value = 0,006) – важливість незначна (можна розглянути видалення), *Модуль пружності* (Info value = 0) – неважлива (неінформативна, рекомендовано видалити).

Важливо зазначити, що Mutual Information оцінює важливість кожної змінної $\boldsymbol{x_0}$, $\boldsymbol{x_1}$, $\boldsymbol{x_2}$, $\boldsymbol{x_3}$, $\boldsymbol{x_4}$, $\boldsymbol{x_5}$, $\boldsymbol{x_6}$ ізольовано, без врахування їх взаємодії. Тобто, наприклад, синергія двох змінних, які разом пояснюють $\boldsymbol{y}$ краще, ніж кожна окремо не враховується.

Підводячи підсумок декларованих висновків, які випливають з результатів вирішення другої задачі можна констатувати про те, що інформація, яка у них висвітлена, має потенціальну цінність для експериментаторів в їх оптимальному керуванні значень важливості змінних, організацією проведення експериментів для створення нових матеріалів з прогнозованими значеннями змінної *Теплостійкість* епоксидних композитів.

РОЗДІЛ 4
ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ АРМОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПЛАСТИФІКОВАНОЇ МАТРИЦІ

Сучасні вимоги до експлуатації транспортних засобів, особливо у сфері водного транспорту, визначають не лише умови формування, включаючи спрощену технологію отримання і нанесення, але й передбачають збільшення довговічності й надійності захисних покриттів. Сучасні корозійностійкі й антикавітаційні матеріали не відповідають сучасним вимогам замовників з точки зору недостатньої ефективності за умов тривалої експлуатації в агресивних середовищах. Це обумовлює необхідність розробки нових композитних матеріалів (КМ), які б поєднували високу зносо-, корозійну і антикавітаційну стійкість, незначну втомну повзучість та покращені механічні характеристики.

Особливу актуальність набувають КМ на основі пластифікованих епоксидних матриць, які модифіковані дисперсними порошками. Такі композити можуть забезпечити не лише ефективний захист від гідроабразивного зносу й корозії, але й підвищену кавітаційну стійкість та механічну міцність при дії агресивних середовищ.

У цьому контексті велике значення має застосування армованих скляними, вуглецевими та базальтовими тканинами КМ, які характеризуються незначними деформаціями при повзучості за умов тривалого навантаження. Авторами [52] доведено, що застосування у епоксипластиках вуглецевих тканин забезпечує підвищену питому міцність та жорсткість, що зменшує повзучість КМ як на повітрі, так і у агресивних середовищах. Базальтові тканини у КМ формують стійку до хімічних впливів арматурну сітку, водночас забезпечуючи релаксацію напруг у композитах. Крім того, скляні тканини створюють каркас, який перешкоджає розвитку мікро- та макротріщин, попереджуючи втому КМ під дією навантажень.

При цьому зауважимо, що, порівняно зі зменшенням повзучості КМ, застосування даних тканин приводить до підвищення показників гідроабразивної зносостійкості матеріалів. Також армовані КМ відзначаються підвищеною стійкістю до імпульсного гідроударного навантаження, що особливо важливо для роботи механізмів в умовах кавітації. Це зумовлено тим, що усі три типи тканин утворюють з епоксидною матрицею міцні адгезійні зв’язки без утворення пор на межі фаз.

Водночас слід констатувати перспективність комбінованого армування вуглецевими, скляними та базальтовими тканинами епоксидних КМ з метою забезпечення синергетичного ефекту у вигляді одночасного підвищення опору повзучості, гідроабразивному зносу та кавітації.

Оптимальну комплектацію армування слід підбирати, враховуючи умови експлуатації транспортних засобів. Зокрема, в умовах впливу гідроабразивного морського середовища, де виникають кавітаційні ефекти, слід застосовувати багатошарові композити. Кожен шар повинен виконувати функції посилення властивостей матеріалу із врахуванням природи тканин, що сповільнятиме як поверхневе, так і глибинне руйнування матеріалу при експлуатації. Отже, застосування армуючих тканин у КМ дозволить створити епоксидні композити з прогнозованими експлуатаційними характеристиками для роботи в екстремальних умовах. Актуальність даних досліджень в першу чергу зумовлено критичною необхідністю оптимізації багатошарових структур армування з метою досягнення максимального синергетичного ефекту щодо покращення властивостей КМ у комплексі шляхом комбінованого застосування різного типу тканин.

4.1. Фізико-механічні властивості армованих епоксидних композитів

Епоксидні композити формували на основі пластифікованої епоксидної матриці. У розділі 3 експериментально доведено, що з метою поліпшення реологічних і механічних властивостей КМ у епоксидний олігомер (100 мас.%) необхідно уводити пластифікатор у вигляді аліфатичної смоли ДЕГ-1

(12 мас.%). Полімеризувати композицію слід твердником ПЕПА у кількості 12 мас.%. Також у п. 3.3 встановили, що для покращення механічних та теплофізичних властивостей КМ у пластифікований епоксидний зв'язувач необхідно уводити нано- та мікродисперсні порошки незалежно. Виявлено, що у вигляді наночасток доцільно застосовувати нанотрубки MWCNT у кількості 0,05 мас.%, а у вигляді мікропорошку – оксид хрому за вмісту 15 мас.%.

Враховуючи наведене вище надалі у роботі проведено дослідження механічних властивостей армованих різними тканинами КМ. Використано системний підхід у кілька етапів, що включає дослідження КМ з тканинами одного типу, склеєних пластифікованою матрицею. На наступних етапах досліджували КМ з різними комбінаціями тканин, а у вигляді клеючої речовини застосовували композиції з нано- та мікрочастками незалежно.

Виходячи з наведеного вище, на попередньому етапі досліджували фізико-механічні властивості КМ на основі вихідної епоксидної матриці та тканин різного типу. Зазначимо, що при виготовленні зразків використовували 6 тканин різного типу з товщиною 0,2 мм (п. 2.1).

Експериментально встановлено залежність фізико-механічних властивостей КМ від типу використаної тканини на основі скляних, вуглецевих і базальтових волокон. Встановлено динаміку зростання густини КМ від типу тканини у напрямку: скляна (1,4 г/см³) ≈ вуглецева (1,4 г/см³) < базальтова (1,5 г/см³), що зумовлено вищою щільністю базальтових волокон (рис. 4.1). Аналогічно послідовно підвищується показник твердості за Брінеллем (НВ) від КМ зі скляною (84) до КМ з вуглецевою (86) та базальтовою (87) тканинами. Це пояснюється збільшенням опору поверхні композиту локальному деформуванню в результаті дії індентора.

Найвищу ударну в'язкість (96 кДж/м²) спостерігали для КМ з базальтовою тканиною. Дане значення є дещо вищим порівняно з показниками для КМ, армованих скляною (94 кДж/м²) та вуглецевою (93 кДж/м²) тканинами, що свідчить про здатність такого композиту досить ефективно розсіювати енергію удару. На наш погляд, механізм підвищення міцності при ударі полягає

в тому, що волокна тканин, будучи міцнішими за матрицю, сприймають основне ударне навантаження, перешкоджаючи поширенню фронтальних тріщин.

Додатково досліджено когезійні властивості розроблених композитів. Встановлено (рис. 4.2), що модуль пружності збільшується від 22 ГПа (для КМ зі скляною тканиною) до 25 ГПа (для КМ з базальтовою тканиною). Це є свідченням зростання жорсткості матеріалу за умови використання міцніших волокон. Матеріал, армований вуглецевою тканиною, займає проміжне місце за критерієм модуля пружності (24 ГПа) серед усіх досліджуваних КМ, дозволяє констатувати про оптимальне поєднання його жорсткості та незначної густини.

Доведено (рис. 4.2), що руйнівні напруження при згині також зростають із зміною типу тканин у композитах: 514 МПа (КМ зі скляною тканиною), 526 МПа (КМ з вуглецевою тканиною), 538 МПа (КМ з базальтовою тканиною). Аналогічну тенденцію виявлено при аналізі результатів випробувань руйнівних напружень при розтягу: 380 МПа (КМ зі скляною тканиною), 402 МПа (КМ з вуглецевою тканиною), 413 МПа (КМ з базальтовою тканиною). Отримані результати свідчать про підвищення міцності композитів у комплексі (на згин і розтяг), що доводить ефективність застосування базальтових тканин для протидії зовнішнім навантаженням.

Покращення механічних характеристик КМ, армованих тканинами різного типу, особливо базальтовими, пояснюють їх високою міцністю на розрив і підвищеною адгезією до епоксидної матриці. Підвищена міцність адгезійного зчеплення зумовлена наявністю активних груп на поверхні базальтових волокон, що забезпечує активацію міжфазової взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру при зшиванні КМ.

Композити з вуглецевими і скляними тканинами, маючи високі показники твердості і модуля пружності, забезпечують достатню стабільність показників властивостей у часі, а також стійкість до деформації. При цьому відмітимо збалансованість співвідношенню міцності та вартості КМ з даними тканинами.

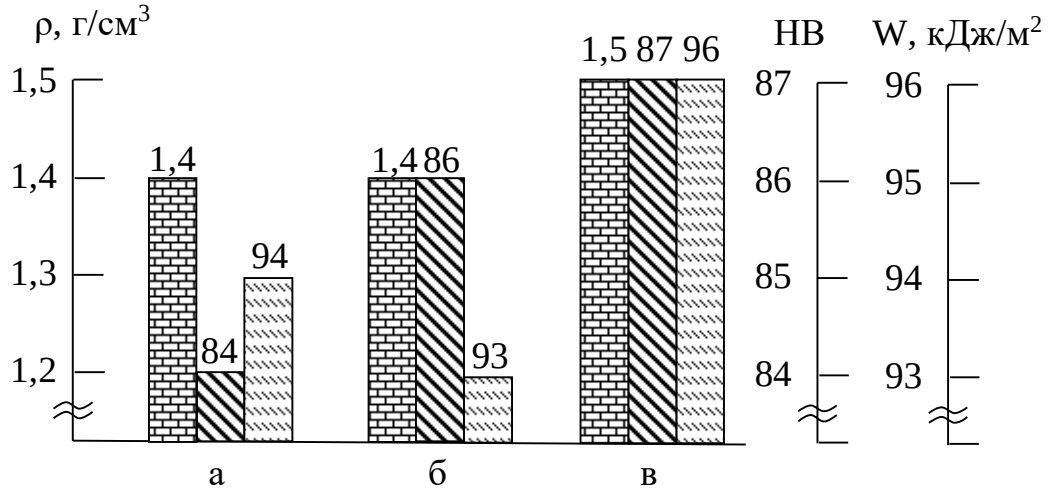


Рис. 4.1. Значення густини (ρ), твердості (НВ) і ударної в’язкості (W) КМ на основі епоксидної матриці та тканин різної природи:

а) скляна тканина; б) вуглецева тканина; в) базальтова тканина.

- густина;
- твердість;
- ударна в’язкість.

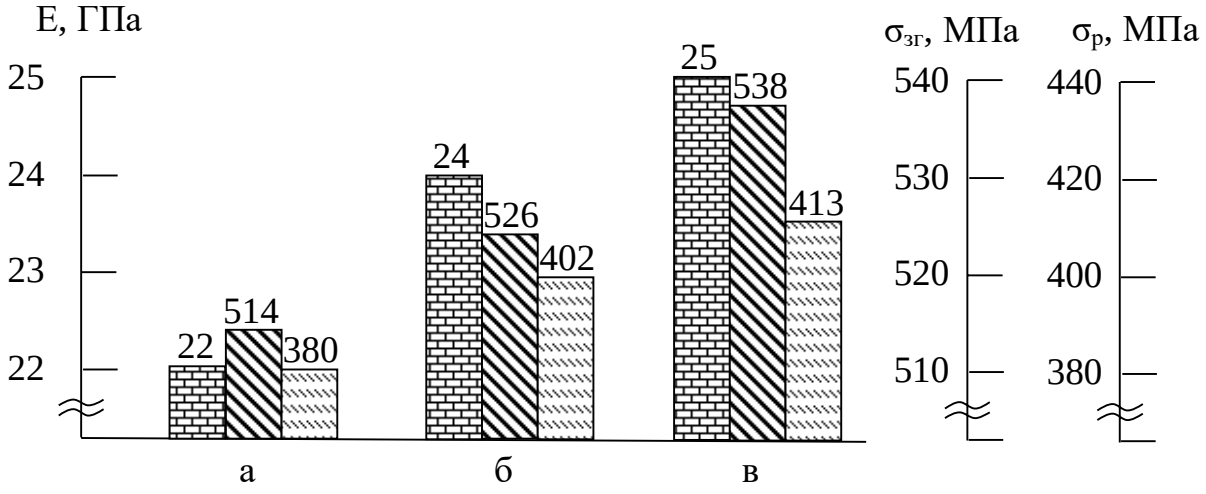


Рис. 4.2. Значення модуля пружності (Е), руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$) і руйнівних напружень при розтягу ($\sigma_р$) КМ на основі епоксидної матриці та тканин різної природи:

а) скляна тканина; б) вуглецева тканина; в) базальтова тканина.

- модуль пружності;
- руйнівні напруження при згині;
- руйнівні напруження при розтягу.

Отже, застосування армуючих тканин у КМ, зокрема базальтової, дозволяє суттєво підвищити як міцність (на згин та розтяг), так і експлуатаційні (твердість, ударна в'язкість) характеристики епоксидних композитів. Отримані результати доводять доцільність вибору базальтових і вуглецевих тканин для отримання високоміцних та жорстких композитних виробів чи покриттів, де необхідно забезпечити високу несучу здатність і стійкість до ударних й динамічних навантажень.

Враховуючи отримані результати надалі для формування композитів вибрано базальтову і вуглецеву тканини. При цьому їх склеювання проводили пластифікованим аліфатичною смолою епоксидним зв'язувачем.

Встановлено (рис. 4.3, рис. 4.4), що пластифікація епоксидного олігомеру аліфатичною смолою ДЕГ-1 забезпечує суттєве поліпшення механічних властивостей композитів порівняно з вихідною епоксидною матрицею (рис. 4.1, рис. 4.2). Зокрема виявлено, що густина КМ із пластифікованою матрицею (рис. 4.3) зростає для матеріалів з обома типами тканин: для КМ з вуглецевою тканиною – від 1,4 до 1,5 г/см³, а для КМ з базальтовою тканиною – від 1,5 до 1,6 г/см³, що пов'язано з більш щільним упакуванням структурної сітки матриці. Твердість композитів практично не змінюється, позаяк в результаті пластифікації для КМ з вуглецевою тканиною вона залишилась незмінною (НВ = 86), а для КМ з базальтовою тканиною твердість зросла з 87 до 88, що свідчить про незначне підвищення опору поверхневому деформуванню.

Найбільш значне покращення спостерігали для показника ударної в'язкості. Для КМ з вуглецевою тканиною даний показник зріс від 93 до 98 кДж/м², а для КМ з базальтовою тканиною – від 96 до 112 кДж/м², що підтверджує збільшення стійкості до ударних навантажень на 15…17%.

Додатково на рис. 4.4 показано, що модуль пружності в результаті пластифікації матриці збільшується: для КМ з вуглецевою тканиною – від 24 до 28 ГПа, а для КМ з базальтовою тканиною – від 25 до 31 ГПа, а це свідчить про підвищення жорсткості матеріалів на 16…24%. Також збільшились показники руйнівних напружень при згині: від 526 до 578 МПа (для КМ з вуглецевою

тканиною) та від 538 до 592 МПа (для КМ з базальтовою тканиною). Аналогічно руйнівні напруження при розтягу також показали позитивну динаміку: для КМ з вуглецевою тканиною – від 402 до 418 МПа, для КМ з базальтовою тканиною – від 413 до 427 МПа, що підтверджує комплексне підвищення когезійної міцності композитів.

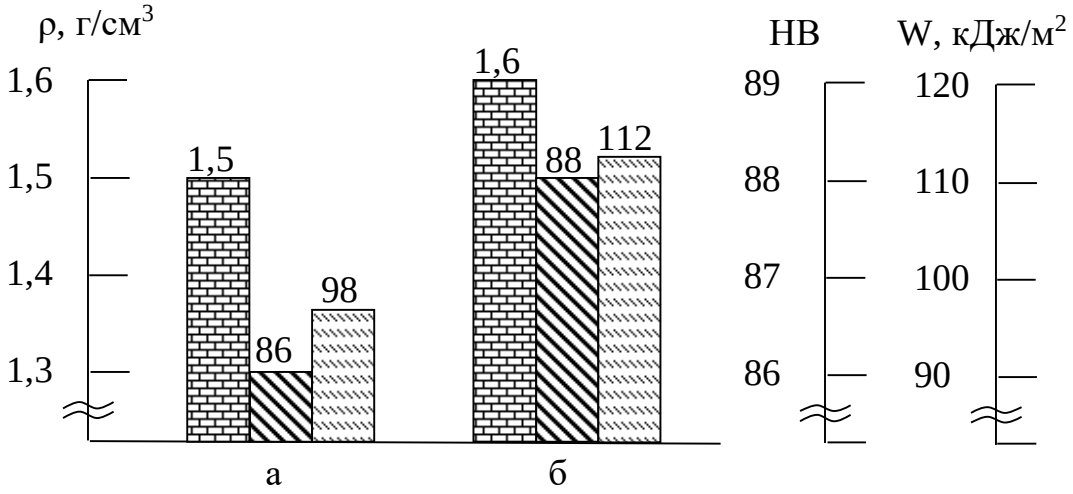


Рис. 4.3. Значення густини (ρ), твердості (НВ) і ударної в’язкості (W) КМ на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці та тканин різної природи:

а) вуглецева тканина; б) базальтова тканина.

- густина;

- твердість;

- ударна в’язкість.

Механізм покращення властивостей КМ при пластифікації полягає у зменшенні залишкових напружень у полімерній матриці та поліпшенні її деформаційних характеристик, що дозволяє ефективно перерозподіляти навантаження у шарах між тканинами. Слід зауважити, що аліфатична смола є пластифікатором, який підвищує гнучкість полімерних ланцюгів зв’язувача, зберігаючи при цьому когезійну міцність матриці.

Порівнюючи отримані на даному етапі результати з попередніми (рис. 4.1 та рис. 4.2), можна констатувати, що пластифікація дозволила повніше

реалізувати армуючий потенціал як вуглецевих, так і базальтових тканин. Для КМ з вуглецевою тканиною найбільш значне покращення спостерігали за критерієм модуля пружності (абсолютне значення збільшилось на 16,7%), що пов’язано з поліпшенням адгезії між волокнами тканини і матрицею.

Для КМ з базальтовою тканиною найкращу динаміку виявлено для критерію ударної в’язкості (зростання на 16,7%), що обумовлено здатністю пластифікованої матриці ефективно поглинати та розсіювати енергію удару. Пластифікація також сприяє зниженню концентрації залишкових напружень в одиниці об’єму на межі розділу фаз «волокно-матриця», що запобігає передчасному руйнуванню композиту.

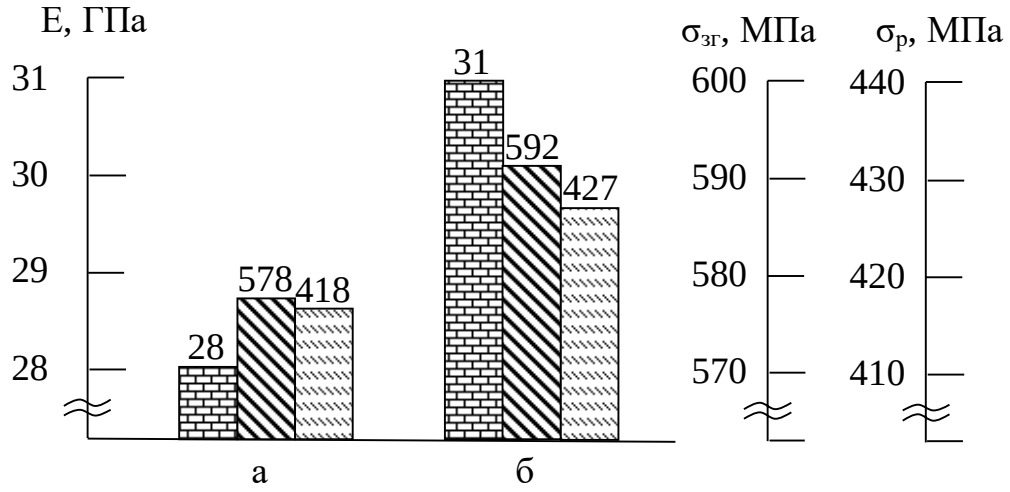


Рис. 4.4. Значення модуля пружності (E), руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$) і руйнівних напружень при розтягу ($\sigma_р$) КМ на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці та тканин різної природи:

а) вуглецева тканина; б) базальтова тканина.

- модуль пружності;

- руйнівні напруження при згині;

- руйнівні напруження при розтягу.

Слід виокремити наступне – механізм синергетичного ефекту полягає в тому, що пластифікована матриця краще деформується, перерозподіляючи навантаження між сусідніми шарами тканин, які при цьому забезпечують необхідну жорсткість і міцність композиту. Порівняння властивостей

композитів з двома типами тканин показує, що КМ з базальтовою тканиною відзначається більш значним покращенням властивостей при застосуванні пластифікованого зв'язувача, особливо за такими критеріями як ударна в'язкість та модуль пружності. Водночас КМ з вуглецевою тканиною, незважаючи на дещо менші абсолютні показники досліджуваних механічних властивостей, також має значний потенціал для подальшого використання.

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що пластифікація епоксидної матриці аліфатичною смолою ДЕГ-1 є ефективним методом підвищення експлуатаційних характеристик армованих КМ. Крім того, отримані результати підтверджують ефективність комбінованого підходу, що поєднує використання у комплексі базальтових і вуглецевих тканин із пластифікованою полімерною матрицею. Тому надалі формували композити шляхом комбінування тканин за наступною схемою:

1-й варіант: базальтова тканина (2 шари) + вуглецева тканина (2 шари) + базальтова тканина (2 шари);

2-й варіант: вуглецева тканина (2 шари) + базальтова тканина (2 шари) + вуглецева тканина (2 шари).

За результатами випробувань (рис. 4.5, рис. 4.6) доведено ефективність послідовного укладання різних типів вибраних тканин для створення високоміцних гібридних композитів. Виявлено, що обидва варіанти укладання тканин у КМ (1-й та 2-й) забезпечують однакову густину отриманих композитів – 1,7 г/см³, що свідчить про стабільність отриманої структури незалежно від послідовності шарів. Аналіз показників твердості показує незначну перевагу 1-го варіанту (89 одиниць) над 2-м (88 одиниць), що може бути зумовлено більш високим ступенем зшивання поверхневого шару на основі базальтової тканини.

Аналіз результатів за критерієм ударної в'язкості виявив суттєву різницю: 122 кДж/м² для 1-го варіанту проти 116 кДж/м² для 2-го, що свідчить про більшу здатність до розсіювання енергії при ударних навантаженнях у першому випадку.

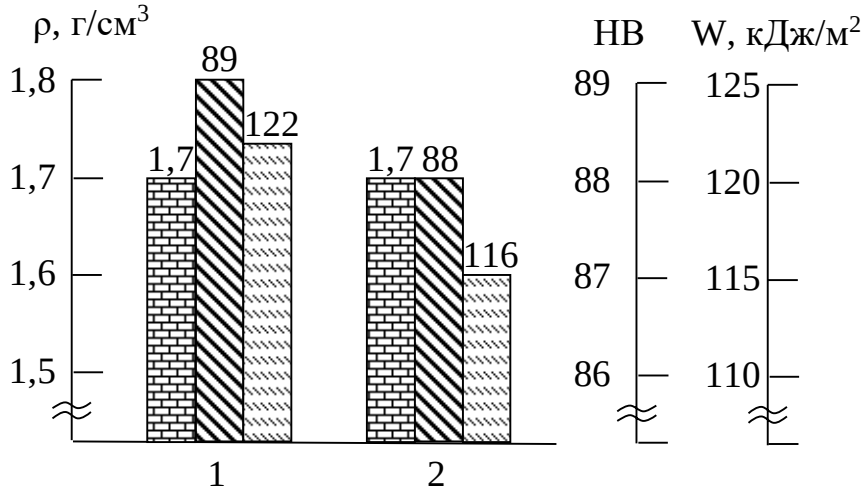


Рис. 4.5. Значення густини (ρ), твердості (НВ) і ударної в’язкості (W) КМ на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці та варіанту укладання тканин (у шарах):

1-й варіант: базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2);

2-й варіант: вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2);

- густина;

- твердість;

- ударна в’язкість.

Результати випробувань, наведені на рис. 4.6, доводять, що модуль пружності є більшим за абсолютною величиною для 1-го варіанту – 34 ГПа проти 32 ГПа (у 2-му варіанті), що підтверджує високу жорсткість КМ, сформованими за даною схемою. Показники руйнівних напружень при згині показують значну перевагу застосування 1-го варіанту: 678 МПа проти 654 МПа (міцність збільшується на 3,7%). Руйнівні напруження при розтягу також вищі для 1-го варіанту формування: 448 МПа проти 438 МПа, що є свідченням покращення характеристик міцності у комплексі.

На наш погляд покращення властивостей за рахунок послідовного укладання тканин зумовлений синергетичним ефектом при створенні гібридних

КМ з різними типами тканин, що дозволяє компенсувати недоліки одних матеріалів перевагами інших.

При 1-му варіанті зовнішній шар з базальтової тканини забезпечує високу стійкість до впливу зовнішніх сил та ударних навантажень, а внутрішній шар з вуглецевої тканини – достатню міцність на згин і розтяг. У комплексі це забезпечує збільшення когезійної міцності композиту в цілому.

При 2-му варіанті зовнішній шар з вуглецевої тканини забезпечує підвищену жорсткість, а внутрішній шар з базальтової тканини – достатню ударну в’язкість, проте така схема формування виявилась менш ефективною.

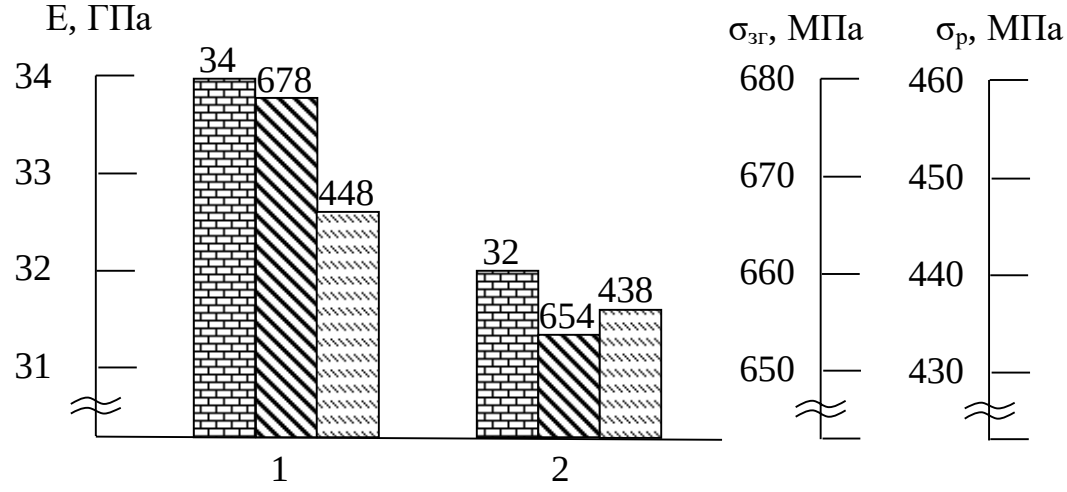


Рис. 4.6. Значення модуля пружності (E), руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$) і руйнівних напружень при розтягу ($\sigma_р$) КМ на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці та варіанту укладання тканин (у шарах):

1-й варіант: базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2);

2-й варіант: вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2);

- модуль пружності;

- руйнівні напруження при згині;

- руйнівні напруження при розтягу.

Різниця в ударній в’язкості (5,2% на користь 1-го варіанту) зумовлена тим, що базальтові волокна краще поглинають енергію удару, і їх розміщення у зовнішньому шарі є більш раціональним. Вища міцність при згині КМ, сформованим за 1-м варіантом, пов’язана з оптимальним розподілом напружень у об’ємі матеріалу, де міцніші на згин базальтові шари знаходяться у області виникнення максимальних напружень. Підвищення показника модуля пружності на 6,3% у 1-му варіанті свідчить про кращу взаємодію між шарами різних тканин у даній схемі формування.

Отримані результати підтверджують важливість оптимального проєктування послідовності укладання шарів у багатошарових композитах для досягнення їх максимальних експлуатаційних характеристик. Отже, 1-й варіант укладання тканин (базальтова-вуглецева-базальтова) є більш ефективним для створення високоміцних КМ з поліпшеними механічними властивостями.

Вище було зазначено, що для покращення когезійних властивостей КМ у епоксидний зв’язувач необхідно уводити нанотрубки або мікродисперсні частки оксиду хрому. При цьому визначено оптимальний вміст даних добавок у матриці: 0,05 та 15 мас.% відповідно. Тому надалі досліджували механічні властивості армованих за 1-м варіантом КМ на основі пластифікованої і наповненої за оптимального вмісту добавок епоксидної композиції.

У загальному виявлено значне покращення властивостей армованих за 1-м варіантом композитів при модифікації епоксидного зв’язувача нанотрубками та оксидом хрому порівняно з базовою пластифікованою матрицею (КМ 1) (рис. 4.7, рис. 4.8). Підтвердженням цього є те, що густина армованих КМ зростає від 1,7 г/см³ (КМ 1) до 1,9 г/см³ (КМ 2) та 1,8 г/см³ (КМ 3), що пов’язано з додатковим уведенням наповнювачів у зв’язувач (рис. 4.7). Також встановлено підвищення показників твердості від 89 (КМ 1) до 93 одиниць у обох модифікованих композитів (КМ 2 та КМ 3).

Особливо відзначимо суттєве підвищення показників ударної в’язкості: від 122 кДж/м² (КМ 1) до 184 кДж/м² (КМ 2) та 156 кДж/м² (КМ 3), що відповідаю зростанню на 50,8% та 27,9% відповідно.

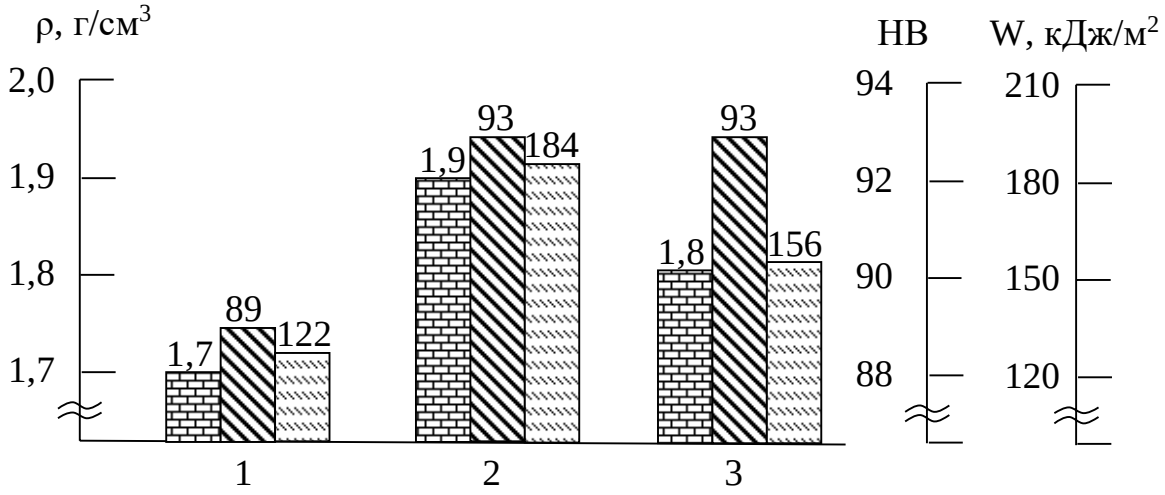


Рис. 4.7. Значення густини (ρ), твердості (НВ) і ударної в’язкості (W) КМ, сформованих за 1-м варіантом укладання тканин (рис. 4.6):

1 – КМ 1 на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці;

2 – КМ 2 на основі пластифікованої матриці і нанотрубок (0,05 мас. %);

3 – КМ 3 на основі пластифікованої матриці і оксиду хрому (15 мас. %).

- густина;

- твердість;

- ударна в’язкість.

Додатково виявлено підвищення показників когезійної міцності матеріалів на основі наповнених дисперсними частками армованих композитів. Зокрема, при застосуванні дисперсних порошків модуль пружності збільшується від 34 ГПа (КМ 1) до 46 ГПа (КМ 2) та 42 ГПа (КМ 3), що свідчить про підвищення жорсткості на 35,3% та 23,5% відповідно (рис. 4.8). Руйнівні напруження при згині збільшуються від 678 МПа (КМ 1) до 842 МПа (КМ 2) та 736 МПа (КМ 3), тобто на 24,2% та 8,5% відповідно. Значення руйнівних напружень при розтягу збільшуються від 448 МПа (КМ 1) до 507 МПа (КМ 2) та 492 МПа (КМ 3), тобто на 13,2% та 9,8% відповідно.

Поліпшення механічних властивостей композитів при введенні нанотрубок полягає в їх здатності створювати міцну тривимірну арматурну

сітку всередині полімерної матриці, що значно підвищує міцність і жорсткість. У такому випадку нанотрубки ефективно перешкоджають розповсюдженню мікротріщин, виступаючи як «мости» між шарами армованого композиту, що особливо позитивно впливає на ударну в’язкість матеріалу. Позитивний вплив оксиду хрому як наповнювача полягає у підвищенні твердості полімерного матеріалу внаслідок його кращої адгезії до шарів тканин.

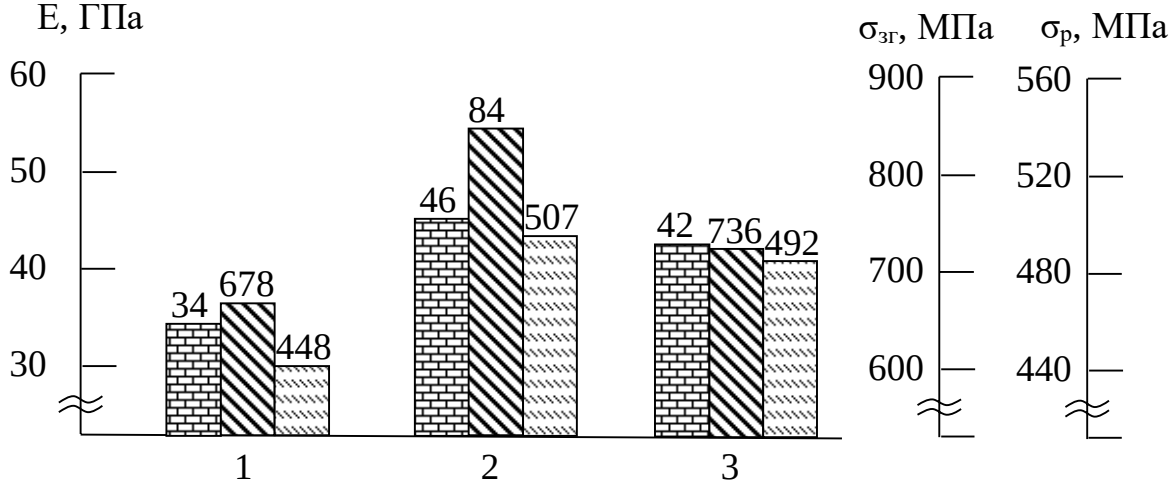


Рис. 4.8. Значення модуля пружності (Е), руйнівних напружень при згині ($\sigma_{зг}$) і руйнівних напружень при розтягу ($\sigma_р$) КМ, сформованих за 1-м варіантом укладання тканин (рис. 4.6):

1 – КМ 1 на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці;

2 – КМ 2 на основі пластифікованої матриці і нанотрубок (0,05 мас. %);

3 – КМ 3 на основі пластифікованої матриці і оксиду хрому (15 мас. %).

- модуль пружності;

- руйнівні напруження при згині;

- руйнівні напруження при розтягу.

Відзначимо вищу ефективність впливу нанотрубок на механічні властивості армованих композитів порівняно з оксидом хрому. На наш погляд це зумовлено їх великим співвідношенням довжини до діаметра та високими показниками міцності, що дозволяє створювати при полімеризації більш міцну

структуру матриці, яка виконує функцію клеючого матеріалу. Оптимальне співвідношення усіх досліджуваних властивостей доводить перевагу використання нанотрубок для модифікації матриці при формуванні гібридних композитів, призначених для експлуатації в критичних умовах. Отже, введення нанотрубок в пластифіковану епоксидну матрицю є ефективним методом суттєвого підвищення механічних характеристик композитних матеріалів для водного транспорту.

Загальновідомо [5, 17, 41], що товщина захисних покриттів впливає на їх властивості, в тому числі й механічні. Враховуючи це, у роботі досліджено механічні властивості гібридних КМ залежно від кількості шарів тканин. Зазначимо, що випробовували властивості КМ з кількістю шарів різних типів тканин: від 6-ти до 12-ти. Дослідження варіантів формування КМ (а, б, в, г) з різною кількістю шарів (6, 8, 10, 12) виявило чітку залежність їх фізико-механічних властивостей від товщини (рис. 4.9, рис. 4.10). Зокрема, густина матеріалів становить 1,9 г/см³ (варіанти а і б, 6-8 шарів) та 1,8 г/см³ (варіанти в, г, 10-12 шарів), що свідчить про оптимальне ущільнення структури КМ, сформованих за схемою а, б (рис. 4.9). Максимальне значення твердості (94) спостерігали для КМ з 8-ма шарами (варіант б), а при подальшому збільшенні товщини композиту показники знижуються до 92-93 одиниць, що вказує на високий опір деформуванню у середньому діапазоні вибраних товщин. Ударна в’язкість досягає максимуму (188 кДж/м^2) при формуванні 8-ми шарового КМ (варіант б), що на 2,2% є більшим за показник 6-шарового зразка (184 кДж/м^2) та на 5,7…8,5% вище за показники для зразків з 10-12 шарами.

Аналіз динаміки модуля пружності (рис. 4.10) від кількості шарів дозволив встановити максимум (48 ГПа) для КМ з 8-ма шарами. Надалі спостерігали зниження даного показника до 42…44 ГПа для КМ, які містять 10-12 шарів, що підтверджує втрату жорсткості при надмірному збільшенні товщини гібридного композиту.

Руйнівні напруження при згині монотонно зменшуються від 842 МПа (6-ти шаровий зразок) до 828 МПа (КМ, який містить 12 шарів), що свідчить про

зменшення міцності на 1,7% при додаванні кожних 2-х додаткових шарів. Руйнівні напруження при розтягу також мають максимум (515 МПа) при формуванні 8-ми шарових КМ. Надалі показники зменшуються до 493…500 МПа при формуванні КМ з 10-12 шарами, що підтверджує оптимальність середнього діапазону товщин.

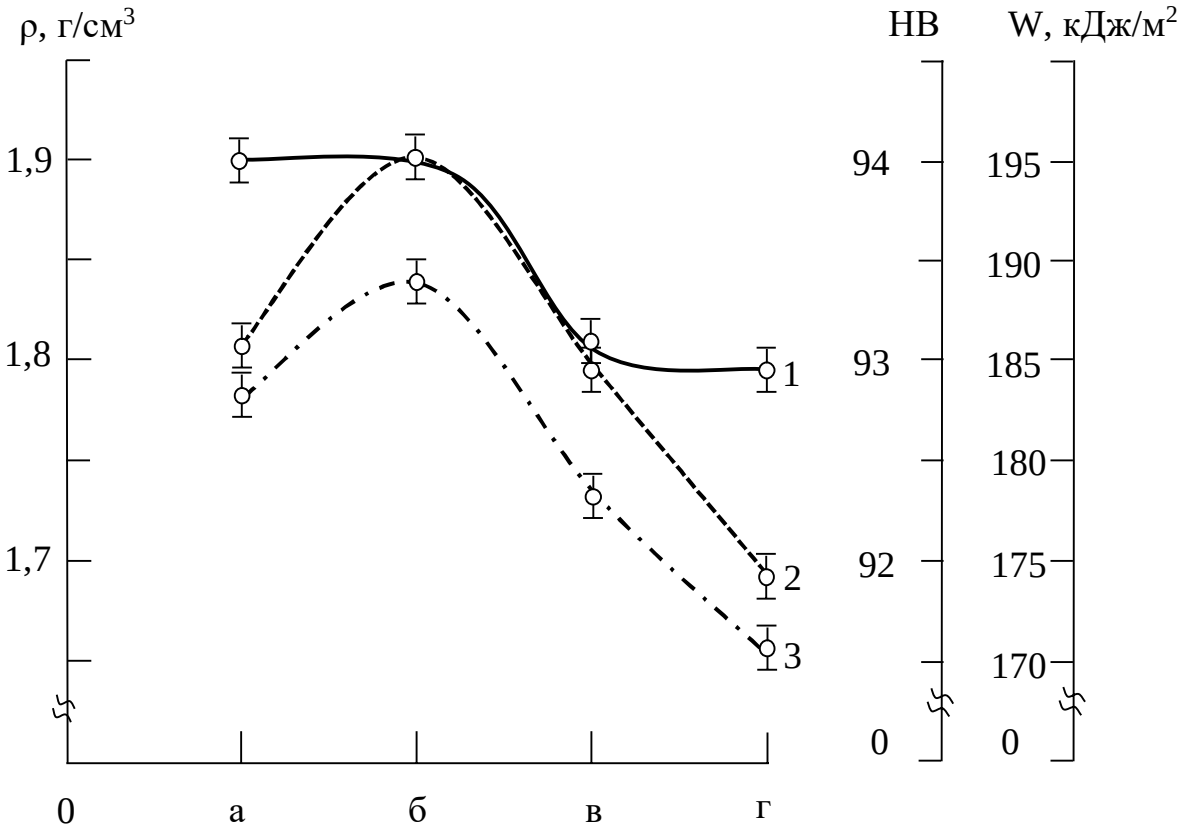


Рис. 4.9. Залежність густини (1), твердості (2) і ударної в’язкості (3) КМ, сформованих на основі пластифікованої епоксиматриці та нанотрубок, від кількості шарів тканин, які сформовані за варіантами укладання:

а) 6 шарів: базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2);

б) 8 шарів: базальтова тканина (3) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (3);

в) 10 шарів: базальтова тканина (3) + вуглецева тканина (4) + базальтова тканина (3);

г) 12 шарів: базальтова тканина (4) + вуглецева тканина (4) + базальтова тканина (4).

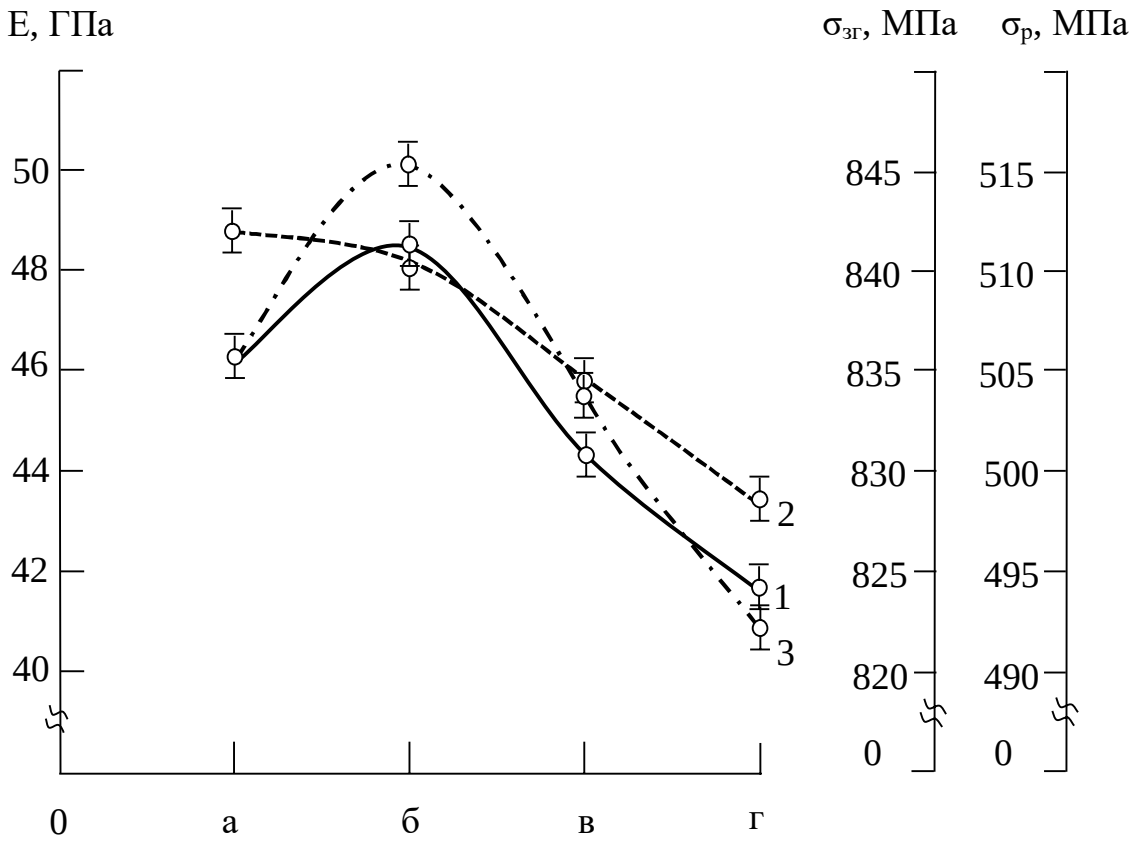


Рис. 4.10. Залежність модуля пружності (1), руйнівних напружень при згині (2) і руйнівних напружень при розтягу (3) КМ, сформованих на основі пластифікованої епоксиматриці та нанотрубок, від кількості шарів тканин, які сформовані за варіантами укладання:

а) 6 шарів: базальтова тканина (2) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (2);

б) 8 шарів: базальтова тканина (3) + вуглецева тканина (2) + базальтова тканина (3);

в) 10 шарів: базальтова тканина (3) + вуглецева тканина (4) + базальтова тканина (3);

г) 12 шарів: базальтова тканина (4) + вуглецева тканина (4) + базальтова тканина (4).

Покращення властивостей гібридних КМ, як містять 6-8 шарів, зумовлено досягненням оптимального співвідношення між армуючим ефектом тканин та здатністю матриці до рівномірного розподілу навантажень. За збільшення

товщини понад 8 шарів можливе накопичення дефектів між шарами, що збільшує ймовірність їх відшарування. Відповідно, це спричиняє погіршення механічних властивостей розроблених матеріалів.

Можна констатувати, що варіант з 8-ма шарами показує найкращу збалансованість властивостей завдяки достатній кількості армуючих тканин при збереженні підвищеної міжшарової адгезійної взаємодії. У свою чергу це визначає когезійні властивості КМ в цілому.

Порівняння варіантів а (6 шарів) та б (8 шарів) показує перевагу останнього за абсолютним значенням більшості показників, особливо за показниками ударної в'язкості та модуля пружності. Подальше збільшення кількості шарів (варіанти в, г) призводить до зниження ефективності армування через утворення дефектів структури та зростання ймовірності відшарування.

Отже, аналіз залежності «властивість-товщина» дозволив виявити чіткий оптимум у діапазоні 6-8 шарів, де спостерігали найкраще поєднання показників когезійної міцності та деформаційних характеристик. Для практичного застосування рекомендується діапазон 6-8 шарів як технологічно оптимальний, що забезпечує високі фізико-механічні властивості без істотного ускладнення процесу виробництва.

4.2. Дослідження повзучості і гідроабразивної стійкості гібридних композитів

Актуальність дослідження повзучості, особливу у морській воді, та гідроабразивної зносостійкості гібридних епоксидних композитів зумовлена їх широким застосуванням в транспортній галузі у вигляді виробів чи покриттів, що працюють в умовах тривалих механічних навантажень та гідроабразивного впливу. Особливу важливим даний напрям випробувань є для морського та річкового транспорту, де композитні матеріали (КМ) експлуатуються за умов динамічних навантажень та впливу агресивних середовищ.

Незважаючи на значний прогрес у напрямку розроблення композитних матеріалів (КМ) з різними функціональними характеристиками, питання

прогнозування їх довговічності при дії комплексу зовнішніх факторів залишається недостатньо вивченим. Тому важливим на сьогодні є дослідження впливу способів армування та модифікації матриці на деформаційні характеристики та зносостійкість гібридних епоксидних композитів. У цьому контексті важливим є встановлення взаємозв'язку між структурою композитів, що містять комбінації скляних, вуглецевих і базальтових тканин, та їх експлуатаційними характеристиками.

Враховуючи результати випробувань, які наведено у п. 4.1, зроблено висновок щодо подальшого застосування лише гібридних композитів, армованих базальтовою та вуглецевою тканинами. Визначено схему їх укладання. Крім того, доведено, що склеювати композити слід пластифікованою епоксидною смолою, наповненою дисперсними нано- і мікродобавками. Важливим на даному етапі було дослідити вплив модифікуючих добавок при наперед заданій і попередньо встановленій (п. 4.1) схемі укладання тканин на характеристики повзучості і стійкості до дії гідроабразиву гібридних КМ.

Досліджували повзучість у морській воді 6-ти шарових гібридних КМ, сформованих укладанням тканин за схемою: базальтова тканина (2 шари) + вуглецева тканина (2 шари) + базальтова тканина (2 шари). У вигляді клею застосовано наступні композиції:

1 – КМ 1 на основі пластифікованої аліфатичною смолою ДЕГ-1 епоксидної матриці;

2 – КМ 2 на основі пластифікованої матриці і нанотрубок (0,05 мас. %);

3 – КМ 3 на основі пластифікованої матриці і оксиду хрому (15 мас. %).

Повзучість оцінювали за двома критеріями: швидкість повзучості (V_n) і коефіцієнт релаксації (K_p) (п. 2.5).

Результати дослідження повзучості гібридних композитів у морській воді дозволив виявити суттєві відмінності у поведінці матеріалів з різним складом матриці (рис. 4.11). Найнижчу швидкість повзучості впродовж 15 год експозиції ($3{,}2\times10^{-4}$ %/год) відзначено для композиту, склеєного композицією

КМ 2 з добавкою нанотрубок, що майже вдвічі нижче за показник базової композиції КМ 1 ($6{,}2\times10^{-4}$ %/год) (табл. 4.1). Матеріал на основі тканин і композиції КМ 3 (з порошком оксиду хрому) показав дещо вищу швидкість повзучості – $4{,}5\times10^{-4}$ %/год, що на 28% менше за базовий композит.

Крім того, встановлено, що на початковій стадії навантаження (впродовж 15 год) для усіх матеріалів характерна значна швидкість повзучості, що пов’язано з перебудовою структури КМ та їх адаптацією до навантаження. Після 15 год експозиції спостерігали стабілізацію процесу повзучості. Це особливо виражено для зразка КМ 2, що свідчить про його стійкість до тривалих навантажень.

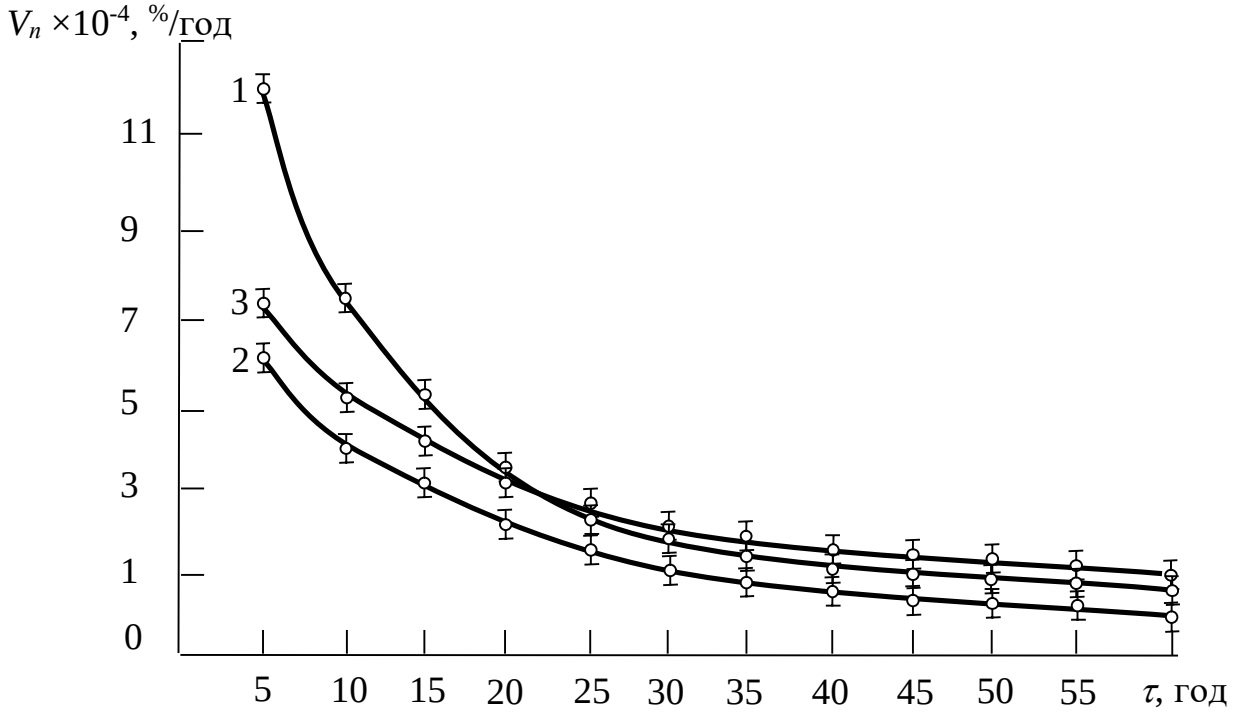


Рис. 4.11. Залежність швидкості повзучості гібридних КМ у морській воді від тривалості впливу статичного навантаження (F = 2 Н): 1 – КМ 1; 2 – КМ 2; 3 – КМ 3.

Передбачали, що покращення властивостей КМ 2 полягає в утворенні нанотрубками міцної тривимірної сітки у полімерній матриці після зшивання, яка ефективно перешкоджає деформаціям зсуву між шарами тканин у гібридному композиті. Цьому також сприяє поліпшення реологічних

властивостей КМ 2 за рахунок пластифікації, що дозволяє нанотрубкам створювати ефективну бар'єрну сітку, яка обмежує рухливість макромолекул полімеру. Таким чином ефект синергії між гібридним армуванням та наномодифікацією матриці дозволяє КМ 2 забезпечити найкращу стійкість до повзучості в агресивному середовищі морської води.

Таблиця 4.1

Характеристики повзучості КМ у морській воді

№	Швидкість повзучості, $V_n \times 10^{-4}$, %/год (τ = 15 год)	Коефіцієнт релаксації після повзучості, K_p, % (τ = 60 хв)
КМ 1	6,2	53
КМ 2	3,2	74
КМ 3	4,5	68

Навпаки, підвищені (порівняно з КМ 2) показники швидкості повзучості КМ 3 можна пояснити існуванням концентраторів напружень у гетерогенних системах, що сприяє пришвидшенню деформації матеріалу. Порівняльний аналіз показує, що наномодифікація є найбільш ефективним методом підвищення стійкості до повзучості порівняно з мікромодифікацією епоксидного зв'язувача частками оксиду хрому.

Додатково гібридна структура армування (базальт-вуглець-базальт) сприяє рівномірному розподілу напружень, що особливо ефективно реалізується в комбінації з наномодифікованою матрицею. Стабілізація швидкості повзучості КМ 2 після 20 год експозиції свідчить про формування стійкої структури, здатної протидіяти тривалим навантаженням. Отримані результати підтверджують перспективність використання нанотрубок для створення композитів з підвищеною стійкістю до повзучості в умовах впливу морської води.

Надалі аналізували значення коефіцієнта релаксації КМ, який характеризує рівень здатність матеріалу відновлюватись після зняття

навантажень. Тобто, він є характеристикою пружно-пластичних деформацій композиту під навантаженням.

Результати дослідження коефіцієнта релаксації (K_p) свідчать про суттєві відмінності між деформаційними властивостями КМ: для КМ 2 відзначено найвищий показник (74%), тоді як КМ 1 – 53%, а КМ 3 – 68% (рис. 4.12). Найвища здатність до релаксації напружень у КМ 2 зумовлена не лише наявністю пластифікатора в системі у вигляді аліфатичної смоли, але й формуванням еластичної мережі нанотрубок, яка ефективно перерозподіляє міжмолекулярні навантаження.

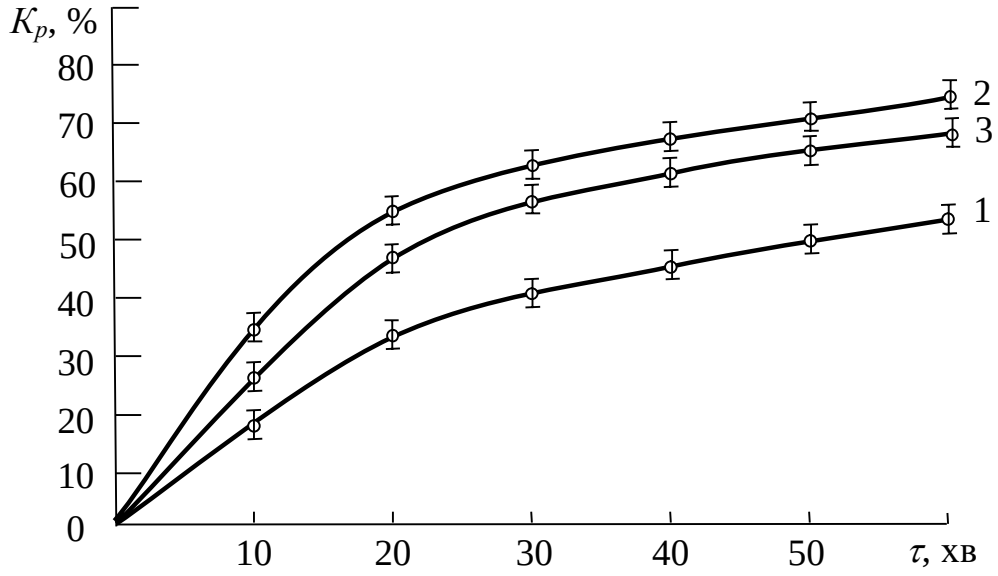


Рис. 4.12. Залежність коефіцієнта релаксації після зняття навантаження з гібридних композитів на основі базальтової і вуглецевої тканин та клейових композицій: 1 – КМ 1; 2 – КМ 2; 3 – КМ 3.

Встановлено (рис. 4.12), що впродовж перших 10-ти хв після зняття навантаження спостерігається інтенсивне зростання K_p для усіх матеріалів: КМ 2 – 45%, КМ 3 – 40%, КМ 1 – 25%. Слід зазначити, що механізм релаксації напружень у КМ 2 полягає в комбінації двох факторів: здатності нанотрубок до пружної деформації та їх впливу на рухливість сегментів і бокових груп полімерних ланцюгів. Після релаксації КМ 2 впродовж 30 хв K_p стабілізується

на рівні 70…74%, тоді як КМ 1 K_p продовжує повільно зростати до 50%, що свідчить про триваліший процес відновлення. Поліпшення релаксаційних властивостей КМ 2 на 40% порівняно з базовим КМ 1 обумовлено здатністю нанотрубок створювати додаткові хімічні й фізичні зв'язки в полімерній матриці при її зшиванні. При цьому гібридне армування базальт-вуглець-базальт сприяє ефективній релаксації за рахунок оптимального співвідношення жорсткості та еластичності у різних шарах композиту.

Матеріал КМ 3 демонструє проміжні результати (K_p = 68% впродовж 60 хв експозиції), що пов'язано зі значною жорсткістю системи і частковим блокуванням руху макромолекул частками оксиду хрому. Динаміка релаксації для КМ 3 має нерівномірний характер – на початку спостерігали значну швидкість відновлення з подальшим уповільненням, що пояснюється наявністю як пружних, так і пластичних деформацій у матеріалі. Останні свідчать про руйнування хімічних зв'язків у структурі полімеру, що спричиняє появу залишкових кінцевих абсолютних деформацій.

Отже, доведено, що нанотрубки в КМ 2 формують однорідну мережу, яка запобігає утворенню місцевих концентраторів напружень після зняття навантаження. Доведено (рис. 4.12, табл 4.1), що через 60 хв експозиції у КМ 2 майже повністю відновлюється початкова форму (K_p = 74%), тоді як КМ 1 лише частково (K_p = 53%), що підтверджує ефективність наномодифікації. Отримані результати доводять, що введення нанотрубок (0,05%) є оптимальним для створення композитів з високою здатністю до релаксації напружень у морському середовищі.

Надалі розроблені матеріали випробовували на стійкість до гідроабразивного впливу. Результати дослідження коефіцієнта інтенсивності зношування (K_{iz}) дозволили встановити відмінність між показниками гідроабразивної зносостійкості композитів: для КМ 2 виявлено найнижчий показник 0,69, тоді як для КМ 1 – 0,88, а для КМ 3 – 0,76. Найвищу зносостійкість КМ 2 пояснюють підвищеною когезійною міцністю, у тому числі й поверхневого шару КМ 2. Це зумовлено здатністю нанотрубок

формувати міцну захисну мережу полімеру, що активно взаємодіє з волокнами базальтової тканини і ефективно протистоїть гідроабразивному впливу. Порівняно з базовим КМ 1, зносостійкість КМ 2 вища на 22%, що демонструє ефективність наномодифікації для підвищення довговічності матеріалу.

Для КМ 3 зафіксовано проміжне значення коефіцієнта інтенсивності зношування (0,76), що на 14% вище за аналогічний показник для базового композиту. Водночас він на 10% є меншим за показник для наномодифікованого композиту.

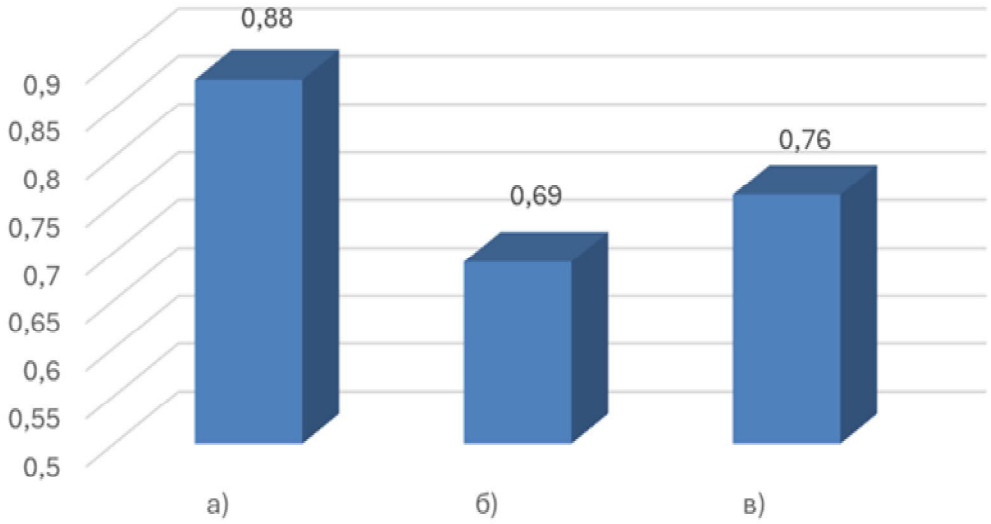


Рис. 4.13. Значення коефіцієнта інтенсивності зношування (K_{iz}) гібридних КМ при дії гідроабразиву, сформованих за варіантом укладання тканин – базальт + вуглець + базальт: а) КМ 1; б) КМ 2; в) КМ 3.

У цілому зазначимо, що гібридне армування тканинами за схемою «базальт-вуглець-базальт» забезпечує оптимальну структуру композиту для протидії гідроабразивному зношуванню: зовнішні базальтові шари мають високу твердість, а внутрішній вуглецевий шар – пружність. При гідроабразивному впливі нанотрубки в полімері КМ 2 формують щільну поверхневу плівку, що зменшує прямий контакт абразивних часток з матрицею. Таким чином ефект синергії між гібридним армуванням і наномодифікацією дозволяє сформувати композит (КМ 2) з мінімальним коефіцієнтом зношування серед досліджуваних матеріалів. Поліпшення характеристик КМ 3 на 14%

порівняно з КМ 1 доводить ефективність мікромодифікації, однак цей метод поступається наномодифікації.

Рівномірний розподіл нанотрубок в об’ємі матриці запобігає утворенню кратерів інтенсивного зношування, характерних для поверхні зразків КМ 1 і КМ 3. При цьому стійкість до гідроабразивного зношування КМ 2 забезпечується комбінацією трьох факторів: міцності нанотрубок, їх здатності до диспергування та адгезійною взаємодією з макромолекулами епоксидного олігомера і пластифікатора. Отримані результати підтверджують, що наномодифікація є найефективнішим методом підвищення зносостійкості гібридних композитів при їх експлуатації в умовах гідроабразивного впливу.

4.3. Склад і технологія формування антикавітаційного зносостійкого епоксидного композиту

Перспективність використання у водному транспорті гібридних композитів, які поєднують пластифіковану епоксиматрицю, нано- і мікродисперсні наповнювачі та армуючі тканини не викликає сумнівів. Очевидно, що лише такий підхід у поєднанні даних інгредієнтів забезпечує синергетичний ефект у покращенні властивостей матеріалів у комплексі.

За результатами дослідження розроблено новий антикавітаційний зносостійкий епоксидний композит (АЗЕК) і захисне покриття на його основі. Його застосування дозволяє вирішити проблему ерозійно-кавітаційного руйнування суднових деталей (гребних гвинтів, лопатей турбін тощо), що суттєво збільшує термін експлуатації обладнання і забезпечує ресурсозбереження водного транспорту. Важливим у роботі також є розроблення нової технології формування гібридних композитів для відновлення деталей і механізмів засобів транспорту, яка включає вакуумне інфузійне просочення та використання пластифікатора, нано- й мікродобавок з метою забезпечення когезійної міцності антикавітаційного покриття для металевих конструкцій.

Антикавітаційний зносостійкий епоксидний композит (АЗЕК).

Основне призначення – підвищення показників ерозійно-кавітаційної стійкості суднових деталей (гребних гвинтів, лопатей турбін тощо) за рахунок використання армованих полімерних композитів на основі пластифікованої і наномодифікованої епоксидної матриці, що суттєво збільшує термін експлуатації обладнання і забезпечує ресурсозбереження водного транспорту.

АЗЕК – це гібридний 6…8 шаровий армований композит (чи покриття на його основі), який формують укладанням базальтових і вуглецевих тканин, просочених пластифікованою аліфатичною смолою і модифікованою нанотрубками епоксидною композицією. Схему розробленого антикавітаційного і зносостійкого захисного покриття наведено на рис. 4.14. Покриття наносять на металеву основу. На початковому етапі методом пульверизації формують адгезійний шар, який містить пластифікований епоксидний зв'язувач і мікродисперсні частки оксиду хрому зеленого. Основне його призначення – заповнення простору дефектів (тріщин, раковин, кратерів) на поверхні основи, які виникають в процесі ерозійно-кавітаційного руйнування деталей водного транспорту. Крім того, адгезійний шар наносять товщиною 50 ± 5 мкм по усій поверхні виробу, що забезпечує підвищення міцності адгезійних з'єднань покриття з металевою основою. Це є однією з основних умов збільшення довговічності захисного покриття при його експлуатації за критичних динамічних навантажень.

На наступному етапі формують функціональний шар, основне призначення якого – підвищення механічних, антикавітаційних, ерозійно-корозійних властивостей та гідроабразивної зносостійкості виробів. Функціональний шар містить 6…8 шарів тканин (за потреби кількість шарів можна збільшити, виходячи з умов експлуатації виробу), які укладають у строго визначеній послідовності за схемою «базальт-вуглець-базальт». Товщина функціонального шару становить 1,6…2,0 мм. Розроблений композит і покриття на його основі характеризується підвищеними показниками експлуатаційних характеристик, а термін його експлуатації становить 5…7 років.

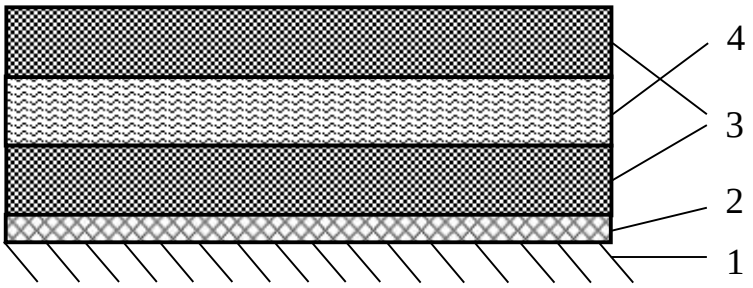


Рис. 4.14. Схема розробленого композиту (АЗЕК) і покриття на його основі:

1 – металева основа;

2 – адгезійний шар;

3 – просочена пластифікованою наномодифікованою епоксидною композицією базальтова тканина;

4 – просочена пластифікованою наномодифікованою епоксидною композицією вуглецева тканина.

Епоксидний композит (АЗЕК) містить такі інгредієнти:

Адгезійний шар складається з інгредієнтів, мас.%:

- епоксидний діановий олігомер DER 331 100
- пластифікатор – аліфатична смола ДЕГ-1 11…13
- твердник – поліетиленполіамін 11…13
- наповнювач – оксид хрому зелений (d = 20 мкм) 10…15

Функціональний шар складається з інгредієнтів, мас.%:

- епоксидний діановий олігомер DER 331 100
- пластифікатор – аліфатична смола ДЕГ-1 11…13
- твердник – поліетиленполіамін 11…13
- наповнювач – нанотрубки MWCNT (d = 10…30 нм) 0,04…0,06

- просочені епоксидною композицією (склад композиції наведено у вигляді функціонального шару) тканини, які укладали у такій послідовності: базальтова (1, 2, 5, 6-й шар) і вуглецева (3, 4-й шар).

Технологічну схему формування і полімеризації покриття показано на рис. 4.15. На початковому етапі готують поверхню металевої основи. Для цього просушують основу, обезжирюють і механічно очищують, використовуючи метод піско- або дробоструминного оброблення. Далі проводять дозування компонентів для наступного приготування композицій.

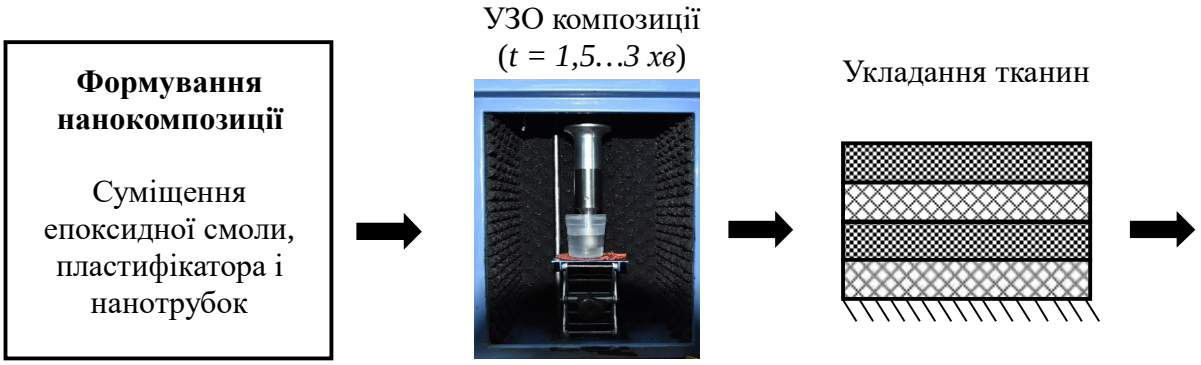
На першому етапі формують композицію для адгезійного шару шляхом суміщення епоксидної смоли, пластифікатора (аліфатична смола) і оксиду хрому. Після перемішування компаунду (5…7 хв) уводять твердник ПЕПА, і наносять покриття на основу методом пневматичного розпилення. Надалі термообробляють адгезійний шар за температури 80 °С впродовж 60-ти хв.

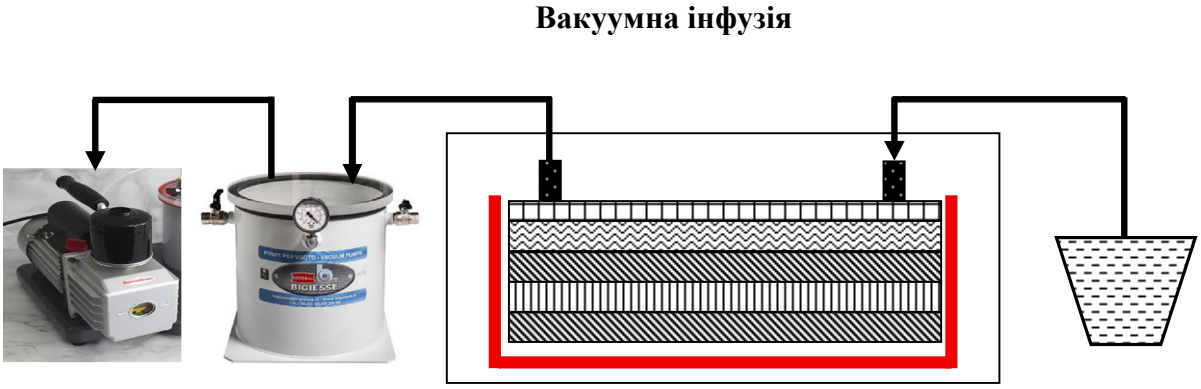
На другому етапі формують нанокомпозицію для функціонального шару шляхом суміщення епоксидної смоли, пластифікатора і нанотрубок. Обов’язковим етапом формування є ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж 1,5…3 хв (п. 2.3). Це забезпечує рівномірний розподіл і краще змочування нанопорошку у об’ємі компаунду.

На третьому етапі укладають тканини за схемою: базальтова тканина (2 шари) + вуглецева тканина (2 шари) + базальтова тканина (2 шари). Це у випадку формування 6-ти шарового покриття. Виходячи з умов експлуатації виробу можна укладати 8 та більше шарів (рекомендовано для впровадження – 6…8 шарів). На завершальному етапі проводять вакуумну інфузію і полімеризацію покриття за технологією, описаною у п.п. 2.7, 2.2 та на рис. 4.15.

У табл. 4.2 наведено експериментальні результати дослідження механічних властивостей, ударної в’язкості, швидкості повзучості у морській воді та коефіцієнта інтенсивності зношування при дії гідроабразиву розробленого епоксидного композиту. Додатково для порівняння наведено аналогічні показники властивостей композитів, які на сьогодні застосовують для відновлення гребних гвинтів сучасних суден. Аналіз комплексу усіх характеристик (табл. 4.2) свідчить про доцільність і необхідність застосування розробленого композиту у вигляді антикавітаційного покриття для захисту засобів водного транспорту.







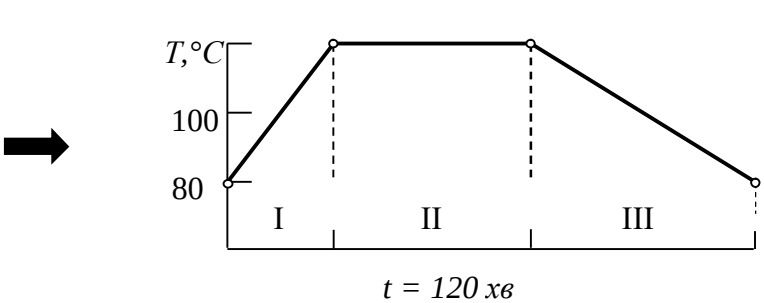


Рис. 4.15. Технологічна схема формування і полімеризації покриття

Таблиця 4.2

Порівняльні показники властивостей розробленого композиту і поширених світових аналогів

Властивість	АЗЕК	ЕК [125]	ЕП [127]
Модуль пружності, ГПа	46	33	36
Руйнівні напруження при згині, МПа	842	758	743
Руйнівні напруження при розтягу, МПа	507	452	468
Ударна в’язкість, кДж/м^2	184	112	128
Швидкість повзучості, $V_n \times 10^{-4}$, %/год (τ = 15 год)	3,2	4,6	4,4
Коефіцієнт інтенсивності зношування при дії гідроабразиву (стосовно сталі Ст45)	0,69	0,82	0,84

Примітка. АЗЕК – розроблений епоксидний композит;

ЕК [125] – епоксидний композит «Cavitec» (Італія);

ЕП [127] – епоксидний пластик «HybridProp» (Норвегія).

Розроблене антикавітаційне зносостійке епоксидне композитне покриття на основі пластифікованого аліфатичною смолою епоксидного зв’язувача, наповненого нано- і мікродобавками та армованого базальтовою й вуглецевою тканинами, а також технологію його формування (включно з температурно-часовими режимами) впроваджено на судні R/V «MED SURVEYOR» (додат. А). Впровадження захисного покриття дозволило:

- підвищити ударну в’язкість покриттів у 4,6…4,8 разів;
- підвищити зносостійкість покриттів у 1,5...1,7 разів.

Також матеріали впроваджено у навчальному процесі при викладанні освітніх компонент для аспірантів спеціальності 132 «Матеріалознавство» у Херсонській державній морській академії (додат. А).

4.4. Висновки

4.4.1. Встановлено, що застосування армуючих тканин у гібридних епоксикомпозитах суттєво підвищує їх механічні характеристики. Зокрема, використання базальтової тканини забезпечило збільшення показників руйнівних напружень матеріалів при згині від 514 МПа (композит зі скляною тканиною) до 538 МПа, а ударної в'язкості – від 94 до 96 кДж/м². Покращення механічних характеристик КМ, армованих тканинами різного типу, особливо базальтовими, пояснюють їх високою міцністю на розрив і підвищеною адгезією до епоксидної матриці. Підвищена міцність адгезійного зчеплення зумовлена наявністю активних груп на поверхні базальтових волокон, що забезпечує активацію міжфазової взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру при зшиванні композитів.

4.4.2. Встановлено, що пластифікація епоксидної смоли ЕД-20 (100 мас.%) аліфатичною смолою ДЕГ-1 (12 мас.%) дозволяє суттєво покращити механічні властивості армованих композитів. У результаті пластифікації зв'язувача модуль пружності збільшується для КМ з вуглецевою тканиною – від 24 до 28 ГПа, а для КМ з базальтовою тканиною – від 25 до 31 ГПа, що свідчить про підвищення жорсткості матеріалів на 16…24%. Також збільшились показники руйнівних напружень при згині: від 526 до 578 МПа (для КМ з вуглецевою тканиною) та від 538 до 592 МПа (для КМ з базальтовою тканиною). Аналогічно руйнівні напруження при розтягу також показали позитивну динаміку: для КМ з вуглецевою тканиною – від 402 до 418 МПа, для КМ з базальтовою тканиною – від 413 до 427 МПа, що підтверджує комплексне підвищення когезійної міцності композитів.

Доведено механізм синергетичного ефекту, який полягає в тому, що пластифікована матриця краще деформується, перерозподіляючи навантаження між сусідніми шарами тканин, які при цьому забезпечують необхідну жорсткість і міцність композиту. Порівняння властивостей композитів з двома типами тканин показує, що КМ з базальтовою тканиною відзначається більш значним покращенням властивостей при застосуванні пластифікованого зв'язувача, особливо за такими критеріями як ударна в'язкість та модуль

пружності. Водночас КМ з вуглецевою тканиною, незважаючи на дещо менші абсолютні показники досліджуваних механічних властивостей, також має значний потенціал для подальшого використання.

4.4.3. Доведено, що послідовне укладання різних типів тканин створює синергетичний ефект у покращенні властивостей при формуванні гібридних композитів. Гібридна структура (базальт-вуглець-базальт) забезпечує підвищення руйнівних напружень при згині до 678 МПа та модуля пружності до 34 ГПа. Це зумовлено оптимальним розподілом напружень за товщиною матеріалу, коли зовнішні базальтові шари ефективно сприймають навантаження при згині, а внутрішній вуглецевий шар забезпечує високу міцність на розтяг.

4.4.4. Виявлено, що введення нанотрубок (0,05 мас.%) у пластифіковану матрицю забезпечує суттєве покращення властивостей. Порівняно з гібридним КМ на основі пластифікованого зв’язувача уведення нанодобавки забезпечує збільшення модуля пружності від 34 до 46 ГПа (на 35,3%), а ударної в’язкості – від 122 до 184 кДж/м² (на 50,8%). Механізм покращення властивостей полягає в утворенні міцної тривимірної армуючої сітки з нанотрубок у полімерній матриці, яка ефективно перешкоджає розповсюдженню мікротріщин та підвищує здатність матеріалу до розсіювання енергії.

4.4.5. Встановлено, що кількість шарів тканин суттєво впливає на механічні властивості композитів. Оптимальні результати досягали при формуванні гібридних композитів, що містять 6-8 шарів: модуль пружності – 46…48 ГПа, ударна в’язкість – 184…188 кДж/м^2. Покращення властивостей гібридних КМ, як містять 6-8 шарів, зумовлено досягненням оптимального співвідношення між армуючим ефектом тканин та здатністю матриці до рівномірного розподілу навантажень.

4.4.6. Встановлено, що модифікація епоксидної матриці вуглецевими нанотрубками в кількості 0,05 мас.% ефективно підвищує стійкість до повзучості в умовах впливу морської води. Швидкість повзучості гібридного композиту на основі тканин, укладених за семою «базальт-вуглець-базальт» і просякнутих пластифікованою аліфатичною смолою (12 мас.%) та модифікованою нанотрубками (0,05 мас.%) епоксидною смолою, становить

$3{,}2\times10^{-4}$ %/год, що на 48% нижче за показник базового (зв'язувач без наповнювача) композиту ($6{,}2\times10^{-4}$ %/год) та на 28% нижче за композит з оксидом хрому ($4{,}5\times10^{-4}$ %/год). Коефіцієнт релаксації наномодифікованого гібридного композиту становить 74%, що перевищує показник для базового матеріалу на 28%. Основним механізмом покращення повзучості є формування у матриці просторової сітки нанотрубок, яка обмежує рухливість сегментів і бокових груп полімерних ланцюгів та створює додаткові анкери, що перешкоджають деформаціям зсуву. Ця сітка ефективно перерозподіляє напруження та запобігає незворотній деформації матеріалу.

4.4.7. Виявлено, що наномодифікація епоксидної матриці забезпечує суттєве підвищення опору гідроабразивному зношуванню. Коефіцієнт інтенсивності зношування гібридного композиту на основі тканин, укладених за семою «базальт-вуглець-базальт» і просякнутих пластифікованою аліфатичною смолою (12 мас.%) та модифікованою нанотрубками (0,05 мас.%) епоксидною смолою, становить 0,69, що на 22% нижче за значення для базового (зв'язувач без наповнювача) композиту (0,88) та на 10% нижче за композиту з оксидом хрому (0,76). Механізм підвищення зносостійкості полягає у створенні нанотрубками міцного каркасу, який зміцнює поверхневий шар композиту на основі базальтової тканини і епоксидної матриці, зменшує глибину проникнення абразивних часток та підвищує міцність на зсув та зріз. Однорідно диспергувані нанотрубки формують безперервну захисну мережу, що ефективно протистоїть видаленню матеріалу під дією гідроабразивного потоку, зберігаючи цілісність поверхні навіть за тривалого впливу зовнішніх сил.

4.4.8. Розроблене антикавітаційне зносостійке епоксидне композитне покриття на основі пластифікованого аліфатичною смолою епоксидного зв'язувача, наповненого нано- і мікродобавками та армованого базальтовою й вуглецевою тканинами, а також технологію його формування (включно з температурно-часовими режимами) впроваджено на судні R/V «MED SURVEYOR». Впровадження захисного покриття дозволило підвищити ударну в'язкість покриттів у 4,6…4,8 разів, а зносостійкість – у 1,5...1,7 разів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну проблему ерозійно-кавітаційного руйнування й збільшення довговічності морських транспортних засобів шляхом створення гібридних епоксидних композитів з підвищеною стійкістю до кавітації, повзучості та гідроабразивного зношування. Вирішення проблеми полягає у встановленні закономірностей впливу нано- і мікронаповнювачів на формування міжфазової структури пластифікованої матриці, що забезпечило створення гібридних композитів з багаторівневою структурою (армування тканинами «базальт-вуглець-базальт» та модифікація пластифікованої матриці нанотрубками), внаслідок чого суттєво збільшується термін експлуатації обладнання і підвищується ефективність ресурсозбереження водного транспорту.

1. Експериментально встановлено, що уведення нанонаповнювачів (0,05 мас.%) призводить до зростання динамічної в’язкості епоксидних композицій. Наносажа викликає більший ефект (наприклад: 10,102 Па·с при 60 об/хв) порівняно з вуглецевими нанотрубками (10,038 Па·с), що пояснюється її схильністю до утворення просторових агрегатів (флокул) за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Мікронаповнювачі (за вмісту 10 мас.%) збільшують в’язкість значно суттєвіше за рахунок об’ємного ефекту. Дрібніші частки Cr_2O_3 (20 мкм) підвищують в’язкість більше (99,765 Па·с при 6 об/хв), ніж SiC (40 мкм; 99,749 Па·с), що пов’язано з більшою питомою поверхнею та посиленою їх агломерацією у гетерогенній системі.

2. Механізм впливу наповнювачів на реологічні властивості епоксидних композитів ґрунтується на двох ключових моделях, що пояснюють різну поведінку нано- та мікрочасток:

- Для композицій з нанонаповнювачами (НТ, наносажа) домінуючим є механізм утворення та руйнування просторових флокул (модель Bueche-Mewis). Він полягає у спонтанній агрегації часток за рахунок високої питомої поверхні та сил Ван-дер-Ваальса, що призводить до утворення тривимірної мережі. При низьких швидкостях зсуву (6 об/хв) ця мережа стабільна, що різко

підвищує в’язкість (до 99,749 Па·с для наносажі). Внаслідок збільшення моменту зсуву (до 60 об/хв) відбувається руйнування флокул, орієнтація часток вздовж потоку та різке падіння в’язкості (до 10,102 Па·с для композицій з наносажею). Ця модель також пояснює тиксотропні властивості систем – здатність відновлювати структуру після зняття навантаження.

- Для композицій з мікронаповнювачами (Cr_2O_3, SiC) ключовою є модель концентрованих суспензій (Hoffman model), в якій основним чинником виступають гідродинамічні взаємодії між частками. Зростання в’язкості обумовлене насамперед збільшенням об’ємного вмісту твердої фази та зменшенням відстані між частками, що обмежує рух полімерних ланцюгів. Ефект зниження в’язкості зі збільшенням швидкості зсуву пояснюється не руйнуванням міцних агрегатів, а розривом тимчасових гідродинамічних зв’язків та орієнтацією часток. Ця модель підтверджується меншим абсолютним приростом в’язкості для більших часток SiC (40 мкм; 99,749 Па·с при 6 об/хв) порівняно з дрібнішими Cr_2O_3 (20 мкм; 99,765 Па·с), оскільки останні мають більшу питому поверхню і формують щільнішу структуру. Отже, реологічна поведінка композитів визначається двома різними механізмами: для наночасток – переважно фізико-хімічною агрегацією з утворенням флокул, для мікрочасток – гідродинамічною взаємодією в концентрованій суспензії.

3. Виявлено, що введення аліфатичної смоли ДЕГ-1 ефективно знижує в’язкість епоксидного компаунду на основі олігомеру DER 331. За вмісту пластифікатора у кількості 12 мас.% спостерігали зниження динамічної в’язкості від 10,021 до 4,164 Па·с (при 60 об/хв), що значно покращує технологічність матеріалу. Оптимальна концентрація ДЕГ-1 (12 мас.%) забезпечує найкращий баланс адгезійно-механічних характеристик. Руйнівні напруження при згині досягають максимального значення 64,2 МПа (зростання на 28 % порівняно з вихідною матрицею – 50,2 МПа), модуль пружності становить 2,6 ГПа, ударна в’язкість зростає до 10,4 кДж/м², адгезійна міцність – до 32,4 МПа, а теплостійкість – до 352 К. Механізм даного ефекту полягає в

ущільненні структури сітки, зменшенні мікродефектів та залишкових напружень при збереженні достатньої рухливості ланцюгів завдяки пластифікуючій дії.

4. Експериментально доведено, що нанонаповнювачі (нанотрубки MWCNT та наносажа N220) суттєво покращують механічні властивості композитів при досить низьких концентраціях (0,025…0,075 мас.%). Найефективнішими виявилися багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT), які при оптимальному вмісті 0,05 мас.% підвищують міцність при відриві композитів, порівняно із пластифікованою матрицею, на 19% (до 84,1 МПа), модуль пружності на 15 % (до 3,3 ГПа) та зберігають ударну в'язкість на рівні 15,2 кДж/м². Механізм покращення: висока питома поверхня (≥90 м²/г) та видовжена форма нанотрубок створюють ефективну тривимірну структуру у полімері, що забезпечує перерозподіл навантажень та поглинання енергії руйнування.

Мікронаповнювачі (Cr_2O_3 та SiC) демонструють високу ефективність при значно вищому (порівняно з нанодобавками) вмісті у композитах (10…15 мас.%). Найкращі результати характерні для матеріалу з оксидом хрому, який за вмісту 15 мас.% забезпечує формування КМ зі значеннями міцності на розрив (88,3 МПа), модуля пружності (4,2 ГПа) та теплостійкості (364 К). Механізм покращення властивостей полягає у тому, що мікродисперсні частки формують структурний каркас, який створює бар'єри при поширенні тріщин (тобто, відбувається когезійне зміцнення матеріалу). Для композитів з Cr_2O_3 ключовим є також утворення додаткових фізико-хімічних зв'язків з матрицею, що забезпечує термостабільність нових матеріалів.

5. За результатами експериментів одержано динаміку показників властивостей епоксидних композитів залежно від вмісту наповнювачів. На початковому етапі застосовано машинне навчання при аналізі властивостей матеріалів. Для композитів на основі смоли DER-331 (100%), пластифікатора ДЕГ-1 (12%), твердника ПЕПА (12%) і наповнювача нанотрубок за різного вмісту порошку при машинному навчанні використано усі показники

механічних властивостей композитів із наповнювачем, окрім теплостійкості. Саме показники теплостійкості є задачею прогнозування з використанням різних алгоритмів машинного навчання (ML algorithms).

Отримали результати вирішення двох важливих задач: перша задача – це прогнозування значень змінної *Теплостійкість* на основі значень змінних: *Наповнювач*, *Руйнівні напруження*, *Модуль пружності*, *Ударна в'язкість*, *Адгезійна міцність*, *Залишкові напруження*, *Тип матеріалу*, друга задача – це визначення важливості впливу значень усіх змінних на значення прогнозованої змінної *Теплостійкість*.

За результатами вирішення першої задачі можна констатувати, що усі одержані у роботі моделі (ML algorithms) для прогнозування є високоефективними, оскільки їх *MAPE* мають малі значення на тестовій вибірці: 0,572% для Bagging, 0,695% для Voting, 0,784% для Random Forest, 0,800% для Gradient Boost, 0,804% для Ada Boost, 0,875% для Decision Trees, 0,905% для Stacking, а отже можуть бути використані експериментаторами для зменшення затрат різного виду ресурсів (матеріалів на виготовлення дослідних зразків, робочого часу людей, фінансів тощо) на проведення експериментів.

За результатами вирішення другої задачі на основі трьох різних підходів при використанні моделей (які були одержані при вирішенні першої задачі) та оцінки їх узгодженості (consistency score) щодо важливості впливу значень змінних можна констатувати наступне:

- надійними змінними щодо важливості впливу є: *Ударна в'язкість* (cs =84,6%), *Модуль пружності* (cs = 68,8%), *Адгезійна міцність* (cs = 66,8%); їхня важливість впливу підтверджується більшістю моделей;

- помірно надійними змінними щодо важливості впливу є: *Наповнювач* (cs = 65,49%) та *Тип матеріалу* (cs = 64,91%); ці змінні варто враховувати, але їх важливість впливу може залежати від конкретного виду моделі;

- ненадійними змінними щодо важливості впливу є: *Залишкові напруження* (cs = 50,21%) та особливо *Руйнівні напруження* (cs = 40,5%); врахування їх важливості впливу потребує обережності (скоріш усього їх не

варто враховувати), оскільки можлива сильна залежність від вибору моделі або структури даних.

Значущість одержаних висновків, що ґрунтуються на даному підході обумовлена тим, що моделі оцінюють важливість впливу значень змінних у контексті їх комплексної взаємодії між собою.

6. Доведено, що послідовне укладання різних типів тканин створює синергетичний ефект у покращенні властивостей при формуванні гібридних композитів. Гібридна структура (базальт-вуглець-базальт) забезпечує підвищення руйнівних напружень при згині до 678 МПа та модуля пружності до 34 ГПа. Це зумовлено оптимальним розподілом напружень за товщиною матеріалу, коли зовнішні базальтові шари ефективно сприймають навантаження при згині, а внутрішній вуглецевий шар забезпечує високу міцність на розтяг.

Виявлено, що введення нанотрубок (0,05 мас.%) у пластифіковану матрицю забезпечує суттєве покращення властивостей. Порівняно з гібридним КМ на основі пластифікованого зв’язувача уведення нанодобавки забезпечує збільшення модуля пружності від 34 до 46 ГПа (на 35,3%), а ударної в’язкості – від 122 до 184 кДж/м² (на 50,8%). Механізм покращення властивостей полягає в утворенні міцної тривимірної армуючої сітки з нанотрубок у полімерній матриці, яка ефективно перешкоджає розповсюдженню мікротріщин та підвищує здатність матеріалу до розсіювання енергії.

7. Встановлено, що модифікація епоксидної матриці вуглецевими нанотрубками в кількості 0,05 мас.% ефективно підвищує стійкість до повзучості в умовах впливу морської води. Швидкість повзучості гібридного композиту на основі тканин, укладених за семою «базальт-вуглець-базальт» і просякнутих пластифікованою аліфатичною смолою (12 мас.%) та модифікованою нанотрубками (0,05 мас.%) епоксидною смолою, становить $3{,}2\times10^{-4}$ %/год, що на 48% нижче за показник базового (зв’язувач без наповнювача) композиту ($6{,}2\times10^{-4}$ %/год) та на 28% нижче за композит з оксидом хрому ($4{,}5\times10^{-4}$ %/год). Коефіцієнт релаксації наномодифікованого гібридного композиту становить 74%, що перевищує показник для базового

матеріалу на 28%. Основним механізмом покращення повзучості є формування у матриці просторової сітки нанотрубок, яка обмежує рухливість сегментів і бокових груп полімерних ланцюгів та створює додаткові анкери, що перешкоджають деформаціям зсуву. Ця сітка ефективно перерозподіляє напруження та запобігає незворотній деформації матеріалу.

8. Виявлено, що наномодифікація епоксидної матриці забезпечує суттєве підвищення опору гідроабразивному зношуванню. Коефіцієнт інтенсивності зношування гібридного композиту на основі тканин, укладених за семою «базальт-вуглець-базальт» і просочених пластифікованою аліфатичною смолою (12 мас.%) та модифікованою нанотрубками (0,05 мас.%) епоксидною смолою, становить 0,69, що на 22% нижче за значення для базового (зв'язувач без наповнювача) композиту (0,88) та на 10% нижче за композиту з оксидом хрому (0,76). Механізм підвищення зносостійкості полягає у створенні нанотрубками міцного каркасу, який зміцнює поверхневий шар композиту на основі базальтової тканини і епоксидної матриці, зменшує глибину проникнення абразивних часток та підвищує міцність на зсув та зріз. Однорідно дисперговані нанотрубки формують безперервну захисну мережу, що ефективно протистоїть видаленню матеріалу під дією гідроабразивного потоку, зберігаючи цілісність поверхні навіть за тривалого впливу зовнішніх сил.

9. Розроблене антикавітаційне зносостійке епоксидне композитне покриття на основі пластифікованого аліфатичною смолою епоксидного зв'язувача, наповненого нано- і мікродобавками та армованого базальтовою й вуглецевою тканинами, а також технологію його формування (включно з температурно-часовими режимами) впроваджено на судні R/V «MED SURVEYOR». Впровадження захисного покриття дозволило підвищити ударну в'язкість покриттів у 4,6…4,8 разів, а зносостійкість – у 1,5...1,7 разів.

Список використаних джерел

1. Stukhlyak, P.D., Buketov, A.V., Panin, S.V., Maruschak, P.O., Moroz, K.M., Poltaranin, M.A., Vukherer, T., Kornienko, L.A., Lyukshin, B.A.: Structural fracture scales in shock-loaded epoxy composites. Physical Mesomechanics. 18 (1), 58-74 (2015).

2. Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K.: Flax fibre and its composites – A review. Composites Part B: Engineering. 56, 296–317 (2014).

3. Chandrasekaran, S., Seidel, C., Schulte, K.: Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. European Polymer Journal. 49 (12), 3878–3888 (2013).

4. Umoren, S.A., Solomon, M.M.: Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors – A review. The Open Materials Science Journal. 9, 39–54 (2014).

5. Будник, А.Ф., Юскаєв, В.Б., Будник, О.А.: Неметалеві матеріали в сучасному суспільстві: Навчальний посібник. СумДУ, Суми (2008).

6. Thakur, V.K., Thakur, M.K.: Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. International Journal of Biological Macromolecules. 72, 834–847 (2015).

7. Maruschak, P.O., Kindrachuk, M.V., Sieliverstov, I.A., (...), Sharanov, O.V., Yatsyuk, V.M.: Development and research of epoxy polymer with improved thermophysical characteristics. Functional Materials. 31(1), 26-33 (2024).

8. Shaffer, E.O., McGarry, F.J., Hoang, Lan: Designing reliable polymer coatings. Polymer Engineering & Science. 36 (18), 2375-2381 (1996).

9. Rubino, F., Nisticò, A., Tucci, F., Carlone, P.: Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review. Journal of Marine Science and Engineering. 8 (1): 26 (2020).

10. La Mantia, F.P., Morreale, M.: Green composites: A brief review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 42(6), 579-588 (2011).

11. Greene, E.: Marine composites and IMO fire safety requirements. In: Marine Composites (2nd ed.), pp. 437-458. Butterworth-Heinemann (2019).

12. Mallick, P.K.: Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design. 3rd ed. CRC Press (2007).

13. Pascault, J.-P., Williams, R.J.J.: Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Wiley-VCH (2010).

14. Friedrich, K., Almajid, A.A.: Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications. Applied Composite Materials. 20(2), 107-128 (2012).

15. Chawla, K.K.: Composite Materials: Science and Engineering. 3rd ed. Springer (2012).

16. Kootsookos, A., Mouritz, A.P.: Seawater Durability of Glass- and Carbon-Polymer Composites. Composites Science and Technology. 64 (10-11), 1503-1511 (2004).

17. Зайцев, Ю.С., Кочергин, Ю.С., Пактер, М.К., Кучер, Р.В.: Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Наукова думка, Київ (1990).

18. Bilyeu, B., Brostow, W., Menard, K.P.: Epoxy Thermosets and Their Applications III: Chemical Resistance. Journal of Materials Education. 2 (5-6), 281-286 (2012).

19. May, C.A.: Epoxy Resins: Chemistry and Technology. 2nd ed. Marcel Dekker (1988).

20. Ismail, H., Chia, H.: The effects of multifunctional additive and epoxidation in silica filled natural rubber compounds. Poly. Test. 17, 199-210 (1998).

21. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Микитишин, А.Г., Грубий, І.М.: Корозійна стійкість полімерних композитів (комплексний підхід та дослідження). Хімічна промисловість України. 6, 25-30 (2002).

22. Ji, X., Jing, J., Jiang, B.: Tensile modulus of polymer nanocomposites. Polym. Eng. Sci. 42, 983-993 (2002).

23. Barile, C., Casavola, C., De Cillis, F.: Mechanical comparison of new composite materials for aerospace applications. Composites Part B: Engineering. 162, 122-128 (2019).

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

25. Букетов, А.В., Амелін, М.Ю., Безбах, О.М., Негруца, Р.Ю.: Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю. Вісник ХНТУ. 2, 11-18 (2018).

26. Конкин, И.А.: Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Хим. волокна. 3, 65-66 (1977).

27. Thomas, R., Yumei, D., Yuelong, H., et al.: Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. Polymer. 49(1), 278-294 (2008).

28. Mouritz, A.P.: Introduction to Aerospace Materials. Woodhead Publishing (2012).

29. Катнов, В.Е., Степин, С.Н., Вахин, А.В.: Влияние технологии получения эпоксидных лакокрасочных материалов на свойства наполненных покрытий. Вестник КТУ. 14, 63-66 (2011).

30. Wan, Y., Takahashi, J.: Tensile and compressive properties of chopped carbon fiber tapes reinforced thermoplastics with different fiber lengths and molding pressures. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 87, (2016).

31. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Житник Д.В. Ресурсозберігаючі технології і захисне покриття для засобів водного транспорту // Матеріали 25-го Міжнародного науково-технічного семінару «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті», 25–26 березня 2025 р. – Київ: АТМ України; Житомир: ПП «Рута» 2025. – С. 10-12.

32. Mouritz, A.P., Gellert, E., Burchill, P.: Review of advanced composite structures for naval ships and submarines. Composite Structures, 53(1), 21-42 (2001).

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

34. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. Збруч, Тернопіль (2009).

35. Smith, C., Siewert, T., Mishra, B., Olson, D., Lassiegne, A.: Coatings for Corrosion Protection. Offshore Oil and Gas Operation Facilities. 334 (2004).

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

37. Амелін, М.Ю.: Забезпечення надійності транспортних засобів у контексті використання захисних полімерних нанокомпозитних покриттів. Наукові нотатки. 63, 14-21 (2018).

38. Jin, F.-L., Li, X., Park, S.-J.: Synthesis and application of epoxy resins: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 1-11 (2015).

39. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Алексенко, В.Л.: Епоксидні нанокомпозити. ХДМА, Херсон (2015).

40. Auvergne, R., Caillol, S., David, G. et al.: Biobased thermosetting epoxy: Present and future. Chemical Reviews, 114(2), 1082-1115 (2014).

41. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Редько, О.І.: Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості. Крок, Тернопіль (2011).

42. Domb, A.J., Langer, R. Polyanhydrides. I. Preparation of high-molecular-weight poly(anhydrides). Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25(12), 3373–3386 (1987).

43. Fieser, L.F., Williamson, K.L. Organic Experiments. 9th ed., Houghton Mifflin, 123-130 (2006).

44. Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadi, A., Mahdavian, M., Moghadam, M.: Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an

epoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheme oxide. Corr. Sci. 103, 283-304 (2016).

45. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. Науковий вісник ХДМА. 2 (17), 218-229 (2017).

46. Hyoun, Cho Soo, Scott, R., Paul, V. Braun: Self-healing polymer coatings. Advanced Materials. 21 (6), 645-649 (2009).

47. Yakushchenko, S., Brailo, M., Buketov, A., Sapronova, A., Sapronov, O., Menou, A.: Investigation of the impact strength of the epoxy-polyester material for using in aggressive environments in the water transport. Communications – Scientific Letters of the University of Zilina. 23 (4), B346-B353 (2021).

48. Прохоров, П.В., Тузова, С.Ю.: Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции. Успехи в химии и химической технологии. 4 (133), 73-76 (2012).

49. Стоєв, П.І., Литовченко, С.В., Гірка, І.О., Грицина, В.Т.: Хімічна корозія та захист металів: Навчальний посібник. ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків (2019).

50. Muddasir, Nawaz, Bahgat Radwan, A., Pramod, Kalambate, K. et al.: Synergistic Behavior of Polyethyleneimine and Epoxy Monomers Loaded in Mesoporous Silica as a Corrosion-Resistant Self-Healing Epoxy Coating. ACS Omega. 7, 31700-31712 (2022).

51. Букетов, А.В., Акимов, А.В., Сапронов, А.А.: Полимеркомпозитные защитные огнеупорные покрытия. ХГМА, Херсон (2017).

52. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Чихіра, І.В.: Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. Крок, Тернопіль (2011).

53. Li, C., Strachan, A.: Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 53(2), 103-122 (2014)

54. Dou, B., Xiao, H., Lin, X. et al.: Investigation of the anti-corrosion properties of fluorinated graphene-modified waterborne epoxy coatings for carbon steel. Coatings. 11(2), 254 (2021).

55. Momber, A., Irmer, M., Gluck, N.: Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 2: Surface status, hoarfrost accretion and mechanical properties, Cold Reg. Sci. Technol. 127, P. 109-114 (2016).

56. Наибова, Т.М., Алиева, З.Н., Аббасова, К.Г.: Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолоформальдегидных и эпоксидных олигомеров. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 11, 32-38 (2012).

57. Marcilla, A., Garcia-Quesada, J.C.: Study of the migration of PVC plasticizers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 71(2), 457-463 (2004).

58. Vieira, M.G.A., da Silva, M.A., dos Santos, L.O., Beppu, M.M.: Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. European Polymer Journal. 47(3), 254-263 (2011).

59. Jie, Yu., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., Yao, Y.: Thermal degradation of PVC: A review. Waste Management. 48, 1-15 (2015).

60. Benjamin, S., Masai, E., Kamimura, N., et al.: Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. Journal of Hazardous Materials. 340, 360-383 (2017).

61. Auvergne, R., Caillol, S., David, G., et al.: Biobased thermosetting epoxy: Present and future. Chemical Reviews. 114(2), 1082-1115 (2014).

62. Ratna, D., Banthia, A.K.: Rubber toughened epoxy. Macromolecular Research. 12(1), 11-21 (2004).

63. Маркевич, М.А., Кочиева, З.А., Черных, Е.П.: Получение и свойства эпоксифенольных покрытий на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных спиртами. ВМС. Серия Б. 8, 49-54 (1992).

64. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Yakushchenko, S.V., Sapronov, O.O., Dmytriiev, D.O., Buketova, N.M.: Development of epoxy-polyester nanocomposite materials with improved physical and mechanical properties for increasing transport vehicle reliability. Journal of nano- and electronic physics. 13 (1), 01003-1–01003-5 (2021).

65. Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., et al.: Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. Environmental Science & Technology. 49(7), 4019-4035 (2015).

66. Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Feng, G.: Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for PVC. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 3 (9) (2015).

67. Букетов, А.В., Стухляк, П.Д., Кальба, Є.М.: Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Збруч, Тернопіль (2005).

68. Ma, Y., Jiang, D., Yang, Y., Ma, L., Zhou, J., Huang, G.: The Effect of Complex Emulsifier on the Structure of Tung Oil and Phenolic Amides Containing Microcapsules and Its Anti-Fouling and Anti-Corrosion Performances. Coatings. 12, 447 (2022).

69. Buketov, A., Yakushchenko, S., Menou, A., Bezbakh, O., Vrublevskyi, R., Kalba, Y., Cherniavska, T., Zhytnyk, D., Danylyuk O.: Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport. Mechanical engineering in transport. 2, B 89-B 96 (2021).

70. Fras, O., Kaua, Y.: Effect of Reactive and Non-Reactive Plasticizers on the Curing and Mechanical Properties of Epoxy Resins. BSEU Journal of Science, 8 (1), 167-172 (2021).

71. Syzonenko, O., Sheregii, E., Prokhorenko, S. and other: Method of preparation of blend for aluminium matrix. Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials. 11 (4), 171-173 (2017).

72. Zare, Y., Rhee, K.Y.: Development of a model for modulus of polymer halloysite nanotube nanocomposites by the interphase zones around dispersed and networked nanotubes. Scientific Reports, 12 (1): 2443 (2022).

73. Jain, M., Mudhoo, A., Ramasamy, D. et al: Adsorption, degradation, and mineralization of emerging pollutants (pharmaceuticals and agrochemicals) by nanostructures: a comprehensive review. Environ Sci Pollut Res. 27, 34862–34905 (2020).

74. Jing, Li: Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. Composites Science and Technology, 67(10), 2114-2120 (2007).

75. Momber, A., Irmer, M., Gluck, N.: Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 1: Experimental set-up and corrosion protection performance, Cold Reg. Sci. Technol. 127, 76-82 (2016a).

76. Li, T.-L., Hsu, S.L.-C.: Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride. Journal of Physical Chemistry B, 114(20), 6825-6829 (2010).

77. Zhou, W., Qi, S., Li, H., Shao, C.: Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites Thermochimica Acta, 452(1), 36-42 (2007).

78. Ayatollahi, M.R., Alishahi, E., Doagou-R, S., Shadlou, S.: Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond. Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering. 43 (8), 3425-3430 (2012).

79. Brailo, M., Buketov, A., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Kobelnik, O.: The investigation of tribological properties of epoxy-polyether composite materials for using in the friction units of means of sea transport. Materials performance and characterization. 7 (1), 275–299 (2018).

80. Kamal, M.R., Khoshkava, V.: Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. Carbohydrate Polymers, 123, 105-114 (2015).

81. Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Köpke, U., Fiedler, B., Schulte, K.: Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. Composites Science and Technology, 64(15), 2363-2371 (2004).

82. Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Schulte, K.: Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 36 (11), 1525-1535 (2005).

83. Guo, Z., Pereira, T., Choi, O., Wang, Y., Thomas H.: Hahn Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. J. Mater. Chem. 16, 2800-2808 (2006).

84. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M.: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry. 15(35-36), 3559-3592 (2005).

85. Jordan, J., Jacob, K., Tannenbaum, R., Sharaf, M., Jasiuk, I.: Experimental trends in polymer nanocomposites – a rewiew. Materials Science and Engineering. A 393, 1-11 (2005).

86. Букетов, А.В., Сапронов, О.О., Браїло, М.В., Букетова, Н.М., Dulebova, L., Алексенко, В.Л., Яцюк, В.М.: Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомпозитами. ХДМА, Херсон (2018).

87. Jordan, J., et al.: Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites: A Review. Journal of Materials Research, 34(19), 3419-3442 (2019).

88. Caruso, F.: Nanoengineering of Particle Surfaces. Adv. Mater. 13 (1), 11-22 (2001).

89. Buketov, A.V., Sizonenko, O.M., Kruglyj, D.G., Cherniavska, T.V., Appazov, E.S., Klevtsov, K.M., Lypian, Ye.V.: Influence of synthesized iron-carbides mixture on properties of epoxy coatings for transport. Journal of engineering and applied science. 67 (7), 1633-1648 (2020).

90. Sandeep, V., Nandini, N., Kanaram, C. et al.: Investigation of Various Coating Resins for Optimal Anticorrosion and Mechanical Properties of Mild Steel Surface in NaCl Solution. Microstructure, Properties and Tribological Behaviour of Advanced Functional Materials. 2022. Article ID 2203717 (2022).

91. Hodul, J., Mészárosová, L., Drochytka, R.: Article recovery of industrial wastes as fillers in the epoxy thermosets for building application. Materials. 14 (13), 3490 (2021).

92. Peng Wang, Baoluo He, Biwen Wang, Shujuan Liu, Qian Ye, Feng Zhou, Weimin Liu: MXene/Metal–Organic framework based composite coating with

photothermal self-healing performances for antifouling application. Chemical Engineering Journal. 474, 145835 (2023).

93. Мамбиш, С.Е.: Карбонатные наполнители фирмы OMYA в поливинилхлориде. Часть I. Непластифицированный поливинилхлорид. Пластические массы. 1, 3-5 (2008).

94. Jianang Sha, Rongrong Chen, Jing Yu, Qi Liu, Jingyuan Liu, Jiahui Zhu, Peili Liu, Rumin Li, Jun Wang: Dynamic multi-level microstructured antifouling surfaces by combining quaternary ammonium modified GO with self-polishing copolymers. Carbon. 201, 1038–1047 (2023).

95. Букетов, А.В., Гусєв, В.М., Кулініч, А.Г., Сметанкін, С.О., Юренін, К.Ю., Соценко, В.В.: Модифіковані полімерні композити для ремонту транспортних засобів. ТОВ Науковий парк ХДМА «Інновації морської індустрії», Херсон (2021).

96. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Torpakov, A. and other: Variation in the particle size of Fe–Ti–B_4C powders induced by high-voltage electrical discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 51 (3), 129-136 (2012).

97. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Чернявська, Т.В., Браїло, М.В., Сапронов, О.О., Соценко, В.В., Юренін, К.Ю., Кулініч, В.Г., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів. ХДМА, Херсон (2021).

98. Букетова, Н.М., Житник, Д.В., Кулінич, В.Г.: Захисні епоксидні покриття функціонального призначення. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій до 60-річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175-річчя з дня народження Івана Пулюя». 17-17 (2020).

99. Букетов, А.В., Сметанкін, С.О., Алексенко, В.Л., Юренін, К.Ю., Соценко, В.В.: Багатофункціональні епоксидні нанокомпозити з поліпшеними

діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів: монографія. ХДМА, Херсон (2021).

100. Momber, A., Irmer, M., Gluck, N.: Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 2: Surface status, hoarfrost accretion and mechanical properties, Cold Reg. Sci. Technol. 127, P. 109-114 (2016).

101. Verma, S., Mohanty, S., Nayak, S.: A review on protective polymeric coatings for marine applications. Journal of coatings technology and research. 16, 307-338 (2019).

102. Sorensen, P.A., Dam-Johansen, K., Weinell, C.E., Kiil, S.: Anticorrosive coatings: a review. Journal of Coatings Technology and Research. 6(2), 135-176 (2009).

103. Liu, Y., Liu, J., Li, S., Liu, J., Han, Z., Ren, L.: Biomimetic superhydrophobic surface of high adhesion fabricated with micronano binary structure on aluminum alloy. ACS Applied Materials & Interfaces. 5(18), 8907-8914 (2013).

104. Abass, A.: Olajire Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. Journal of Molecular Liquids. 269, 572-606 (2018).

105. Pethrick, R.A.: Polymer structure characterization: from nano to macro organization. Royal Society of Chemistry. 1-456 (2007).

106. https://sorbi.com.ua/uk/jotun-2/seriia-barrier-tsynk-napovneni-gruntuvalni-pokryttia-dlia-antykoroziinoho-zakhystu/dvokomponentne-tsynknapovnene-epoksydne-pokryttia-barrier.html

107. https://farbmaster.in.ua/ua/p1303651127-pokrytie-siolan-100s.html

108. Kumar, R., Münstedt, H.: Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. Biomaterials. 26(14), 2081-2088 (2005).

109. Dastjerdi, R., Montazer, M.: A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 79(1), 5-18 (2010).

110. Blaiszik, B.J., Kramer, S.L.B., Olugebefola, S.C., et al.: Self-healing polymers and composites. Annual Review of Materials Research. 40, 179-211 (2010).

111. Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K.: Antifouling Technology - Past, Present and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings. Progress in Organic Coatings, 50(2), 75-104 (2004).

112. Lejars, M., Margaillan, A., Bressy, C.: Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. Chemical Reviews, 112(8), 4347-4390 (2012).

113. Brennen, C.E.: Cavitation and Bubble Dynamics. Cambridge University Press (1995).

114. Franc, J.-P., Michel, J.-M.: Fundamentals of Cavitation. Springer (2005).

115. Plesset, M.S., Prosperetti, A.: Bubble dynamics and cavitation. Annual Review of Fluid Mechanics. 9, 145-185 (2003).

116. Escaler, X., Egusquiza, E., Farhat, M., et al.: Detection of cavitation in hydraulic turbines. Mechanical Systems and Signal Processing. 20(4), 983-1007 (2006).

117. Guan, S.: New challenges and developments in pipeline coatings. North American Pipelines. 30-33 (2010).

118. Vassileva, E., Friedrich, K.: Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites. Influence of Silane Coupling Agent Treatment on Mechanical Performance and Wear Resistance / E. Vassileva. Journal of Applied Polymer Science. 101, 4410-4417 (2006).

119. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., et al.: Polymer composite materials: A comprehensive review. Composite Structures. 262, 113640 (2021).

120. Hattori, S., Hirose, T., Sugiyama, K.: Cavitation erosion resistance of PEEK and PET coatings. Wear. 271(7), 1103-1108 (2011).

121. Buketov, A., Klevtsov, K., Totosko, O., Sotsenko, V., Akimov, O., Negrutsa, R., Zhytnyk, D., Kulish, I., Krushelnytskyi, B.: Method for improving the

efficiency of operation and repair of water transport using the newest epoxy plastics. Scientific Journal of TNTU. 117 (1), 98–104 (2025).

122. Buketov, A.V., Dyadyura, K., Shulga, Yu.M., Sotsenko, V.V., Hrebenyk, L., Totosko, O.V., Kulish, I.M.: Promising Technologies in Water Transport: Development and Implementation of FungusResistant and Ecologically Clean Epoxy Nanocomposites. Journal of nano- and electronic physics. 17 (1): 01020(7pp) (2025).

123. Савінок, О.М., Марінічева, К.В., Кобзар, Т.А.: Використання сучасних полімерних матеріалів в технологіях будівництва коралів, катерів та підводних човнів. Збірник наукових праць Військової академії. 1(15), 160-167 (2021).

124. Korkut, E.: An experimental investigation of the effect of foul release coating on propeller performance. Ocean Engineering, 41(1), 1-12 (2012).

125. Bianchi, G., Ferrari, M., Corvaglia, A.: Cavitec Project: Advanced Composite Coatings for Fishing Vessel Propellers – Field Test Results. Journal of Marine Engineering and Technology, 22(4), 215-230 (2023).

126. Kato, H., Yamaguchi, T., Fujisawa, N.: Hybrid Metal-Composite Marine Propellers: Design and Cavitation Performance. Journal of Marine Science and Technology, 27(3), 412-425 (2022).

127. Johansen, K., Larsen, M., Andersen, P., Eide, S., Pedersen, T.: HybridProp: Advanced Composite Coatings for Marine Propellers Combining Bronze and Carbon/Glass-Epoxy Composites. Journal of Marine Science and Engineering, 10(4), 215-230 (2022).

128. Smith, J.R., Wilson, E.G., Brown, A.L., Davies, P.K.: Sustainable Composite Marine Propellers: Development of Fire-Resistant Vinyl Ester/Carbon-Basalt Reinforced Structures. Journal of Composite Materials, 57(8), 1245-1262 (2023).

129. https://www.systopt.com.ua/ru/article-svojstva-dyyetylenglykolya

130. https://www.alibaba.com/product-detail/High-purity-99-MWCNT-Multi-Walled_60609216842.html?spm=a2700.7724857.0.0.2e251804Yc8rm3

131. Mewis, J., Wagner, N.J.: Colloidal Suspension Rheology. Cambridge University Press (2012).

132. Hoffman, R.L.: Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions. Journal of Rheology, 42 (1), 111–123 (1998).

133. Hashin, P.J.: Thin interphase/imperfect interface in conduction. Journal of Applied Physics, 89 (4), 2261-2267 (2001).

134. Torquato, S.: Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. Springer, New York (2002).

135. Luo, K. et al.: Machine learning for predicting tensile properties in graphene-reinforced polyethylene composites. Materials Today Communications 47:113053 (2025). DOI:10.1016/j.mtcomm.2025.113053

136. Yang, C., Kim, Y., Ryu, S. & Gu, G.: Prediction of composite microstructure stress-strain curves using convolutional neural networks. Materials and Design, 189, Article 108509. (2020). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108509

137. Kumar, R., Kumar, S., Rai, B. & Samui, P.: Development of hybrid gradient boosting models for predicting the compressive strength of high-volume fly ash self-compacting concrete with silica fume. Structures, 66, 106850 (2024). https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.106850.

138. Han, J. et al.: Toward accurate machine learning-driven prediction of polymeric composites properties based on experimental data. Materials Genome Engineering Advances, 3, 1-12 (2025). https://doi.org/10.1002/mgea.70027

139. Raissi, M., Perdikaris, P. & Karniadakis, G.: Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. Journal of Computational Physics, 378, 686-707 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045

140. Narikawa, R., Fukatsu, Y., Wang, Z., Ogawa, T., Adachi, Y., Tanaka, Y. & Ishikawa, S.: Generative Adversarial Networks-Based Synthetic Microstructures for Data-Driven Materials Design. Advanced Theory and Simulations, 5, 2100470. (2022). 10.1002/adts.202100470.

141. Kibrete, F., Trzepieciński, T., Gebremedhen, H.S., Woldemichael, D.E.: Artificial Intelligence in Predicting Mechanical Properties of Composite Materials. J. Compos. Sci., 7, 364 (2023). https://doi.org/10.3390/jcs7090364

142. Zhao, W. et al.: Research on Composite Material Strength Prediction based on Deep Learning. 5th International Conference on Computer Vision, Image and Deep Learning (CVIDL) (2024), 1307-1310 (2024). DOI: 10.1109/CVIDL62147.2024.10603646

143. Stukhliak, P., Totosko, O., Stukhlyak, D., Vynokurova, O. and Lytvynenko, I.: Use of neural networks for modelling the mechanical characteristics of epoxy composites treated with electric spark water hammer, CEUR Workshop Proceedings, 3895, The 4th International Workshop on Information Technologies: Theoretical Applied Problems, ITTAP-2024, Ternopil, October 23-25, 16-29 (2024).

144. Khatib, O., Ren, S., Malof, J. and Padilla, W.: Deep Learning the Electromagnetic Properties of Metamaterials - A Comprehensive Review. Adv. Funct. Mater, 31, 2101748 (2021). doi:10.1002/adfm.202101748.

145. Cunha, B., Droz, C., Zine, A., Foulard, S. and Ichchou, M.: A review of machine learning methods applied to structural dynamics and vibroacoustic. Mechanical Systems and Signal Processing, 200, 110535 (2023). doi:10.1016/j.ymssp.2023.110535.

146. Oralbekova, D, Mamyrbayev, O., Othman, M., Kassymova, D., Mukhsina, K.: Contemporary Approaches in Evolving Language Models. Applied Sciences, 13 (23), 12901 (2023). https://doi.org/10.3390/app132312901

147. Lingxi, X., Xin, C., Kaifeng, B., Longhui, W., Yuhui, X., Lanfei, W., Zhengsu, C., An, X., Jianlong, C., Xiaopeng, Z. and Qi, T.: Weight-Sharing Neural Architecture Search: A Battle to Shrink the Optimization Gap. ACM Comput. Surv., 54, 9, Article 183, 37 pages (2022). https://doi.org/10.1145/3473330

148. Mazumder, R., Premika, M., Lalson, S., Nisa, A. and Dennis, H.: Modeling, Simulation, and Machine Learning in Thermally Conductive Epoxy Materials, Multifunctional Epoxy Resins, 295-326 (2023). DOI: 10.1007/978-981-19-6038-3_11.

149. Mehrdad, S. D., Zhu, M.: Machine-learning to see defects: a hybrid attention-ConvLSTM-based convolutional neural network deep learning architecture for structural damage detection. Proc. SPIE 12046, Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems, 120460L (2022). https://doi.org/10.1117/12.2615542

150. Li, X., Chen, C.: Temperature Prediction for Aerospace Thermal Tests Based on Physical and LSTM Hybrid Model. Aerospace, 11, 964 (2024). https://doi.org/10.3390/aerospace11120964

151. Yechuri, P.K., Ramadass, S.: Classification of image and text data using deep learning-based LSTM model. Traitement du Signal, 38, 6, 1809-1817 (2021). https://doi.org/10.18280/ts.380625

152. Соценко В.В. Розробка епоксидних покриттів для захисту засобів транспорту від обростання : дис. ... доктора філософії : 132 / В.В.Соценко; Херсонська державна морська академія. – Херсон, 2023. – 173 с.

153. https://scikit-learn.org/stable/api/sklearn.ensemble.html, access date 01.12.2025

154. https://scikit-learn.org/stable/auto_examples/ensemble/plot_forest_importances.html, access date 01.12.2025

155. https://scikit-learn.org/stable/modules/permutation_importance.html, access date 01.12.2025

156. https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.feature_selection.r_regression.html#sklearn.feature_selection.r_regression, access date 02.12.2025

157. https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.feature_selection.f_regression.html, access date 02.12.2025

158. https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.feature_selection.mutual_info_regression.html, access date 02.12.2025

ДОДАТКИ

Додаток А

APPROVED
Fleet Group
Senior Technical Superintendent
R/V "MED SURVEYOR"
_____Mr. Tsarouchas Nikolaos
«05» червня 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної роботи Херсонської державної морської академії
_____А.П. Бень
«12» червня 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2024-2025 рр. співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проводились дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні механізмів судна антикавітаційних зносостійких матеріалів.

Склад зносостійкого антикавітаційного полімерного захисного покриття:
- епоксидний діановий олігомер;
- пластифікатор аліфатична смола;
- затверджувач композиції холодного отверджування;
- нанонаповнювачі: графен та наносажа;
- мікронаповнювачі: оксиди алюмінію, хрому, міді та карбіди бору і титану;
- базальтова і вуглецева тканини.

Впровадження розробленого зносостійкого антикавітаційного полімерного захисного покриття і технологічного процесу його формування на деталі механізмів судна в умовах впливу агресивних середовищ дозволило:
- підвищити ударну в'язкість покриттів у 4,6…4,8 разів;
- підвищити зносостійкість покриттів у 1,5…1,7 разів.

From R/V" MED SURVEYOR"
_____Mr. Tsarouchas Nikolaos

Від Херсонської державної морської академії
_____В.Ю. Стрельченко
_____А.В. Букетов

APPROVED
Fleet Group
Senior Technical Superintendent
R/V " MED SURVEYOR"
_____ Mr. Tsarouchas Nikolaos
June 5, 2025

APPROVED
Vice-Rector for Research of Kherson
State Maritime Academy
_____ A. Ben
June 12, 2025

ACT OF IMPLEMENTATION

This act is drawn up in that during 2024-2025, employees of the Kherson State Maritime Academy (Kherson, Ukraine) conducted research into the composition, structure, properties, technology of forming and applying anti-cavitation wear-resistant materials to the surface of ship mechanisms.

Composition of wear-resistant anti-cavitation polymer protective coating:

- epoxy diane oligomer;
- plasticizer aliphatic resin;
- hardener of cold curing composition;
- nanofillers: graphene and nanosoot;
- microfillers: aluminum oxides, chromium, copper and carbides of boron and titanium;
- basalt and carbon fabrics.

The introduction of the developed wear-resistant anti-cavitation polymer protective coating and the technological process of its formation on the details of the ship's mechanisms under the influence of aggressive environments allowed:

- to increase the impact strength of the coatings by 4.6…4.8 times;
- to increase the wear resistance of the coatings by 1.5…1.7 times.

From R/V "MED SURVEYOR"
_____ Mr. Tsarouchas Nikolaos

From Kherson State Maritime Academy
_____ V.Y. Strelchenko
_____ A.V. Buketov

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії
Андрій БЕНЬ
«10» червня 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи В.Ю. Стрельченка у напрямку створення антикавітаційних зносостійких полімерних композитів для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки В.Ю. Стрельченка, отримані у дисертаційній роботі у напрямку створення антикавітаційних зносостійких полімерних композитів для збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту, впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисциплін: «Нові матеріали в техніці» і «Нанокомпозитні матеріали». Дисципліни викладаються для аспірантів спеціальності 132 «Матеріалознавство» на II-му році навчання на кафедрі транспортних технологій і судноремонту Херсонської державної морської академії. Методи дослідження механічних властивостей, ударної в'язкості, зносостійкості багатошарових композитів та обґрунтування процесів структуроутворення новітніх матеріалів для відновлення і збільшення ресурсу роботи засобів водного транспорту використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам II-го курсу отримати необхідні знання, вміння і навички при розробленні і формуванні нових матеріалів для відновлення засобів транспорту, у тому числі й під час рейсу судна.

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

Заступник завідувача кафедри
транспортних технологій і судноремонту,
д.т.н., професор Олександр САПРОНОВ

Додаток Б

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus:

1. Buketov A.V., Dyadyura K., Strelchenko V.Yu., Shulga Yu.M., Kulinich S.O., Hrebenyk L., Kindrachuk M.V. Sustainable Transport Reliability: Exploring the Creep of Eco-Friendly Polymer Nanocomposites. Journal of nano- and electronic physics. 2023. 15 (4). 04004 (7pp). DOI: 10.21272/jnep.15(4).04004 (внесок здобувача: обґрунтування перебігу релаксаційних процесів у композитах).

2. Buketov A.V., Shulga Yu.M., Strelchenko V.Yu., Sotsenko V.V. Improving the thermophysical properties of polymer composites. Funct. Mater. 2024. 31 (4): 546-556. DOI: https://doi.org/10.15407/fm31.04.546 (внесок здобувача: обґрунтування динаміки теплофізичних властивостей матеріалів залежно від вмісту мікродисперсного наповнювача).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Букетов Андрій, Стрельченко Владислав. Вплив мікродобавок на механічні властивості полімерних композитів для засобів водного транспорту // Проблеми тертя та зношування. № 3 (108). 2025. P. 4-15. DOI: https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(108).20443 https://jrnl.nau.edu.ua/index.php/PTZ/article/view/20443 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування впливу мікродобавок на адгезійно-когезійні властивості епоксикомпозитів).

2. Buketov Andrii, Strelchenko Vladyslav. Study of dynamic viscosity of epoxy compositions using nano- and micro-fillers. Наукові нотатки. № 83. 2025. С. 18-23. DOI: https://doi.org/10.36910/775.24153966.2025.83.3 https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/en/article/view/1954 (внесок здобувача: дослідження і обґрунтування впливу нано- і мікродобавок на реологічні властивості епоксидних композицій).

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Акімов О.В. , Алексенко В.Л., Палагній В.І. Відновлення деталей водного транспорту модифікованими захисними полімерними покриттями // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Дніпровські читання-2022», 8 грудня 2022 р. – Київ: вид-во Київського інституту водного транспорту імені гетьмана Петра Конашевича-Сагайдачного Державного університету інфраструктури та технологій. 2022. С. 14-16. (внесок здобувача: оптимізація складових покриття за критеріями когезійних властивостей).

2. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Шульга Ю.М., Юренін К.Ю. Епоксидний адгезив для підвищення надійності засобів водного транспорту // Матеріали міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2023 (Херсон: ХДМА, 24-25 травня 2023р.). – С. 298-299. (внесок здобувача: досліджено адгезійні властивості епоксидного покриття).

3. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю. Відновлення деталей морського транспорту новітніми епоксипластами // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT-2024 (Херсон: ХДМА, 29-31 травня 2024 року). – С. 292-293. (внесок здобувача: обгрунтовано перспективність застосування активних мікродобавок для епоксипластів з підвищеною ударною міцністю).

4. Букетов А.В., Шульга Ю.М., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Юренін К.Ю. Дослідження впливу активного мікронаповнювача на механічні властивості епоксипластів для засобів морського транспорту // Матеріали IV Міжн. наук.-практ. конф. «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2024 (Херсон: ХДМА, 28-29 листопада 2024р.). – С. 171-172. (внесок здобувача: досліджено руйнівні напруження і модуль пружності композитів та обґрунтовано механізм впливу добавок на когезійну міцність матеріалів).

5. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Стрельченко В.Ю., Рихтер М.О., Житник Д.В. Ресурсозберігаючі технології і захисне покриття для засобів водного транспорту // Матеріали 25-го Міжнародного науково-технічного семінару «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті», 25-26 березня 2025р. – Київ: АТМ України; Житомир: ПП «Рута». 2025. – С. 10-12. (внесок здобувача: обґрунтовано технологічні режими формування епоксипластів для водного транспорту).

6. Букетов А.В., Юренін К.Ю., Палагній В.І. Дослідження повзучості «гібридних» епоксипластів для морського транспорту // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 28-29 травня 2025). Тернопіль: ТНТУ, 2025. – С. 4. (внесок здобувача: досліджено динаміку когезійної міцності епоксикомпозитів під дією навантажень).

7. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю., Голотенко О.С. Механічні властивості пластифікованих епоксикомпозитів з добавками // Матеріали IX міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу – 2025» (Херсон, Хмельницький: ХНТУ, 17-19 вересня 2025 р.) – С. 225. (внесок здобувача: досліджено динаміку когезійної міцності епоксикомпозитів залежно від вмісту мікродобавок).

8. Букетов А.В., Стрельченко В.Ю., Юренін К.Ю., Голотенко С.М. Фізико-механічні властивості пластифікованої епоксидної матриці для захисту засобів транспорту // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми сталого розвитку морської галузі», PSDMI – 2025 (Херсон: ХДМА, 03-04 грудня 2025 року). – С. 221. (внесок здобувача: досліджено властивості пластифікованої епоксидної матриці для захисту засобів водного транспорту).