

А. В. Букетов^{1,*}, Ю. М. Шульга¹, І. П. Фесенко^{2,},
О. М. Безбах¹, О. А. Пастух^{3,***}**

¹Херсонська державна морська академія, м. Херсон, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

³Тернопільський національний технічний університет

ім. Івана Пулюя, м. Тернопіль, Україна

**buketov@tntu.edu.ua*

***igorfesenko@ukr.net*

****oleg.pastuh@gmail.com*

Збільшення ресурсу засобів водного транспорту внаслідок застосування багатофункціональних композитів з полімерною матрицею, ультрадисперсним алмазом і дискретним волокнистим наповнювачем

Розроблено полімерні композити з поліпшеними механічними і теплофізичними властивостями на основі епоксидної смоли. У епоксидний олігомер для підвищення характеристик матеріалів вводили ультрадисперсний алмаз та багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач (поліестер-віскоза-еластан). Досліджено властивості композитів: твердість, залишкові напруження, термічний коефіцієнт лінійного розширення. Встановлено, що оптимальний вміст багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача, що знаходиться в діапазоні $q = 0,02-0,03$ % (за масою) на 100 % (за масою) епоксидної матриці та 0,05 % (за масою) ультрадисперсного алмазу. Запропоновано моделі формування структури композитів у процесі їхнього зшивання. Вони охоплюють наявність у композитах безпосередньо полімеру, додаткового наповнювача у вигляді волокон, а також третьої структури – зовнішніх поверхневих шарів, які формуються навколо волокон у процесі полімеризації. Моделі ілюструють утворення структури композитів на мікро-, мезо- та макрорівнях.

Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, модифікована ультразвуком епоксидна матриця, ультрадисперсний алмаз, дискретні волокна, механічні та теплофізичні властивості, модель структуроутворення.

Модернізація і ремонт засобів річкового та морського транспорту, у тому числі й елементів суднових енергетичних установок на сучасних водних транспортних засобах, ґрунтуються на визначенні бажаних експлуатаційно-економічних показників суден. Встановлені вимоги до заміни (модернізації) чи відновлення (ремонт) деталей основних вузлів та механізмів передбачають надання останнім кращих показників експлуатаційних характеристик – надійності, збільшення міжремонтного ресурсу роботи, економічності, екологічності та ін.

Зазначимо, що у даному контексті надійність та міжремонтний ресурс роботи обладнання визначається такими властивостями, як корозійна та зносостійкість, а економічність виробів ґрунтується на показниках вартості інгредієнтів композитних матеріалів (КМ), які використовують для відновлення засобів водного транспорту. Водночас екологічній ефективності морського та річкового транспорту приділяють значну увагу в рамках глобальної стратегії зниження антропогенного впливу на оточуюче середовище. Міжнародна морська організація (ІМО) постійно впроваджує все нові законодавчі ініціативи для зниження негативного екологічного впливу суден під час їхньої експлуатації у світовому океані.

Тобто, достатньо високі вимоги ставлять до структури і властивостей матеріалів, які застосовують у разі модернізації та відновленні деталей машин і механізмів морського та річкового транспорту. З одного боку вони мають відрізнятися надійністю, що передбачає поліпшені антикорозійні властивості, з іншого – мають бути економічно вигідними та екологічно чистими.

З врахуванням цього, на сьогодні для реалізації даних цілей у водному транспорті широко застосовують полімерні КМ на основі як термопластичних, так і реактопластичних матеріалів. Перша група КМ (термопласти) знайшли досить широке розповсюдження в процесі формуванні виробів, які експлуатують в машинному відділенні у вузлах тертя. Термопластичні композити працюють за невисоких (40–80 °С) температур, що дозволяє збільшити довговічність деталей, наприклад підшипників тертя, за рахунок формування у області тертя третього тіла [1–4]. Це дозволяє суттєво підвищити ресурс роботи виробів, у тому числі й в умовах дії гідроабразиву. Останнє є актуальним, особливо для суден, у яких передбачена система охолодження механізмів морською чи рірковою водою.

Другу групу КМ (реактопласти) широко застосовують на сучасних суднах для антикорозійного захисту виробів, а також для поліпшення їхніх фізико-механічних та теплофізичних властивостей [5–8]. Перспективним у цьому плані є застосування полімерних композитів у вигляді захисних покриттів на дейдвудних валах, насосах та сепараторах, трубопроводах, палубах і бортах суден в цілому. Це дозволяє суттєво поліпшити механічні, теплофізичні, антикорозійні та інші експлуатаційні характеристики машинних комплексів і механізмів під впливом статичних і динамічних навантажень.

Особливо актуальним є застосування полімерних КМ на основі епоксидних зв'язок. Такі матеріали відзначаються достатньою технологічністю в процесі нанесення на деталі зі складним профілем поверхні та підвищеними експлуатаційними характеристиками в необхідних умовах роботи обладнання. Ефективність застосування КМ на основі епоксидних матриць зумовлена оптимальним співвідношенням високих їхніх показників адгезійних та когезійних властивостей, що визначають довговічність захисних покриттів. Адже відомо [5], що дисбаланс між показниками таких властивостей призводить до передчасного відшарування чи розтріскування захисних адгезивів.

Водночас зазначимо, що для додаткового покращення властивостей полімерних КМ у епоксидне зв'язуюче вводять пластифікатори, модифікатори і каталізатори. Вони дозволяють поліпшити пластичність епоксикомпозитів (у випадку застосування пластифікаторів), що у багатьох випадках є необхідним для захисту деталей, які працюють в умовах згинання та кручення. Крім того, для збільшення показників адгезійної чи когезійної міцності, ударної в'язкості, твердості полімерних КМ у епоксидну зв'язку вводять каталізатори та модифікатори за незначного вмісту. Такі захисні покриття застосовують

під час формування чи відновлення виробів, які експлуатують за статичних або динамічних навантажень, а також за широкого градієнта знакозмінних температур.

Зокрема, авторами [9, 10] розглянуто механізм реакції утворення гібридного олігомеру на основі комплексних сполук металу і олігофенілену. Визначено структуру, яка утворюється в результаті такої реакції. Встановлено вплив добавки диметилсульфоксиду на підвищення виходу основного продукту реакції і запропоновано механізм цього впливу, що ґрунтується на зміні конформаційних особливостей олігофеніленів в процесі синтезу. Отримані олігомери перспективні в якості зв'язок для композитів з надтвердих матеріалів.

Окрім того, слід виокремити суттєвий вплив наповнювачів на надійність полімеркомпозитних виробів чи покриттів, які експлуатують у водному транспорті. Такі добавки вводять у широкому діапазоні відносно об'єму полімерної матриці, що дозволяє активувати процеси міжфазової взаємодії під час формування епоксидних КМ і, як наслідок, суттєво підвищити показники їхніх передбачуваних властивостей.

Зазначимо, що впродовж останніх десятиліть достатньо широко застосовують нано- та мікродисперсні мінеральні й органічні добавки. Водночас, залежно від умов експлуатації, формують КМ з необхідними кращими властивостями через введення нанодобавки у кількості 0,001–0,1%¹ відносно 100% епоксидної матриці, а також мікронаповнювачі у кількості 1–100% на 100% епоксидної матриці [11–18].

Раніше було досліджено механічні [19], адгезійні властивості [20] та динаміку руйнування епоксидних композитів [21] з різним вмістом наночастинок ультрадисперсного алмазу. Визначено оптимальний вміст ультрадисперсного алмазу в композитах з підвищеними показниками адгезійної і когезійної міцності, який становить 0,05% на 100% олігомеру ЕД-20. Методом інфрачервоного (ІЧ) спектрального аналізу встановлено хімічну активність поверхні частинок ультрадисперсного алмазу, де присутні аміногрупи –C–C–, –C–N–, –C–O–, –C–O–C–, –CO–O–CO–, –C≡N та наявні групи –Н біля sp^3 -атома вуглецю. Отримані результати дозволяють стверджувати про наявність активності наповнювача під час фізико-хімічної взаємодії в процесі зшивання епоксидних КМ, що передбачає підвищення їхньої межі міцності. Отже, авторами обґрунтовано механізм руйнування зразків у разі ударного навантаження, який поєднує етап зародження тріщини, її зростання та безпосередньо руйнування матеріалів, що підтверджено результатами дослідження під час високошвидкісного (5,2 м/с) ударного навантаження, а також аналізом РЕМ-зображень поверхні руйнування композитів з частинками ультрадисперсного алмазу. Доведено, що наповнення епоксидної матриці ультрадисперсним алмазом за такого вмісту зумовлює зміну конформаційного набору макромолекул і формування адсорбційного шару полімеру навколо частинок наповнювача, що, як наслідок, змінює топологічну структуру матеріалів і забезпечує поліпшення їхньої когезійної міцності. Виходячи з цього, можна стверджувати, що введення частинок ультрадисперсного алмазу у епоксидний полімер за незначного вмісту є доцільним і необхідним для розроблення матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

В [22, 23] доведено, що для поліпшення властивостей полімерних КМ також доцільно вводити неперервні і дискретні волокна різної фізичної природи. В [24] показано необхідність активації неперервних скляних, вуглецевих

¹ Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за масою).

та базальтових волокон ультразвуковою кавітацією з метою активації їхньої поверхні до міжфазової взаємодії під час структуроутворення епоксидних КМ. Крім того, важливість такого ультразвукового оброблення на попередній стадії формування композитів з наперед заданими властивостями обґрунтовано в [25]. Зокрема, показано, що така попередня обробка епоксидних композицій з дискретними вуглецевими FC–Н волокнами забезпечує суттєве підвищення показників адгезійної міцності, руйнівних напружень під час згинання та ударної в'язкості КМ. Слід зауважити, що завдяки активності поверхні дискретних волокон до міжфазової взаємодії під час структуроутворення епоксидних КМ, вміст добавки у гетерогенній системі має бути незначним (0,01–2,00 % на 100 % епоксидної матриці).

З врахуванням зазначеного вище, можна констатувати що є доцільність проведення дослідження у напрямку покращення властивостей епоксидних КМ за допомогою використання активних до міжфазової взаємодії дискретних волокон за незначного їхнього вмісту в зв'язці. Особливо перспективним є використання багатофункціонального наповнювача, який у комплексі містить ультрадисперсний алмаз та дискретні волокна різної природи. На думку авторів, це дозволить водночас покращити як механічні, так і теплофізичні властивості епоксидних КМ, що у подальшому забезпечить підвищення їхніх антикорозійних характеристик.

Враховуючи вищенаведене, метою даної роботи було встановлення закономірностей впливу вмісту ультрадисперсного алмазу та багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача на основні механічні та теплофізичні властивості полімерних епоксидних композитів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як основний компонент для матеріалу зв'язки під час формування епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587–84), який має високу адгезійну та когезійну міцність, незначну усадку і технологічність у разі нанесення на поверхню складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202–78), що дозволяє затверджувати матеріали за кімнатних температур. Відомо [20], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Характеристики епоксидного діанового олігомеру і твердника наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики компонентів епоксидної зв'язки [20]

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

Як основний наповнювач було використано ультрадисперсний алмаз (УДА), який отримано за допомогою детонаційного синтезу в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. Методом електронної мікроскопії визначено розмір часток алмазу, який становить $d = 4–6$ нм. Що стосується складу синтезованого УДА слід зазначити, що крім вуглецю в

структурі часток виявлено значну кількість гетероатомів, причому вміст останніх залежить від умов синтезу матеріалу, його очищення і подальшої обробки [26]. УДА складається з вуглецю (80–88 %), який, в основному, знаходиться в алмазній фазі, додатково в частках присутній кисень (10 % і більше), водень (0,5–1,5 %), азот (2–3 %) і вогнетривкий залишок (0,5–8,0 %), що складається з оксидів, карбідів і солей різних елементів, таких як Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb тощо. [27]. Ці сполуки, як і неалмазний вуглець, відносяться до групи твердофазних домішок.

Для підтвердження активності наповнювача до міжфазової взаємодії полімер–наповнювач було проведено ІЧ спектральний аналіз часток УДА. Визначали хімічну активність часток, тобто наявність активних груп на їхній поверхні. ІЧ спектральним аналізом часток УДА (рис. 1) виявлено смуги поглинання за хвильового числа $\nu = 482,20 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про присутність вогнетривкового залишку, який утворюється під час синтезу ультрадисперсних часток. Смуги поглинання у діапазоні хвильових чисел $\nu = 914,26\text{--}972,12 \text{ см}^{-1}$ свідчать про валентні коливання зв'язків --C--C-- , --C--N-- , --C--O-- і присутності аміногруп $\text{CH}_2\text{--NH}_2$, $\text{CH}_2\text{--NH--CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{N}$. Смуга поглинання за хвильового числа $\nu = 1122,57 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність на поверхні груп C--O--C-- . Смуга поглинання за хвильового числа $\nu = 1253,73 \text{ см}^{-1}$ пов'язана з коливаннями алмазної решітки. Слід зазначити, що внаслідок накладання смуг поглинання у області хвильових чисел $\nu = 1190\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ ідентифікувати наявність зв'язків не вдалося. Припускали, що область хвильових чисел $\nu = 1190\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ характеризує коливання зв'язків --C--O--C-- , --CO--O--CO-- і валентні коливання зв'язків C--C .

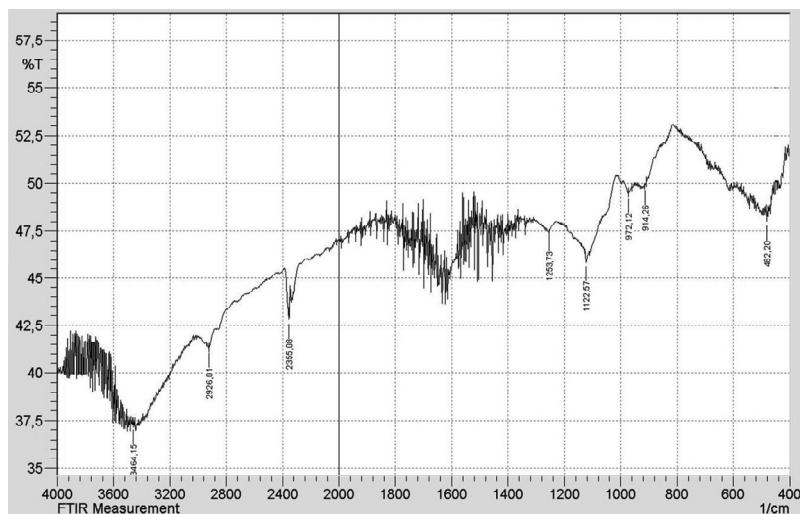


Рис. 1. Спектр часток УДА у області хвильових чисел $\nu = 400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Смуга поглинання за хвильового числа $\nu = 2355,08 \text{ см}^{-1}$ характерна для зв'язків $\text{C}\equiv\text{N}$. Смуга поглинання за хвильового числа $\nu = 2926,01 \text{ см}^{-1}$ характеризує наявність групи --H біля sp^3 -атома вуглецю. Інтенсивна смуга поглинання $\nu = 3436,15 \text{ см}^{-1}$ зумовлена коливаннями атомів водню в гідроксильних групах адсорбованої на поверхні алмазних часток води.

Отже, ІЧ спектральний аналіз часток УДА дозволив виявити значну кількість зв'язків на поверхні часток УДА, здатних взаємодіяти з епоксидною зв'язкою, утворюючи просторову сітку полімеру з максимальним ступенем зшивання.

Для покращення механічних та теплофізичних властивостей епоксидних КМ у епоксидну зв'язку додатково вводили багатофункціональний дискретний волокнистий наповнювач (БДВН) у вигляді наступних хімічних речовин: поліестер – 52 %, віскоза – 40 %, еластан – 8 %. Розміри дискретних волокон: $l = 0,8\text{--}1,2$ мм, $d = 22\text{--}26$ мкм.

Було досліджено фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидних композитів.

Твердість КМ визначали за методом Брінелля згідно ГОСТ 4670–2015. Пластмаси. Визначення твердості. Метод вдавлювання кульки (ISO 2039-1:2001, MOD) на приладі ТШП-4.

Для визначення залишкових напружень у покриттях застосовували консольний метод [24, 25].

Досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних КМ, який розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури і апроксимували цю залежність експоненціальною функцією відповідно до ISO 11359-2. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка під час підвищення температури. Розміри зразків були $65 \times 12 \times 12$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм, точність вимірювання зразків перед дослідженням становила $\pm 0,01$ мм, швидкість нагрівання зразків $v_T = 2$ К/хв.

Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення зміни розмірів зразка $\Delta l = 0,001$ мм.

Додатково було досліджено структуру КМ методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР спектроскопія). ЕПР спектри досліджували на спектрометрі марки CMS-8400. Під час аналізу ЕПР спектрів за допомогою програми EPR Commander 4.0 визначали наступні характеристики: ширину (розраховували як різницю між значеннями магнітного поля у точках мінімуму і максимуму спектру); інтенсивність (максимальну різницю амплітуд на фрагменті); концентрацію парамагнітних центрів (розрахунок подвійного інтегралу фрагмента).

ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕЖИМИ ФОРМУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ

Технологія формування епоксидних композитів полягає у наступному. На початковому етапі підігрівали епоксидну смолу до температури $T = 353 \pm 2$ К, витримували її у тепловому полі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв. Охолоджували олігомер до кімнатної температури ($T = 293 \pm 2$ К), після чого проводили його ультразвукову активацію впродовж $\tau = 1,0 \pm 0,1$ хв.

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

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

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

Зазначимо, що реакції отвердження епоксидних смол поліетиленполіамінами є досить екзотермічними. За такої умови композиції після приготування наносять на поверхню методом пневматичного розпилення. Попередньо вводять твердник у відповідному співвідношенні в композицію з об'ємом 100±5 мл та проводять гідродинамічне суміщення компонентів. Після цього суміш вводять у контейнер пульверизатора для подальшого розпилення. Зауважимо, що збільшення об'єму робочої композиції призведе до екзотермічних реакцій у контейнері пульверизатора.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Зазначимо, що спектр використання матеріалів, які розробляли у даній роботі, стосується переважно морської галузі. Тобто, планували їхнє застосування у вигляді покриттів антикорозійного призначення для захисту деталей машин та механізмів водного транспорту. Зауважимо, що антикорозійні покриття засобів морського та річкового транспорту мають відзначатися найкращими когезійними властивостями в умовах впливу не лише динамічних чи статичних навантажень, але й підвищених температур. Тому вважали за необхідне у першу чергу дослідити таку механічну властивість матеріалів як твердість, а також визначити значення залишкових напружень, які є важливим опосередкованим показником довговічності та, як наслідок, старіння захисних покриттів.

Крім того, однією з основних теплофізичних властивостей композитів є ТКЛР, який характеризує вплив теплового поля на зміну лінійних параметрів матеріалів, що у подальшому визначає динаміку їхніх мікро- та макроструктурних змін у процесі експлуатації. Водночас, з метою підтвердження результатів експериментальних досліджень проводили аналіз структури матеріалів методом ЕПР спектроскопії, що дозволяє побудувати модель формування композитів на мікро- та мезорівнях.

Як було показано вище, авторами [19, 21] уже досліджено механічні властивості та динаміку руйнування епоксидних композитів з різним вмістом наночастинок ультрадисперсного алмазу і встановлено його оптимальний вміст у епоксидній зв'язці – 0,05 % на 100 % епоксидного олігомеру ЕД-20. Також встановлено хімічну активність поверхні частинок ультрадисперсного алмазу до міжфазової взаємодії, яка характеризується присутністю аміногруп, $-C-C-$, $-C-N-$, $-C-O-$, $-C-O-C-$, $-CO-O-CO-$, $-C\equiv N$ груп і наявністю групи $-H$ біля sp^3 -атома вуглецю.

Виходячи з цього, у даній роботі ці результати взято за основу і надалі розробляли матеріали з поліпшеними властивостями за допомогою введення БДВН до розробленої попередньо зв'язки (епоксидний олігомер (100 %) + ультрадисперсний алмаз (0,05 %)).

На початковому етапі експериментально встановлено, що твердість за Брінеллем HV модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці становить 34 МПа (рис. 2). Додаткове уведення в модифіковане епоксидну зв'язку БДВН за мінімального (серед усього спектру досліджуваних у даній роботі матеріалів) вмісту ($q = 0,01$ %) забезпечує підвищення твердості композита до $HV = 48$ МПа. Це, у першу чергу, свідчить про активність дискретних волокон до взаємодії з епоксидним олігомером під час структуроутворення композита. На думку авторів, введення у модифіковану ультрадисперсним алмазом зв'язку багатофункціонального наповнювача забезпечує активну взаємодію епоксидних і гідроксильних груп епоксидного олігомеру з повторювальними сегментами $C-O-C$, які містяться на поверхні волокон еластану. Крім того, у разі фор-

мування структурної сітки композита беруть також атоми Na^+ і S^- , які є у структурі дискретних волокон віскози, та гідроксильні OH -групи еластану. Усе наведене вище у комплексі забезпечує суттєве збільшення густини просторової сітки полімеру у композиті, що зумовлює суттєве підвищення його твердості, порівняно з модифікованою ультрадисперсним алмазом полімерною матрицею, навіть за незначного вмісту наповнювача.

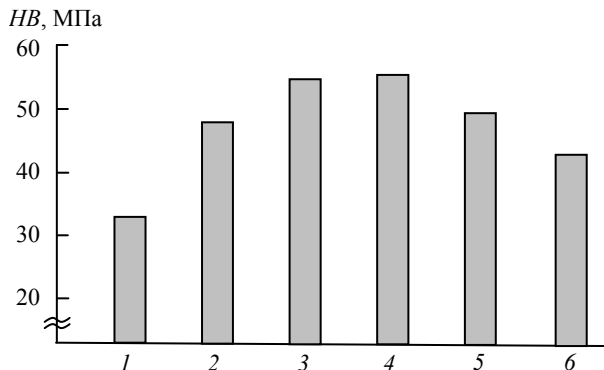


Рис. 2. Залежність твердості за Брінеллем HV від вмісту q БДВН у КМ: модифікована ультрадисперсним алмазом епоксидна матриця, контрольний зразок (1), $q = 0,01$ (2), $0,02$ (3), $0,03$ (4), $0,04$ (5), $0,05$ (6) %.

Надалі збільшення вмісту БДВН у КМ до $q = 0,02$ – $0,03$ % забезпечує додаткове підвищення твердості HV матеріалів від 34 МПа (для модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці) до 56–58 МПа (у 1,7 разів). Такий діапазон вмісту багатофункціонального дискретного наповнювача є оптимальним (або критичним), позаяк твердість таких матеріалів серед усього спектру досліджуваних композитів на гістограмі HV – q є максимальною. Доведено (див. рис. 2), що подальше збільшення вмісту добавки призводить до погіршення механічних властивостей КМ. Зокрема, композити, що містять БДВН у кількості $q = 0,04$ – $0,05$ % мають показник твердості $HV = 46$ – 52 МПа.

Залежність залишкових напружень від вмісту наповнювача в композиті має аналогічний характер. Показано, що залишкові напруження σ_3 для модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці становлять 1,4 МПа (рис. 3). Наповнення КМ добавкою у кількості $q = 0,01$ % забезпечує формування покриття із залишковими напруженнями σ_3 , які становлять 1,63 МПа. Отримані результати підтверджують висловлене вище припущення стосовно активації фізико-хімічних процесів міжфазової взаємодії під час зшивання епоксидних композитів у присутності багатокомпонентного дискретного наповнювача. Загальновідомо [13, 14], що введення активного наповнювача приводить до збільшення кількості як фізичних, так і хімічних зв'язків у одиниці об'єму на межі поділу фаз добавка–полімер. Це приводить до збільшення густини структурної сітки композита, що передбачає формування гетерогенної системи з кінетично невірноваженим станом. Очевидно, що у цьому випадку зростають залишкові напруження у КМ, які є показником стану зшитої системи. Але з часом вони можуть релаксувати зі збільшенням ресурсу роботи розроблених матеріалів.

Встановлено, що введення БДВН у модифіковане ультрадисперсним алмазом епоксидної зв'язки в кількості $q = 0,02$ – $0,03$ % забезпечує максимальне на кривій залежності σ_3 – q зростання показників залишкових напружень σ_3 від

1,4 МПа (для модифікованої епоксидної матриці) до 1,66–1,68 МПа (див. рис. 3). Отримані дані добре узгоджуються з результатами дослідження твердості КМ, оскільки саме за такого вмісту БДВН спостерігали максимальні показники механічних характеристик розроблених композитів. Надалі збільшення вмісту добавки у КМ до $q = 0,04\text{--}0,05\%$ приводить до зменшення залишкових напружень у покриттях, значення яких становить $\sigma_3 = 1,52\text{--}1,60$ МПа.

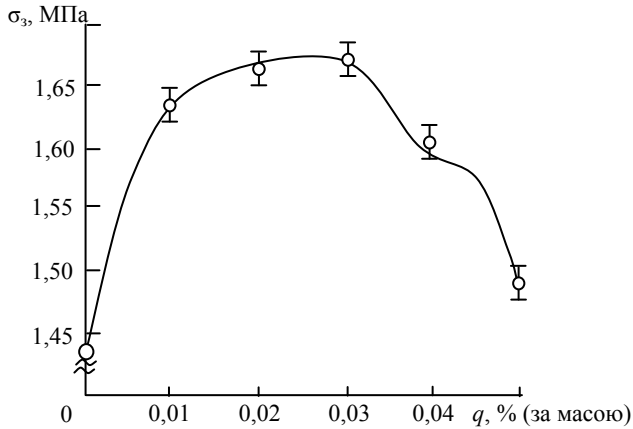


Рис. 3. Залежність залишкових напружень σ_3 у КМ від вмісту q добавки БДВН.

Наведені вище результати доводять, що максимальні значення твердості і, відповідно, залишкових напружень композитів відповідають вмісту наповнювача, що знаходиться в діапазоні $q = 0,02\text{--}0,03\%$ на 100 % епоксидного олігомеру та 0,05 % ультрадисперсного алмазу. У такому випадку формуються композити, твердість *НВ* яких, порівняно з модифікованою ультрадисперсним алмазом епоксидною матрицею, підвищується від 34 до 56–58 МПа (у 1,7 разів), а залишкові напруження σ_3 за такої умови збільшуються від 1,40 до 1,66–1,68 МПа (у 1,2 разів).

Як було зазначено вище, судна річкового і морського флоту експлуатують у різних кліматичних поясах, причому їхня зміна часто відбувається впродовж незначного проміжку часу (впродовж 2–4 діб). Тому важливе значення має поведінка захисних покриттів в умовах впливу теплового поля, причому за різних температурних режимів експлуатації. Зазначимо, що градієнт останніх може бути достатньо великим і змінюватись у тому числі й циклічно з великою швидкістю. У зв'язку з цим у роботі передбачено проведення досліджень з метою встановлення значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) розроблених КМ за різних температур. Виходячи з досвіду і умов експлуатації сучасних суден було визначено температурні діапазони дослідження: 303–323, 303–373, 303–423, 303–473 К.

Встановлено (рис. 4, табл. 2), що у діапазоні невисоких (303–323 К) температур максимальні значення ТКЛР має модифікована ультрадисперсним алмазом епоксидна матриця ($\alpha = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Уведення БДВН у кількості $q = 0,01\text{--}0,05\%$ забезпечує зменшення ТКЛР до $\alpha = (3,8\text{--}4,7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, мінімальне ($3,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) значення ТКЛР отримано для композита із вмістом дискретних волокон у кількості $q = 0,04\%$. Як було показано вище, такий ефект зумовлено кращою когезійною міцністю розроблених КМ порівняно з модифікованою ультрадисперсним алмазом епоксидною матрицею за рахунок

формування нових фізико-хімічних зв'язків у структурі полімеру на межі поділу фаз, і ці когезійні властивості не змінюються під час експлуатації матеріалів за даного діапазону температур.

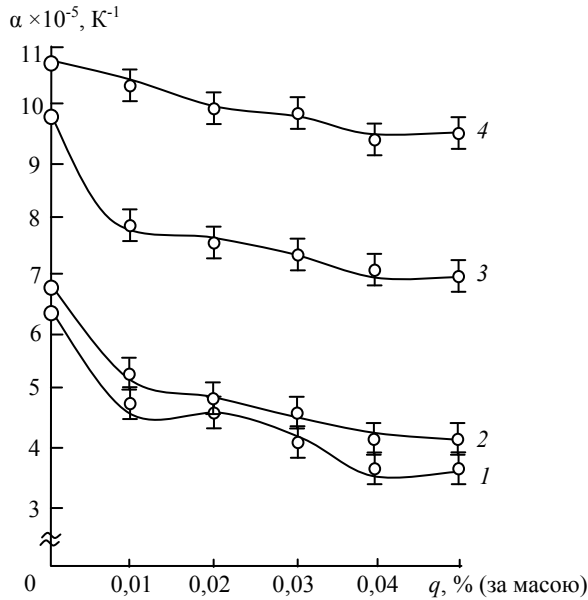


Рис. 4. Залежність ТКЛР α КМ від вмісту добавки q БДВН в різних температурних діапазонах дослідження: 303–323 (1), 303–373 (2), 303–423 (3), 303–473 (4) К.

Таблиця 2. Термічний коефіцієнт лінійного розширення КМ для різних температурних діапазонів дослідження

Вміст БДВН, q, %	ТКЛР α, ·10 ⁻⁵ К ⁻¹			
	Температурний діапазон дослідження, К			
	303–323	303–373	303–423	303–473
–	6,3	6,8	9,9	10,9
0,01	4,7	5,2	7,9	10,8
0,02	4,3	5,0	7,8	10,4
0,03	4,1	4,9	7,6	10,2
0,04	3,8	4,7	7,2	10,0
0,05	3,9	4,7	7,4	10,2

У діапазоні температур 303–373 К ТКЛР для модифікованої епоксидної матриці підвищується і становить $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Аналогічно зростають, порівняно з попереднім діапазоном температур, і показники ТКЛР досліджуваних композитів. Для КМ показники ТКЛР становлять $(4,7\text{--}5,2) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Зазначимо, що у цьому випадку найнижчі ($\alpha = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) показники ТКЛР мають композити з наповнювачем у кількості $q = 0,04\text{--}0,05$ %. Збільшення показників ТКЛР у даному діапазоні температур, порівняно з попереднім, зумовлено, у першу чергу, з руйнуванням фізичних зв'язків у КМ, які виникають у матеріалах у разі їхнього зшивання за рахунок наявності сил Ван-дер-Ваальса. У такому випадку збільшується міжмолекулярний розподіл на одиницю об'єму полімеру, а отже, й збільшується гнучкість макромолекул за рахунок зменшен-

ня жорсткості гетерогенних систем в цілому. Очевидно, що це призводить до збільшення показників ТКЛР усіх без винятку досліджуваних матеріалів.

У діапазоні температур 303–423 К спостерігали суттєве зростання ТКЛР КМ. Зокрема, для модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці ТКЛР зростає від $6,3 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у 1,6 разів). Це зумовлено тим, що у даному температурному діапазоні знаходиться точка склування полімерних композитів і за температур, які вищі від неї, відбувається інтенсивне зменшення термостабільності матеріалів. З точки зору термодинаміки це можна пояснити збільшенням амплітуди коливань бокових, хімічно зв'язаних, груп макроланцюгів полімеру. У результаті цього зростає термодинамічна і кінетична невривноваженість гетерогенних систем, що призводить до збільшення лінійних параметрів досліджуваних зразків. Зауважимо, що у вибраному температурному діапазоні найменший ТКЛР ($\alpha = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) серед усього спектру досліджуваних композитів має КМ із вмістом добавки у кількості $q = 0,04 \%$.

Збільшення (до 303–473 К) температурного діапазону призводить до додаткового підвищення ТКЛР досліджуваних матеріалів (див. рис. 4, табл. 2) і різниця показників теплофізичних властивостей між матрицею та розробленими композитами вже не така значна порівняно з попередніми результатами. У даному випадку показники ТКЛР знаходяться в межах $\alpha = (10,0–10,9) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У цьому діапазоні температурних досліджень найменший ТКЛР ($\alpha = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) має матеріал із вмістом БДВН у кількості $q = 0,04 \%$.

Отже, на основі наведених вище результатів дослідження ТКЛР полімерних композитів можна констатувати наступне.

Встановлено, що ТКЛР композитів із БДВН у кількості $q = 0,01–0,05 \%$ у діапазоні температур 303–323 К зменшується відносно модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці у 1,3–1,7 разів (від $6,3 \cdot 10^{-5}$ до $(3,8–4,7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Мінімальне значення ТКЛР ($\alpha = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) отримано для композита із вмістом дискретних волокон у кількості $q = 0,04 \%$, що зумовлено кращою когезійною міцністю розробленого композита порівняно з модифікованою епоксидною матрицею за рахунок формування нових фізико-хімічних зв'язків у структурі полімеру на межі поділу фаз під час його зшивання.

Доведено, що у діапазоні температур 303–373 К найнижчі показники ТКЛР ($\alpha = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) мають композити з наповнювачем у кількості $q = 0,04–0,05 \%$, що є меншим, порівняно з модифікованою матрицею, у 1,4 разів. Збільшення показників ТКЛР у даному діапазоні температур, порівняно з попереднім, зумовлено збільшенням міжмолекулярного розподілу на одиницю об'єму полімеру за рахунок руйнування фізичних зв'язків у композитах, які виникають під час їхнього зшивання за рахунок наявності сил Ван-дер-Ваальса.

У температурному діапазоні ($\Delta T = 303–423 \text{ K}$), який охоплює температуру склування, спостерігали суттєве зростання ТКЛР КМ. Зокрема для модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці ТКЛР збільшується від $6,3 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у 1,6 разів) за рахунок зменшення термодинамічної і кінетичної рівноваги гетерогенних систем. Відповідно це призводить до збільшення лінійних параметрів досліджуваних матеріалів. У даному температурному діапазоні найменшим ТКЛР ($\alpha = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) серед усього спектру досліджуваних композитів має матеріал із вмістом добавки у кількості $q = 0,04 \%$.

На основі наведеного вище можна стверджувати, що оптимальні показники ТКЛР серед усіх діапазонів досліджуваних температур отримано для ком-

позита із вмістом багатofункціонального дискретного волокнистого наповнювача у кількості $q = 0,04\%$ на 100% епоксидного олігомеру ЕД-20 та $0,05\%$ ультрадисперсного алмазу.

З метою підтвердження наведених вище результатів експериментальних випробувань та теоретичних припущень додатково проведено дослідження структури розроблених композитів. Для цього використано метод ЕПР спектроскопії, який є основним для аналізу кількості неспарених електронів на одиницю об'єму зразка. За отриманими даними розраховують інтенсивність та ширину піка спектра, що дозволяє встановити кількість парамагнітних центрів у КМ. Останні свідчать про кількість вільних радикалів у матеріалах. Зазначимо, що вільні радикали не взаємопов'язані хімічно з макромолекулами полімеру або з активними центрами на поверхні дискретного наповнювача, тому можна робити висновки про ступінь гелеутворення у КМ, а, відповідно, й про його когезійні властивості.

Зауважимо, що під поняттям “вільні радикали” розуміли наступне:

– по-перше, це активні $-C-C-$, $-C-N-$, $-C-O-$, $C-O-C-$, $-CO-O-CO-$ і $C\equiv N$ зв'язки, які виявлено на поверхні наповнювача УДА методом ІЧ-спектроскопії;

– по-друге, це сегменти $C-O-C$, які містяться на поверхні волокон еластану, крім того, слід врахувати також наявність атомів Na^+ і S^- , які є у структурі дискретних волокон віскози, та гідроксильні ОН-групи еластану – тобто компонентів, які входять у структуру БДВН;

– по-третє, це гідроксильні, карбонільні, епоксидні та карбоксильні групи у структурі ланцюга епоксидного олігомеру.

Після полімеризації не усі згадані вище активні центри у вигляді груп чи атомів беруть участь у міжфазовій взаємодії. Отже, у полімерному композиті існують вільні радикали – активні парамагнітні центри, кількість яких аналізують методом ЕПР-спектроскопії.

У табл. 3 наведено основні характеристики ЕПР-спектрів досліджуваних у роботі КМ, а на рис. 5 – загальний вигляд ЕПР-спектру та його характеристики для модифікованої ультразвуком епоксидної матриці. Зазначимо, що концентрацію парамагнітних центрів розраховували за шириною та інтенсивністю піка спектрів КМ, адже саме площа піка на лінії поглинання у спектрах ЕПР пропорційна кількості парамагнітних частинок.

Таблиця 3. Характеристики ЕПР-спектрів епоксидних КМ

Вміст БДВН $q, \%$	Ширина піка $b, \text{ мТл}$	Інтенсивність піка $h, \text{ мТл}$	Концентрація парамагнітних центрів $N \cdot 10^{-21}$
–	9,8	2331	1,22
0,01	10,1	2182	1,18
0,02	10,4	2053	1,14
0,03	10,8	1784	1,11
0,04	10,7	1657	1,09
0,05	10,6	1812	1,12

Загальний аналіз результатів, наведених у табл. 3, дозволяє констатувати, що показники ширини та інтенсивності піка на ЕПР-спектрах є взаємозалежними. Іншими словами – найменшій ширині піка (наприклад, для модифікованої ультрадисперсним алмазом епоксидної матриці $b = 9,8 \text{ мТл}$) відповідає найбільша серед усіх досліджуваних матеріалів інтенсивність піка ($h =$

2331 мТл). За такої умови саме остання в основному визначає кількість парамагнітних центрів, тобто – вільних радикалів у полімерних КМ.

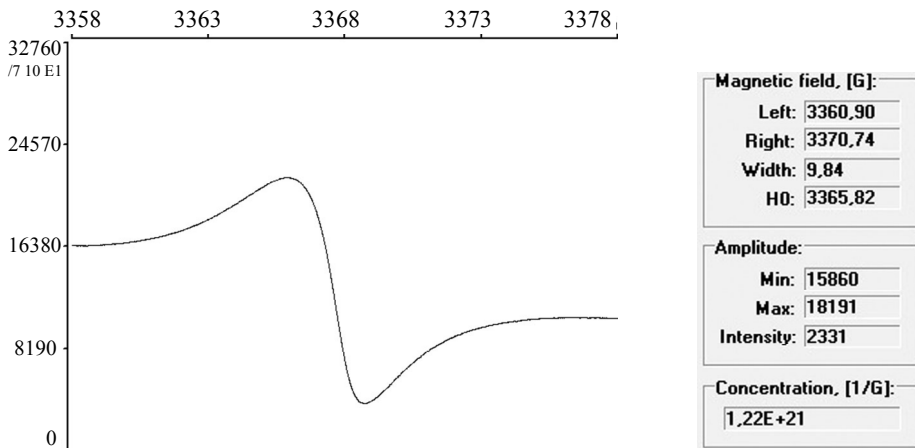


Рис. 5. ЕПР-спектр та його характеристики для модифікованої епоксидної матриці.

Експериментально встановлено (див. табл. 3), що максимальною концентрацією парамагнітних центрів ($N = 1,22 \cdot 10^{21}$) відзначається модифікована ультрадисперсним алмазом епоксидна матриця, що дозволяє зробити висновок про її незначні когезійні властивості порівняно з іншими досліджуваними матеріалами. Уведення у модифіковану зв'язку БДВН за вмісту $q = 0,01-0,02$ % забезпечує формування матеріалів, які мають концентрацією парамагнітних центрів $N = (1,14-1,18) \cdot 10^{21}$. Це свідчить про те, що у таких КМ кількість вільних радикалів порівняно з матрицею зменшується, а, отже, їхні когезійні властивості є кращими. Тобто, отримані дані підтверджують наведені вище результати експерименту, де показано, що введення дискретних волокон забезпечує підвищення твердості КМ й залишкових напружень у покриттях, а також сприяє зниженню ТКЛР матеріалів.

Крім того, встановлено, що найменшу ($N = (1,09-1,11) \cdot 10^{21}$) концентрацію парамагнітних центрів має КМ з БДВН у кількості $q = 0,03-0,04$ %. Саме за такого вмісту наповнювача отримали найвищі серед досліджуваних матеріалів показники механічних та найнижчі значення теплофізичних властивостей КМ. Як доведено в [24, 25], це свідчить про підвищення ступеня зшивання таких композитів внаслідок інтенсивної взаємодії активних центрів (у нашому випадку сегментів С–О–С, атомів Na^+ і S^- та гідроксильні ОН-груп) на поверхні наповнювача з епоксидними та гідроксильними групами епоксидного зв'язуючого. У результаті формуються матеріали, які відзначається сітковою структурою полімеру з максимальним ступенем зшивання. Це, у свою чергу, забезпечує суттєве підвищення показників їхніх механічних та теплофізичних властивостей [14–17].

Результати дослідження механічних та теплофізичних властивостей було підтверджено методом ЕПР-спектроскопії. Доведено, що мінімальною ($N = (1,09-1,11) \cdot 10^{21}$) концентрацією парамагнітних центрів відрізняються полімерні композити з найбільшими показниками твердості і найменшими значеннями ТКЛР. Отримані дані свідчать про доцільність і необхідність використання БДВН для формування матеріалу з рівномірно розподіленою структурою та кращими властивостями.

Моделі формування структури композитних матеріалів

Було досліджено фізико-хімічні механізми поліпшення властивостей КМ за вмісту у полімері різної кількості наповнювача. Було враховано, що в [28, 29] розглянуто процеси формування трикомпонентної гетерогенної системи після зшивання композитів. Вона охоплює наявність у композитів безпосередньо полімеру, наповнювача, а також третьої структури – зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), які формуються навколо волокон у процесі полімеризації (рис. 6, *a*). Було показано [28], що структура ЗПШ (об'єм, ступінь зшивання) залежить від багатьох факторів, зокрема – кількості наповнювача, його хімічно і фізично активності до міжфазової взаємодії, розміру волокон. Крім того, у процесі формування матеріалів макромолекули епоксидного олігомера, як було зазначено вище, взаємодіють з активними центрами на поверхні волокон, що було підтверджено раніше методами фізико-механічних та теплофізичних досліджень, а також методом ЕПР-спектроскопії. У результаті у ЗПШ навколо дискретних волокон утворюються впорядковані області у вигляді надмолекулярних структур – сиботаксисів (рис. 7, *a*). Тобто, якщо розглядати макромолекули епоксидного олігомера з точки зору фізики, можна бути впевненим у наявності у них дипольного моменту. У подальшому можна

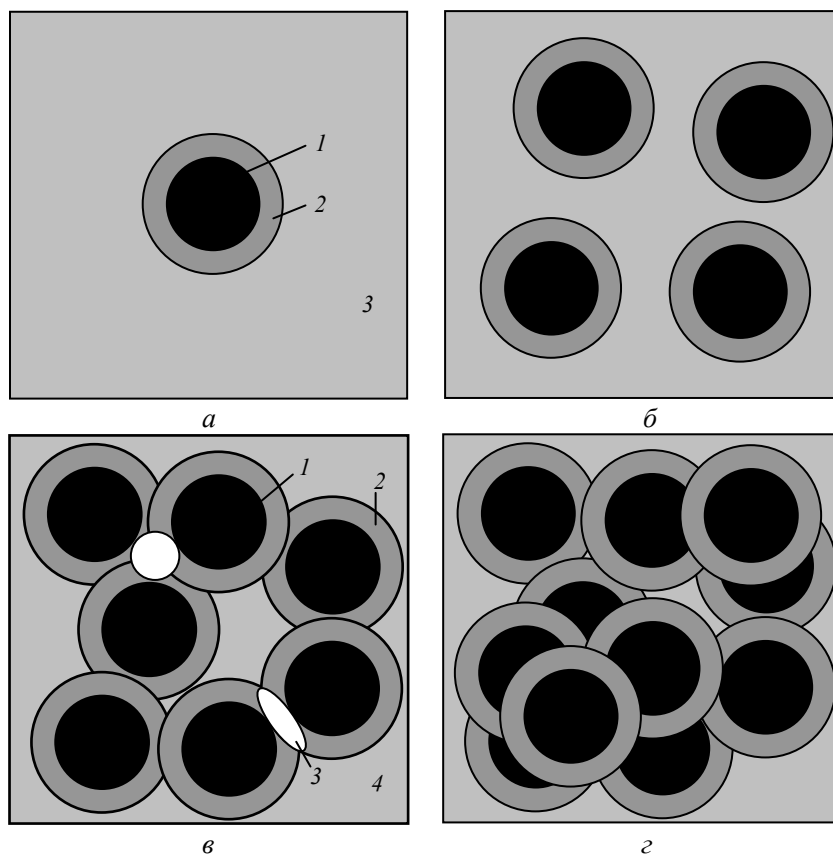


Рис. 6. Моделі формування епоксидних КМ за різного вмісту дискретних волокон: ізольоване волокно у матриці, поперечний переріз (*a*): 1 – дискретне волокно; 2 – ЗПШ; 3 – епоксидна матриця; модель КМ з мінімальною кількістю волокон (*б*); модель мезоструктури КМ з оптимальним (критичним) вмістом волокон (*в*): 1 – дискретне волокно; 2 – ЗПШ; 3 – область накладання сусідніх ЗПШ; 4 – епоксидна матриця; модель КМ з надмірною кількістю волокон (*г*).

передбачити їхнє групування та фізичну взаємодію у об'ємі матриці, який межує з поверхнею волокон. У цьому випадку об'єм ЗПШ залежить як від фізичної природи добавки, так і від її кількості.

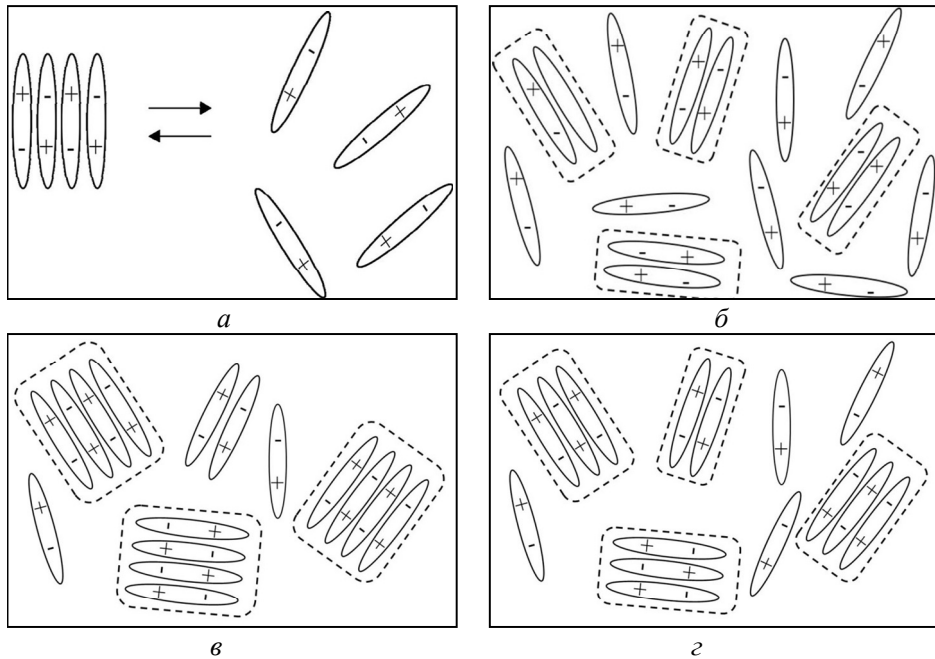


Рис. 7. Моделі утворення упорядкованих надмолекулярних структур (сиботаксисів) у разі формування ЗПШ навколо БДВН під час зшивання епоксидних КМ за різного вмісту дискретних волокон: утворення надмолекулярних структур (впорядкованих областей) у ЗПШ (а); модель формування ЗПШ навколо БДВН у КМ з мінімальною кількістю волокон (б); модель формування мезоструктур у ЗПШ навколо БДВН у КМ з оптимальним (критичним) вмістом волокон (в); модель формування ЗПШ навколо БДВН у КМ з надмірною кількістю волокон (г).

Мікрорівень. Модель КМ, наведена на рис. 6, б, ілюструє утворення структури КМ на мікрорівні. Тобто, якщо вводити у полімер добавки за незначного вмісту ($q = 0,01-0,02\%$), то дискретні волокна будуть розташовані на відносно великій відстані. У такому разі навколо поверхні волокон формуються упорядковані структури (див. рис. 7, б) у вигляді сиботаксисів, однак кількість останніх у таких надмолекулярних утвореннях є незначною. Водночас такі ЗПШ є у наявності та відрізняються за ступенем гелоутворення від аналогічного показника, характерного для полімеру у об'ємі. Це безумовно приводить до поліпшення властивостей матеріалів, що було підтверджено вище результатами дослідження механічних та теплофізичних властивостей матеріалів. Водночас, поряд із фізичною взаємодією будемо акцентувати увагу на хімічній складовій, яка передбачає утворення іонних та ковалентних зв'язків на межі поділу фаз наповнювач–полімер. Вище було зазначено, що поліпшення когезійної міцності зумовлено додатковою взаємодією епоксидних і гідроксильних груп епоксидного олігомеру із повторювальними сегментами С–О–С, які містяться на поверхні волокон еластану. Крім того, під час формування структурної сітки композита також беруть участь атоми Na^+ і S^- , які є у структурі дискретних волокон віскози, та гідроксильні ОН-групи еластану. Усе наведене вище у комплексі забезпечує збільшення густини просторо-

вої сітки полімеру у композиті, що зумовлює суттєве поліпшення когезійних властивостей розроблених матеріалів.

Мезорівень. Уведення у модифіковану зв'язку наповнювача за оптимального вмісту (у даному випадку – $q = 0,03\text{--}0,04\%$) забезпечує зменшення відстані між структурними елементами у вигляді дискретних волокон у об'ємі матриці. У результаті формується область накладання сусідніх ЗПШ, яка відзначається більшим вмістом гель-фракції, порівняно з полімером у стані ЗПШ. Модель формування мезоструктури КМ з оптимальним (критичним) вмістом волокон наведена на рис. 6, в. Зауважимо, що у цьому разі ступінь зшивання зростає за рахунок збільшення об'єму і вмісту кластерів, які містять упорядковані сиботаксиси у мезоструктурі полімеру (див. рис. 7, в). Отже, внаслідок активізації міжфазової взаємодії з одного боку та наявності оптимального вмісту наповнювача з іншого боку утворюються впорядковані структури сиботаксисів у вигляді кластерних структур, що дозволяє стверджувати про значний вплив дискретних волокон на підвищення когезійних властивостей гетерогенних систем на мезорівні. Водночас під час пояснення даних явищ слід враховувати фізичну і хімічну складову міжфазової взаємодії: хімічний аспект – це формування ЗПШ за рахунок перебігу процесів структуроутворення з формуванням хімічних зв'язків, фізичний аспект – це утворення на мезорівні впорядкованих дипольних структур більшого об'єму, порівняно із ЗПШ, за рахунок накладання областей сусідніх кластерів.

Макрорівень. Фізичну модель формування ЗПШ навколо дискретних волокон у КМ з надмірною кількістю волокон наведено на рис. 6, г. Показано, що за значної кількості волокон відбувається накладання областей ЗПШ, проте мезоструктури не утворюються. Це зумовлено у першу чергу недостатнім змочуванням поверхні волокон. У результаті формуються ЗПШ із дефектами. У них хоч і є кластерні структури у вигляді упорядкованих сиботаксисів (див. рис. 7, г), однак за об'ємом вони є меншими порівняно з аналогічними структурами на мезорівні (див. рис. 7, в). Це зумовлює погіршення механічних та теплофізичних властивостей матеріалів, як було доведено вище (див. рис. 2–4).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що максимальні значення твердості і, відповідно, залишкових напружень композитів відповідають вмісту багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача (поліестер–віскоза–елестан), що знаходиться в діапазоні $q = 0,02\text{--}0,03\%$ на 100 % епоксидного олігомеру ЕД-20 та 0,05 % ультрадисперсного алмазу. У такому випадку формуються композити, твердість яких, порівняно з модифікованою ультрадисперсним алмазом епоксидною матрицею, підвищується від 34 до 56–58 МПа (у 1,7 разів), а залишкові напруження збільшуються від 1,4 до 1,66–1,68 МПа (у 1,2 разів). Механізм покращення властивостей композитів за наявності добавки зумовлений тим, що введення у модифіковану ультрадисперсним алмазом зв'язку багатофункціонального наповнювача забезпечує активну взаємодію епоксидних і гідроксильних груп епоксидного олігомеру з повторювальними сегментами С–О–С, які містяться на поверхні волокон еластану. Крім того, під час формування структурної сітки композита беруть також участь також атоми Na^+ і S^- , які є у структурі дискретних волокон віскози, та гідроксильні ОН-групи еластану. Усе наведене вище у комплексі забезпечує суттєве збільшення густини просторової сітки полімеру у композиті, що зумовлює суттєве підвищення його твердості, порівняно з модифікованою матрицею, навіть за незначного вмісту наповнювача.

За досвідом та умовами експлуатації сучасних суден визначено значення ТКЛР композитів за різних температурних діапазонів дослідження: 303–323, 303–373, 303–423, 303–473 К. Встановлено, що оптимальні показники ТКЛР серед усіх діапазонів досліджуваних температур отримано для композита із вмістом багатофункціонального дискретного волокнистого наповнювача у кількості $q = 0,04\%$ на 100 % епоксидного олігомеру ЕД-20 та 0,05 % ультрадисперсного алмазу. Проте, у температурному діапазоні 303–423 К, який охоплює температуру склування, спостерігали суттєве зростання показників ТКЛР для усіх матеріалів. Зокрема для модифікованої епоксидної матриці ТКЛР збільшується від $6,3 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у 1,6 разів) за рахунок зменшення термодинамічної і кінетичної рівноваги гетерогенних систем. Відповідно це призводить до збільшення лінійних параметрів досліджуваних матеріалів. У даному температурному діапазоні найменший ТКЛР ($\alpha = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) серед усього спектру досліджуваних композитів має матеріал із вмістом добавки у кількості $q = 0,04\%$.

Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що найменшу концентрацію парамагнітних центрів ($N = (1,09-1,11) \cdot 10^{21}$) мають композити з дискретними волокнами у кількості $q = 0,03-0,04\%$. Зазначимо, що саме за такого вмісту наповнювача отримали найвищі серед досліджуваних матеріалів показники механічних та найнижчі значення теплофізичних властивостей КМ. Це свідчить про підвищення ступеня зшивання таких композитів внаслідок інтенсивної взаємодії активних центрів (у нашому випадку сегментів С–О–С, атомів Na^+ і S^- та гідроксильні ОН-груп) на поверхні наповнювача з епоксидними та гідроксильними групами епоксидної зв'язки. У результаті формуються матеріали, які мають сіткову структуру полімерів з максимальним ступенем зшивання.

З метою з'ясування фізико-хімічних механізмів поліпшення властивостей матеріалів за наявності у полімері наповнювача різної кількості запропоновано моделі формування структури композитів під час їхнього зшивання. У моделях розглянуто процеси формування трикомпонентної гетерогенної системи після зшивання композитів. Вони охоплюють наявність у композитах безпосередньо полімеру, наповнювача, а також третьої структури – зовнішніх поверхневих шарів, які формуються навколо волокон у процесі полімеризації.

Моделі ілюструють утворення структури композитів на мікро-, мезо- та макрорівнях та враховують формування упорядкованих структур у вигляді сиботаксисів у надмолекулярних утвореннях полімеру, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів. Доведено, що максимальний об'єм впорядкованих структур сиботаксисів у вигляді кластерів у зовнішніх поверхневих шарах формується на мезорівні. Обґрунтовано, що формування мезоструктур відбувається за оптимального вмісту дискретних волокон у епоксидному полімері, що передбачає максимальне підвищення показників механічних та теплофізичних властивостей композитів.

ПОДЯКИ

Автори статті висловлюють щире вдячність член-кореспонденту НАН України О.О. Шульженку за допомогу у використанні як наповнювача під час формування епоксидних матеріалів ультрадисперсного алмазу, який отримано за допомогою детонаційного синтезу в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. Це дозволило провести серію експериментів для розроблення модифікованої епоксидної зв'язки, а також продовжити дані дослідження у напрямку формування нових матриць для подальшого отримання надтвердих матеріалів.

A. V. Buketov¹, Yu. M. Shulga¹, I. P. Fesenko², O. M. Bezbakh¹,
O. A. Pastukh³

¹Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine

²Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ternopil, Ukraine

Increasing the resource of water transport means by using multifunctional composites with a polymer matrix, ultradispersed diamond and discrete fibrous filler

Polymer composites with improved mechanical and thermal-physical properties based on epoxy resin have been developed. In order to improve the characteristics of the materials, an ultradispersed diamond and a multifunctional discrete fibrous filler (polyester-viscose-elastane) were added to the epoxy oligomer. The properties of composites were studied: hardness, residual stress, thermal coefficient of linear expansion. It was established that the optimal content of multifunctional discrete fibrous filler is in the range of $q = 0.02\text{--}0.03\%$ (by mass) per 100 % (by mass) of the epoxy matrix and 0.05 % (by mass) of ultradispersed diamond. Proposed models of the formation of the structure of composites during their cross-linking. They include the presence of a polymer in the composites, an additional filler in the form of fibers, as well as a third structure - external surface layers that are formed around the fibers in the polymerization process. The models illustrate the formation of the structure of composites at the micro-, meso- and macro-level.

Keywords: polymer composite material, ultrasonic-modified epoxy matrix, ultradispersed diamond, discrete fibers, mechanical and thermophysical properties, structure formation model.

1. Burya A.I. Friction and wear of carbon plastics based on polyethylene. Proc. 8th Int. Conf. Tribol. (NORDTRIB'98). Ebeltoft, Denmark. 1998. Vol. 1. P. 217–222.
2. Каплун В.Г., Паршенко К.А. Дослідження зносостійкості конструкційних сталей в водному середовищі при терті в парі з пропиленом. *Проблеми трибології*. 2012. № 4. С. 118–122.
3. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Кириченко В.І. Фізико-хемія та трибологічні властивості полімерних композитів, наповнених карбонізованими волокнами з Cu, Ni, Cu–Ni, Ni–Cu покриттями. Вісник Прикарпатського націон. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер.: Хімія. 2012. Вип. XV. С. 132–149.
4. Sudeepan I J., Kumar K., Barman T., Sahoo P. Study of tribological properties of ABS/CaCO₃ polymer composites using Taguchi method. *Int. Conf. Adv. Eng. Technol.* 2014. Vol. 6. P. 38–42.
5. Стухляк П.Д., Близнак М.М. О влиянии оксидов металлов на износостойкость модифицированных эпоксидных смол. *Трение и износ*. 1989. Т. 10. № 3. С. 473–478.
6. Srivastava A.K., Mohan P. Synthesis reaction and properties of modified epoxy resins. *Polym. Rev.* 1997. Vol. 4. P. 687–716.
7. Mohan P. A critical review. The modification, properties, and applications of epoxy resins. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2012. Vol. 52. P. 107–125.
8. Paluvai N.R., Mohanty S., Nayak S.K. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: A review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2014. N 53. P. 1723–1758.
9. Pashchenko E.O., Savchenko D.O., Skorkhod S.V., Kurganov R.M., Klimentenko S.An., Rumiantsyeva Yu.Yu., Kukharensko S.A., Kaidash O.M. Promising binders of complex oligophenylenes compounds with metals for creating composites based on adaptive hybrid-structured polymer systems. *J. Superhard. Materials*. 2023. Vol. 45, no. 1. P. 46–53.
10. Савченко Д.О., Пашченко С.О., Кайдаш О.М., Кухаренко С.А., Бурачек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Скороход С.В., Романенко Я.М. Механізм синтезу та формування структури гібридних олигомерів на основі комплексних сполук олигофеніленів з металами. *Надтверді матеріали*. 2020. № 6. С. 99–102.
11. Farzana H., Mehdi H. Review article, Polymer matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J. Compos. Mater.* 2006. Vol. 40. P. 1511–1575.
12. Hongbo G., Jiang G., Qingliang H., Sruthi T., Xingru Y., Yudong H., Henry A.C., Suying W., Zhanhu G. Flame-retardant epoxy resin nanocomposites reinforced with polyaniline-stabilized silica nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 7718–7728.

13. Buketov A.V., Brailo M.V., Yakushchenko S.V., Saprionov O.O., Smetankin S.O. The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *J. Marine Eng. Technol.* 2020. Vol. 19, no. 3. P. 109–114.
14. Saprionov O.O., Buketov A.V., Maruschak P.O., Panin S.V., Brailo M.V., Yakushchenko S.V., Saprionova A.V., Leshchenko O.V., Menou A. Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* 2019. Vol. 26, no. 1. P. 114–120.
15. Dobrotvor I.H., Stukhlyak P.D., Buketov A.V. Determination of the ranges of the optimal content of a dispersed filler in epoxy composites. *Mater. Science.* 2009. Vol. 45, no. 6. P. 790–797.
16. Buketov A.V., Saprionova A.V., Saprionov O.O., Buketova N.M., Sotsenko V.V., Brailo M.V., Yakushchenko S.V., Maruschak P.O., Panin S.V., Smetankin S.O., Kulinich A.G., Kulinich V.G. Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts. *Compos.: Mechan., Comput., Appl.* 2020. Vol. 11, no. 2. P. 113–127.
17. Buketov A., Smetankin S., Maruschak P., Saprionov O., Matvyeyev V., Menou A. New black-filled epoxy coatings for repairing surface of equipment of marine ships. *Transport.* 2020. Vol. 35, no. 6. P. 679–690.
18. Buketov A.V., Smetankin S.A., Akimov A.V., Kulinich A.G. Epoxy composite modifications influence on the energy activation's of thermal destruction. *Funct. Mater.* 2019. Vol. 26, no. 2. P. 403–411.
19. Buketov A.V., Dolgov N.A., Saprionov A.A., Nigalatii V.D., Babich N.V. Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse diamond particles. *Strength Mater.* 2017. Vol. 49, no. 3. P. 473–480.
20. Buketov A.V., Dolgov N.A., Saprionov A.A., Nigalatii V.D. Adhesive pull and shear strength of epoxy nanocomposite coatings filled with ultradispersed diamond. *Strength Mater.* 2018. Vol. 50, no. 3. P. 425–431.
21. Buketov A.V., Saprionov O.O., Brailo M.V., Maruschak P.O., Yakushchenko S.V., Panin S.V., Nigalatii V.D. Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2020. Vol. 27, no. 9. P. 725–733.
22. Белошенко В.А., Борзенко А.П., Строганов В.Ф., Шелудченко В.И. Влияние волокнистых наполнителей на деформационно-прочностные свойства эпоксидного полимера. *Физика и техника высоких давлений.* 2001. Т. 11, № 1. С. 48–50.
23. Сидоренко Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы: Учеб. пособие. Томск: ТГУ, 2006. 107 с.
24. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. Тернопіль: Крок, 2011. 201 с.
25. Букетов А.В., Гусев В.М., Кулініч А.Г., Сметанкін С.О., Юренін К.Ю., Соценко В.В. Модифіковані полімерні композити для ремонту транспортних засобів. Херсон: ТОВ Науковий парк ХДМА “Інновації морської індустрії”, 2021. 141 с.
26. Shergold H.L., Hartley C.J. The surface chemistry of diamond. *Int. J. Miner. Proc.* 1982. Vol. 9, no. 3. P. 219–233.
27. Vidali G., Cole M.W., Weinberg W.H., Steele W.H. Helium as a probe of the {111} surface of diamond. *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 51, no. 2. P. 118–121.
28. 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. *Phys. Mesomech.* 2015. Vol. 18, no. 1. P. 58–74.
29. Лисовский А.Ф. Теория и практика формирования мезоструктур в композиционных материалах. *Сверхтв. материалы.* 2020. № 3. С. 3–23.

Надійшла до редакції 25.05.23

Після доопрацювання 14.07.23

Прийнята до опублікування 24.07.23