

УДК 667.64:678.026

А.В. Букетов, В.Л. Алексенко, В.А. Настасенко  
Херсонская государственная морская академия

## ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУДОСТРОЕНИЯ УКРАИНЫ

*Определены перспективы разработки новых эпоксидных композитных материалов в настоящее время. Описаны направления разработок полимерного материаловедения в Херсонской государственной морской академии. Обосновано спектр использования разработанных материалов и защитных покрытий на их основе в различных отраслях промышленности Украины.*

Ключевые слова: покрытие, эпоксидный композит, материалы, промышленность.

**Постановка проблемы.** Новые виды транспорта (большегрузность, скорость, дальность, дешевизна), комбинированные транспортные системы новых видов энергии, производство конструкционных материалов с заранее заданными свойствами и нанотехнологии обеспечивают значительное фондо-, энерго- и ресурсосбережение в различных отраслях промышленности.

Специалисты по прогнозам считают, что при сохранении нынешних темпов технико-экономического развития, шестой технологический уклад начнёт оформляться в 2010-2020 годах, а в фазу зрелости вступит в 2040-е годы. Как полагают, в 2020-2025 годах произойдёт новая научно-техническая и технологическая революция, основой которой станут разработки, синтезирующие достижения названных выше базовых направлений. Для подобных прогнозов есть основания. В США, например, доля производительных сил пятого технологического уклада составляет 60%, четвёртого – 20%, и около 5% уже приходится на шестой технологический уклад.

На Украине доля технологий пятого уклада вероятно пока не превышает оценку примерно 10%, да и то только в наиболее развитых отраслях: в военно-промышленном комплексе и в авиакосмической промышленности, а более 50% технологий относится к четвёртому уровню и почти треть – вовсе к третьему.

**Задачи отечественной науки и техники.** Отсюда понятна вся сложность стоящей перед отечественной наукой и технологиями задачи: чтобы в течение ближайших 10 лет наша страна, вероятно совместно с некоторыми странами бывшего СССР, смогла войти в число государств с шестым технологическим укладом. Ей надо, образно говоря, перешагнуть через этап – через пятый уклад. В своё время подобный скачок сразу в третий уклад совершила в последней четверти 19 века императорская Япония, а затем и СССР, который не только совершил скачок, но и выиграл гонку за четвёртый, где ведущую роль играли такие отрасли как машиностроение, тяжёлая промышленность и т.д.

Сейчас мы отстаём от передового судостроения примерно на один технологический уклад – лет на 20, при этом растеряли большую часть торгового флота. В России начинает возрождаться серийное судостроение, но пока только военное, в то время как потребности составляют 1200–1600 судов в год, соответственно в Украине – не менее 500. Обеспечить вступление в шестой технологический уклад надлежит тем, кто из вчерашних молодых специалистов завтра составит элиту.

**Цель работы** – оценить перспективы и проблемы разработки новых полимерных композитных материалов для судостроения Украины.

**Материаловедение для водного транспорта.** Как отмечено выше, одним из базовых направлений развития шестого технологического уклада должны *стать разработка и производство конструкционных материалов с заранее заданными свойствами*. Эти материалы вытесняют традиционную низколегированную судостроительную сталь, как сталь в позапрошлом веке потеснила древесину и станут важным элементом предстоящей на водном транспорте технологической революции. Разработки должны включать масштабные теоретические и экспериментальные исследования по конструированию и прогнозированию свойств перспективных композитных материалов, среди которых важное место занимают

эпоксикомпозиты. Данные исследования и параллельная подготовка очередного поколения специалистов для торгово-промышленного флота требуют современной лабораторной базы. Поэтому испытания материалов нового поколения должны проводиться только на самом совершенном оборудовании. С другой стороны должны быть отработаны методология и метрологическое обеспечение исследований. Но при экспериментальной работе даже самое совершенное серийное оборудование не может в полной мере обеспечить потребности исследований и возникает необходимость создания не только отдельных приспособлений, но и целых комплексов уникальных приборов. При необходимости такие производства могут быть организованы на кооперативных началах. На низовом уровне отдельные лаборатории следует оснащать мастерскими соответствующего профиля.

#### **Материаловедческие исследования в Херсонской государственной морской академии.**

Научно-исследовательская лаборатория «*Полимерные композитные материалы в судостроении*» (далее Лаборатория) функционирует в Херсонской государственной морской академии при кафедре *технической механики, инженерной и компьютерной графики*. Лаборатория призвана в рамках выбранного научного направления решать все обозначенные выше проблемы, в том числе обеспечение исследований аспирантов и магистров, а так же научно-исследовательскую работу курсантов.

##### Цель деятельности Лаборатории:

– установить основные закономерности влияния энергетических полей и природы наполнителей на механизм структурообразования полимерных композитов и выдать рекомендаций по созданию на их основе функциональных покрытий для защиты технологического оборудования от коррозии и износа;

– поиск и проверка рабочих гипотез о связях основных физико-механических и теплофизических свойств композитов и разработка программного обеспечения для их проверки численными экспериментами.

Результатом разработок должна стать возможность прогнозирования с приемлемой для практики точностью одного или нескольких свойств композита на основании знания других достаточно хорошо исследованных.

##### Научное и практическое направление деятельности:

– разработка новых технологий и материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками для защиты корпусов судов;

– исследование влияния воздействия физических полей на свойства композитных материалов;

- нанокompозиты и нанотехнологии в современной промышленности;

- использование информационных технологий при моделировании сложных систем и прогнозировании их свойств.

##### Задачи исследований:

– разработать методологические подходы к исследованию влияния энергетических полей (магнитного, ультразвукового, ультрафиолетового излучения) на свойства полимерных композитов;

– установить механизмы межфазового взаимодействия дисперсных и волокнистых наполнителей с полимерным связывающим на нано-, микро- и макроуровнях;

– исследовать влияние природы наполнителя на характеристики структуры внешних поверхностных слоёв на границе раздела фаз «полимер – наполнитель» (плотность, степень сшиваемости, геометрические размеры);

– выдать рекомендации по созданию на основе разработанных композитов защитных покрытий разного функционального назначения и осуществить их внедрение в промышленность.

На сегодня лаборатория обеспечена современным технологическим оборудованием для исследования структуры (ЕПР- и ИК-спектроскопия), физико-механических (разрывная машина, прибор Товарова, прибор Соклетта, ротационный вискозиметр), теплофизических (теплостойкость, ДТА, ДТГ, ТКЛР, диэлектрические характеристики) свойств и износостойкости (машина трения) полимерных композитных материалов.

**Разработка эпоксидных защитных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.** Композитные материалы (КМ) на основе полимеров обеспечивают необходимый комплекс физико-механических свойств, коррозионную и износостойкость, а также

– высокую ремонтпригодность за счет неоднократно восстановления поверхностей деталей композитными покрытиями. В этом направлении интересным является использование материалов на основе эпоксидных смол, которые, кроме указанных свойств, имеют значительную адгезию к металлической основе, технологичность при формировании в виде покрытий на поверхностях сложного профиля, развитую сырьевую базу.

Известные материалы, которые используют в виде полимерных матриц для защитных покрытий, имеют ряд недостатков. Это, в частности, значительная продолжительность технологического процесса полимеризации и многоступенчатый режим тепловой обработки, высокие показатели остаточных напряжений, что снижает физико-механические характеристики покрытий во время их эксплуатации. Поставленную задачу повышения физико-механических свойств и теплостойкости технологического оборудования, которое работает в условиях значительного градиента температур и циклических нагрузок решают за счет использования эпоксидного связующего, содержащего эпоксидную диановую смолу, пластификатор (полиэфир и полиэфиролигодиэфиракрилат) и отвердитель с таким соотношением компонентов, масс.ч.: эпоксидная диановая смола - 100, отвердитель - 12...14, пластификатор: полиэфир - 8...12, полиэфиролигодиэфиракрилат - 18...22.

Для сшивания эпоксидного связующего использовали отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА), который вводили при стехиометрическом соотношении компонентов. Формирование композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и пластификатора, содержащего полиэфир ПЭ-220 (8...12 масс.ч.) и полиэфиролигодиэфиракрилат ПДЕА-4 (18...22 масс.ч.) позволяет улучшить реологические свойства эпоксидных композиций и снизить остаточные напряжения в процессе эксплуатации покрытия. Эпоксидное связующее формируют и наносят на поверхность по такой технологии. Дозировка компонентов, гидродинамическое совмещения пластификаторов и ЭД-20 до получения однородной смеси, вакуумирование композиции в течение 40...60 мин, введение отвердителя ПЭПА. Полученную композицию в течение 10...20 мин наносят на предварительно обезжиренную поверхность методом пневматического распыления или используют как связующего для КМ. Указанный состав композиции и способ формирования защитного покрытия имеет технико-экономические преимущества по сравнению с известными материалами: высокие физико-механические свойства и теплостойкость за счет рационально подобранного состава ингредиентов, что обеспечивает оптимальную когезионную прочность композита; достаточные реологические свойства и низкие показатели остаточных напряжений. В дальнейшем на основе разработанного эпоксидного связующего формировали покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками различного функционального назначения.

**Покрытие 1.** Основное назначение – повышение коррозионной стойкости технологического оборудования [1].

В основу разработки поставлена задача повышения физико-механических свойств, снижения остаточных напряжений в защитных покрытиях и повышения их коррозионной стойкости путем выполнения эпоксикомпозитного покрытия, содержащего адгезионный слой, состоящий из эпоксидной смолы, отвердителя, неорганического наполнителя и поверхностный слой, выполненный из композиции, содержащий эпоксидную смолу, пластификатор, отвердитель и неорганический наполнитель. Адгезионный слой содержит газовую сажу, а поверхностный слой содержит алифатическую смолу, феррит и оксид хрома, с таким соотношением ингредиентов в слоях, масс.ч.: адгезионный слой: эпоксидная диановая смола - 100, отвердитель - 8...12, неорганический наполнитель: газовая сажа (20...40 мкм) - 20...30; поверхностный слой: эпоксидная диановая смола - 100, алифатическая смола - 10...20, отвердитель - 11...12, неорганический наполнитель: феррит (60...80 мкм) - 80...100, оксид хрома (20...40 мкм) - 30...50. При формировании поверхностного слоя с целью улучшения физико-механических и технологических свойств эпоксидную матрицу пластифицировали алифатической смолой ДЭГ-1 (ТУ 6-05-1645-73). Композицию формируют и наносят на поверхность по такой технологии. Нанесение на металлическую основу адгезионного слоя, после этого наносят поверхностный слой. Причем адгезионный слой наносят толщиной 0,1...0,3 мм, формируют при температуре 313...333 К в течение 20...30 мин. После этого наносят поверхностный слой толщиной 1,5...2,0 мм с последующей выдержкой покрытия в течение 2 часов. при нормальных условиях и отверждении при температуре 393...398 К в течение 2,0...2,1 часов. Введение наполнителя в поверхностный слой осуществляют после обработки эпоксидного олигомера электрогидравлическим разрядом [1].

**Покрытие 2.** Основное назначение – увеличение межремонтного ресурса работы технологического оборудования [2].

В основу разработки поставлена задача повышения адгезионной прочности защитных покрытий технологического оборудования, путем выполнения защитного покрытия, содержащего эпоксидную смолу, пластификатор, отвердитель и минеральный наполнитель: частицы оксида меди и феррита с таким соотношением ингредиентов, масс.ч.: эпоксидная диановая смола – 100, отвердитель – 8...10, минеральный наполнитель: оксид меди (60...80 мкм) - 80...100, феррит (20...40 мкм) – 40...50. Введение основного наполнителя оксида меди и дополнительного – феррита при оптимальных концентрациях обеспечивает формирование устойчивой к седиментации системы с высокими тиксотропными и адгезионными свойствами. Композицию формируют и наносят на поверхность по такой технологии. Подготовка поверхности, которая заключается в обезжиривания и удалении загрязнений, окалины, ржавчины с использованием пескоструйной обработки. Формирование композиций: приготовление матрицы (дозировка компонентов и их смешивание) и подготовка наполнителей (очистка дисперсных частиц от примесей методом ультразвуковой обработки). После получения однородных фракций порошки просушивают в сушильном шкафу при температуре 323...353К течение 2 часов. После подготовки наполнителей и дозирования компонентов полимерной матрицы готовят композицию. В дальнейшем проводят обработку композиций внешними полями. Установлены режимы обработки композиций внешними полями при оптимальных концентрациях дисперсных частиц различной природы с целью повышения адгезионной прочности защитных покрытий: магнитная обработка композиции с последующим ее ультрафиолетовым облучением [2]. После перемешивания компонентов матрицы вводят отвердитель при стехиометрическом соотношении компонентов.

**Покрытие 3.** Основное назначение – повышение циклической прочности технологического оборудования [3].

Поставленную задачу повышения циклической прочности технологического оборудования решено путем выполнения защитного покрытия, содержащего эпоксидную смолу, пластификатор, отвердитель и минеральный наполнитель: цемент и газовая сажа с таким соотношением ингредиентов, масс.ч.: эпоксидная диановая смола - 100, отвердитель - 8...10, минеральный наполнитель: цемент (60...80 мкм) - 80...100, газовая сажа (20...40 мкм) - 20...40. Введение основного наполнителя цемента и дополнительного – газовой сажи при оптимальной концентрации обеспечивает формирование композита с высокими показателями адгезионной и когезионной прочности. Это, в свою очередь, обеспечивает высокие показатели циклической прочности системы «эпоксидное покрытие – основа» при эксплуатации технологического оборудования при динамических нагрузках. Композицию формируют и наносят на поверхность по такой технологии. Подготовка поверхности. Приготовление матрицы (дозировка компонентов: эпоксидная смола – полиэфиролигодиэфиракрилат ПДЕА-4 – полиэфирный лак ПЭ-220 в соотношении: 10:2:1 и их совмещение). Подготовка наполнителей в выбранных соотношениях и их модификация эпоксидной смолой при концентрации (2:1). Нагрев в печи наполнителя, модифицированного смолой в течение 30 мин до температуры 373 К. Выдержка в печи наполнителя в течение 60 мин при температуре 373 К. Охлаждение наполнителя в печи до комнатной температуры. Гидродинамическое совмещение наполнителя и пластифицированной эпоксидной смолы ЭД-20 (в течение 3 мин). Ультрафиолетовое облучение композиции в течение 30 мин. Охлаждение композиции при нормальных условиях с последующим введением отвердителя (в течение 10 мин). Термическое сшивание композиции в течение 120 мин.

Полученные экспериментальные результаты сравнительных испытаний физико-механических, теплофизических свойств, коррозионной стойкости и устойчивости к износу разработанных и известных защитных покрытий свидетельствуют о высоких эксплуатационных характеристиках и целесообразности использования новых материалов.

**Выводы.** Высокая эффективность применения новых покрытий подтверждена испытаниями в производственных условиях при защите от коррозии и износа оборудования химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и судостроения. В упомянутых отраслях промышленности требования к защитным покрытиям особенно жесткие, поскольку технологическое оборудование в процессе эксплуатации подвергается одновременно постоянному воздействию атмосферных и агрессивных сред и гидроабразивного износа. Полученные результаты промышленных испытаний позволяет увеличить долговечность оборудования за счет

высокой устойчивости к износу и коррозионной стойкости, а также – в результате многократного восстановления разрушенных поверхностей полимеркомпозитами. Внедрение покрытий на предприятиях пищевой и химической промышленности обеспечивает увеличение межремонтного периода работы в 3,0...3,5 раза, повышение коррозионной стойкости оборудования в 2,5...2,7 раза, а устойчивости к износу – в 2,0...2,2 раза. Повышенные эксплуатационные свойства новых покрытий свидетельствуют об их высокой эффективности и необходимости расширения масштабов внедрения на предприятиях различных отраслей промышленности Украины.

1. Патент № 6884. Україна, МПК С09D163/00. Епоксикомпозитне покриття / М.В. Буряк, А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, О.В. Тотосько, І.О. Чихіра, М.А. Долгов (Україна). – № 20041210409; Заявл. 17.12.2004; Опубл. 16.05.2005, Бюл. №5. – 6 с.
2. Патент № 6883. Україна, МПК С09D163/00, С23С14/00. Спосіб отримання епоксикомпозитного покриття / М.В. Буряк, А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, О.В. Тотосько, І.В. Чихіра, В.З. Сай (Україна). – № 20041210406; Заявл. 17.12.2004; Опубл. 16.05.2005, Бюл. №5. – 6 с.
3. Патент № 68271. Україна, МПК С08L63/00. Епоксикомпозитне покриття / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, В.І. Бадищук, В.В. Левицький (Україна). – № 2003119904; Заявл. 04.11.2003; Опубл. 15.07.2004, Бюл. №7. – 6 с.