

## СТВОРЕННЯ НАНОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЕЛЕМЕНТІВ СУДНОВИХ ТЕХНІЧНИХ ЗАСОБІВ

**Браїло М. В.**, к.т.н., доц. кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: mv.brailo@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8167-9999;

**Якущенко С. В.**, старший викладач кафедри природничо-наукової підготовки Херсонської державної морської академії, e-mail: yakushchenko.sv@gmail.com, ORCID: 0000-0002-1724-8171;

**Кобельник О. С.**, к.т.н., викладач Технічного коледжу Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя, e-mail: os.kobelnyk@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9574-3250;

**Букетова Н. М.**, к.т.н., докторантка кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: nata.buketova@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7670-6590;

**Вороненко С. В.**, старший викладач кафедри експлуатації суднового електрообладнання та засобів автоматики Херсонської державної морської академії, e-mail: vr.sergey@ukr.net, ORCID: 0000-0001-9606-6538

У роботі досліджено вплив нанонаповнювачів на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Вміст наповнювачів (окиснена нанодисперсна добавка та пірогенний діоксид кремнію) змінювали в межах  $q = 0,02 \dots 1,0$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера марки ЕД-20. Досліджено, що введення в епокси-поліефірний зв'язувач окисненої нанодисперсної добавки у кількості  $q = 0,05 \dots 0,08$  мас.ч. призводить до підвищення теплофізичних властивостей композиту. Показник теплостійкості (за Мартенсом) за вмісту окисненої нанодисперсної добавки  $q = 0,075$  мас.ч. становив  $T = 346$  К. Уведення  $q = 0,05$  мас.ч. окисненої нанодисперсної добавки дозволяє отримати поліпшені показники температурного коефіцієнта лінійного розширення у різних температурних діапазонах: у області  $\Delta T = 303 \dots 323$  К  $-\alpha = 1,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303 \dots 373$  К  $-\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303 \dots 423$  К  $-\alpha = 3,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. Констатовано, що за вмісту  $q = 0,05$  мас.ч. нанонаповнювача пірогенний діоксид кремнію композитний матеріал також відрізняється поліпшеними показниками теплостійкості (за Мартенсом), яка становить  $T = 347$  К та мінімальними показниками термічного коефіцієнта лінійного розширення. Показники температурного коефіцієнта лінійного розширення становлять:  $\alpha = 1,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> у області ( $\Delta T = 303 \dots 323$  К),  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 373$  К),  $\alpha = 3,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 423$  К),  $\alpha = 8,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 473$  К). Рекомендовано, що з метою формування композитного матеріалу із поліпшеними теплофізичними властивостями для захисту елементів суднових технічних засобів доцільно вводити в епокси-поліефірний зв'язувач нанонаповнювач пірогенний діоксид кремнію у кількості  $q = 0,05$  мас.ч.

**Ключові слова:** епокси-поліефірна матриця, композитний матеріал, нанонаповнювачі, теплофізичні властивості, теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення, окиснена нанодисперсна добавка, пірогенний діоксид кремнію, зв'язувач.

**DOI: 10.33815/2313-4763.2020.1.22.154-162**

**Постановка проблеми.** На сьогодні одним із ефективних та економічно вигідних засобів перевезення вантажів є водний транспорт, зокрема, судна різного призначення [1]. Важливим елементом судна є енергетична установка [1–3]. Для безперебійної та надійної роботи суднової енергетичної установки (СЕУ) необхідним є дотримання її температурного балансу, який забезпечується системою охолодження. Одним із основних конструктивних елементів системи охолодження є теплообмінні апарати. Водночас, слід зазначити, що деталі теплообмінників працюють у складних умовах через постійний контакт з агресивним середовищем (морська та річкова вода) та змінних температур. Умови використання призводять до руйнування конструктивних елементів теплообмінних апаратів, тому важливим є їх захист та відновлення технічного стану [3]. З цією метою доцільним є використання полімерів [4–6]. Водночас основна проблема полягає в тому, що постійна

зміна температури призводить до розшарування системи «покриття-основа» та його руйнування [4, 5]. Тому питання створення полімерного матеріалу з поліпшеними теплофізичними властивостями, який дозволить захистити поверхні конструктивних елементів теплообмінних апаратів в умовах зміни температур та впливу агресивного середовища є актуальним і перспективним.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На сьогодні використання полімерних матеріалів як захисних покриттів, має вагоме місце у багатьох галузях промисловості, зокрема суднобудуванні [4–10]. Одним із перспективних напрямів є використання захисних покриттів із реактопластичних матеріалів на основі епоксидних та поліефірних смол. Зокрема актуальним є застосування багатокомпонентних полімерних систем, до складу яких можуть входити декілька смол різної природи [4, 6, 8, 11, 12]. З метою поліпшення фізико-механічних та теплофізичних властивостей у реактопласти додають модифікатори, пластифікатори та наповнювачі різної природи [8, 9, 11–13]. На сучасному етапі розвитку промисловості ефективним є застосування нанонаповнювачів у реактопластичному зв'язувачі [7, 8, 10, 12]. Водночас вплив наночасток на теплофізичні властивості багатокомпонентних епокси-поліефірних композитів вивчено недостатньо. Тому актуальним є створення нанонаповнених епокси-поліефірних композитних матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями, що дозволить їх використати для захисту елементів судових технічних засобів та підвищити їх експлуатаційні характеристики.

**Мета роботи** – розробити нанонаповнені епокси-поліефірні композитні матеріали з поліпшеними теплофізичними властивостями для підвищення надійності засобів транспорту для захисту та відновлення елементів судових технічних засобів.

**Матеріали та методика дослідження.** З метою формування матриці для КМ з поліпшеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями використовували наступні компоненти.

1. Основним компонентом зв'язувача вибрано низькомолекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.). Слід зазначити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіючи з твердником, формувати зшиту структуру в матеріалах у вигляді сітки [4, 8, 14].

2. Ортофталева ненасичена передприскорена литтєва поліефірна смола Norsodyne O 12335 AL ( $q = 20$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20).

3. Твердник холодного тверднення епоксидних смол поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78) (10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20).

4. Твердник для поліефірних смол – Бутанокс-М50 (Butanox-M50), що є перекисом метилетилкетону ( $q = 1$  мас.ч. на 100 мас.ч. поліефірної смоли Norsodyne O 12335).

5. Окиснена нанодисперсна добавка (ОНД) з дисперсністю  $d = 5 \dots 8$  нм. Хімічний склад елементів ОНД: карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) – 57,23 %, вуглець (графіт, сажа) – 33,18 %, хлорид калію ( $\text{KCl}$ ) – 9,59 %.

6. Пірогенний діоксид кремнію (ПДК) – високодисперсний, високоактивний, аморфний, пірогенний діоксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ ), який одержують полум'яним гідролізом чотирихлористого кремнію ( $\text{SiCl}_4$ ) високої чистоти ( $d = 7 \dots 12$  нм).

З метою встановлення оптимального вмісту нанонаповнювачів у епокси-поліефірному зв'язувачі досліджено теплофізичні властивості КМ. Вміст нанонаповнювачів змінювали у межах:  $q = 0,02 \dots 1,0$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру марки ЕД-20.

У роботі досліджено наступні теплофізичні властивості: теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення.

Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТом 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю  $v = 3$  К/хв під дією постійного згинального навантаження  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, унаслідок чого він деформується на задану величину ( $h = 6$  мм).

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження:  $65 \times 12 \times 12$  мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю  $\pm 0,01$  мм. Швидкість нагрівання становила  $v = 2$  К/хв.

Епокси-поліефірні композити з нанопаповнювачами формували за такою технологією з виконанням температурно-часових режимів: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 та поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL, підігрівання смоли та нанопаповнювачів до температури  $T = 353 \pm 2$  К і витримка компонентів за даної температури упродовж часу  $t = 20 \pm 0,1$  хв; дозування паповнювача та подальше введення його у зв'язувач; гідродинамічне суміщення зв'язувача і волокнистого паповнювача впродовж часу  $t = 1 \pm 0,1$  хв; ультразвукова обробка (УЗО) композиції упродовж часу  $t = 1,5 \pm 0,1$  хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $t = 60 \pm 5$  хв; уведення твердника ПЕПА та Butanox-M50 і перемішування композиції впродовж часу  $t = 5 \pm 0,1$  хв. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $t = 12,0 \pm 0,1$  год за температури  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв до температури  $T = 393 \pm 2$  К, витримання КМ впродовж часу  $t = 2,0 \pm 0,05$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у КМ зразки витримували впродовж часу  $t = 24$  год на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

**Результати досліджень та їх обговорення.** На початковому етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) композитних матеріалів за різного вмісту нанопаповнювача ОНД (рис. 1, крива 1). Експериментально встановлено, що при введенні даного паповнювача стійкість матеріалів до впливу температури зростає, порівнюючи з епокси-поліефірною матрицею. Максимальними значеннями відрізняється матеріал за вмісту наночастинок ОНД у кількості  $q = 0,06 \dots 0,08$  мас.ч. Водночас показники теплостійкості (за Мартенсом) підвищуються від  $T = 335$  К (для епокси-поліефірної матриці) до  $T = 346$  К за вмісту  $q = 0,075$  мас.ч. ОНД. Подальше введення нанопаповнювача призводить до зниження показника теплостійкості, однак, несуттєво. За вмісту паповнювача у кількості  $q = 0,1 \dots 0,5$  мас.ч. показники теплостійкості (за Мартенсом) становлять  $T = 345$  К, а за вмісту  $q = 0,75 \dots 1,0$  мас.ч. –  $T = 344$  К.

Аналізуючи отримані експериментальні результати дослідження теплостійкості (за Мартенсом) КМ, паповнених частками пірогенного діоксиду кремнію (рис. 1, крива 2), можна констатувати наступне. Встановлено динаміку підвищення показників уже за мінімального вмісту добавки. Зокрема, за вмісту часток у кількості  $q = 0,02$  мас.ч. значення теплостійкості КМ зростає до  $T = 347$  К. Проте максимальними значеннями ( $T = 349$  К) відрізняється композит за вмісту паповнювача ПДК у кількості  $q = 0,075$  мас.ч. Подальше введення часток нанопаповнювача призводить до зниження показника теплостійкості (за Мартенсом). За вмісту ПДК у кількості  $q = 0,1 \dots 1,0$  мас.ч. значення становлять  $T = 337 \dots 339$  К. Слід зауважити, що динаміка отриманої теплостійкості (за Мартенсом) КМ, паповнених ОНД та ПДК, корелює. Максимальними показниками відрізняються матеріали у діапазоні одного і того ж вмісту ( $q = 0,075$  мас.ч.). Тому можна припустити, що механізм впливу нанодобавок на теплостійкість матеріалів є подібним для двох паповнювачів. Оскільки використовували диспергування нанопаповнювачів у композиціях за допомогою ультразвукової обробки, можна стверджувати про її вплив на активацію зв'язків при зшиванні матеріалів. Очевидно, що має місце синергетичний ефект у поліпшенні властивостей КМ унаслідок впливу ультразвукової обробки композицій і нанопаповнювача за оптимального вмісту, що призводить до підвищення теплостійкості (за Мартенсом) композитів.

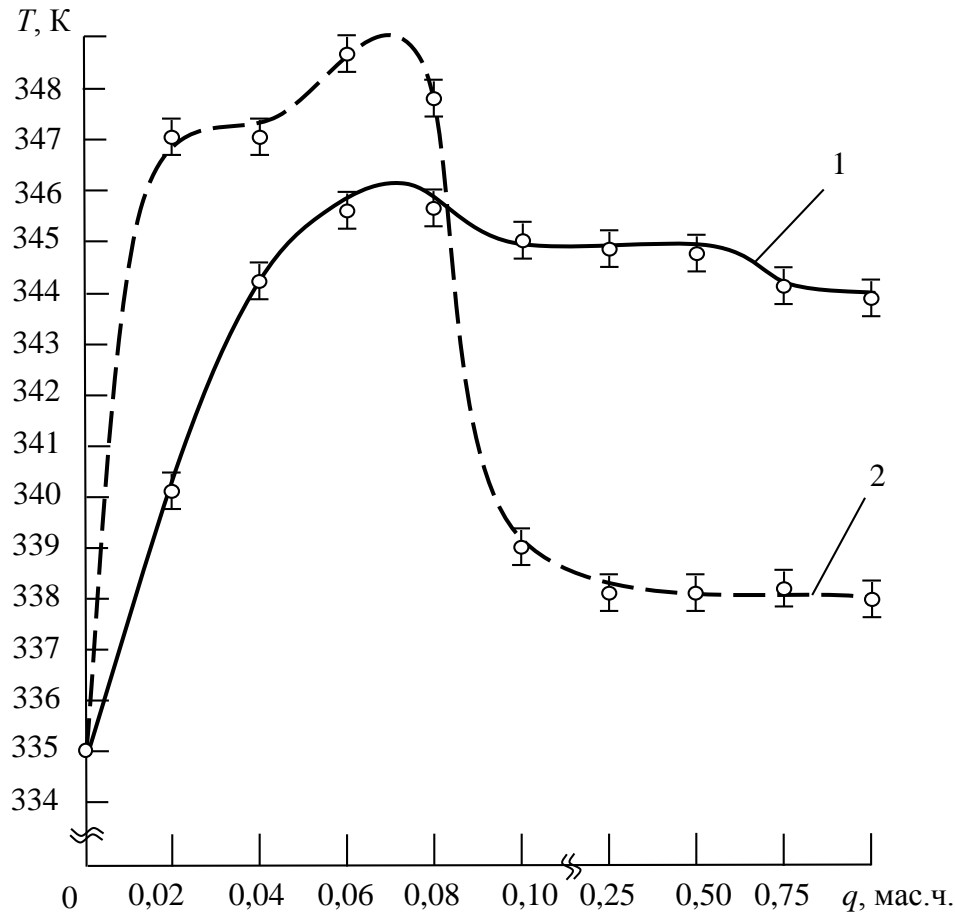


Рисунок 1 – Залежність теплостійкості за Мартенсом ( $T$ ) епокси-поліефірних КМ від вмісту нанонаповнювачів,  $q$ , мас.ч.: 1 – ОНД; 2 – ПДК

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення нанонаповнених епокси-поліефірних композитних матеріалів. Визначили параметри теплового розширення досліджуваних матеріалів у температурних діапазонах: 1 –  $\Delta T = 303 \dots 323$  К; 2 –  $\Delta T = 303 \dots 373$  К; 3 –  $\Delta T = 303 \dots 423$  К; 4 –  $\Delta T = 303 \dots 473$  К (рис. 2, рис. 3). Встановлено, що за вмісту наночасток ОНД у кількості  $q = 0,05$  мас.ч. (рис. 2) КМ відрізняється мінімальними показниками ТКЛР у температурних діапазонах до  $T = 423$  К. Зокрема, у області  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, у області  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 3,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

У області температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К мінімальними значеннями відрізняється КМ за вмісту  $q = 0,1$  мас.ч. ОНД –  $\alpha = 7,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. За вмісту  $q = 0,05$  мас.ч. ТКЛР КМ у даному діапазоні становить  $\alpha = 8,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. Для порівняння значення ТКЛР епокси-поліефірної матриці отримали наступні:  $\alpha = 1,6 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 323$  К),  $\alpha = 2,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 373$  К),  $\alpha = 3,8 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 423$  К),  $\alpha = 8,8 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у області  $\Delta T = 303 \dots 473$  К), що є вищими від аналогічних показників для КМ, наповнених частками ОНД.

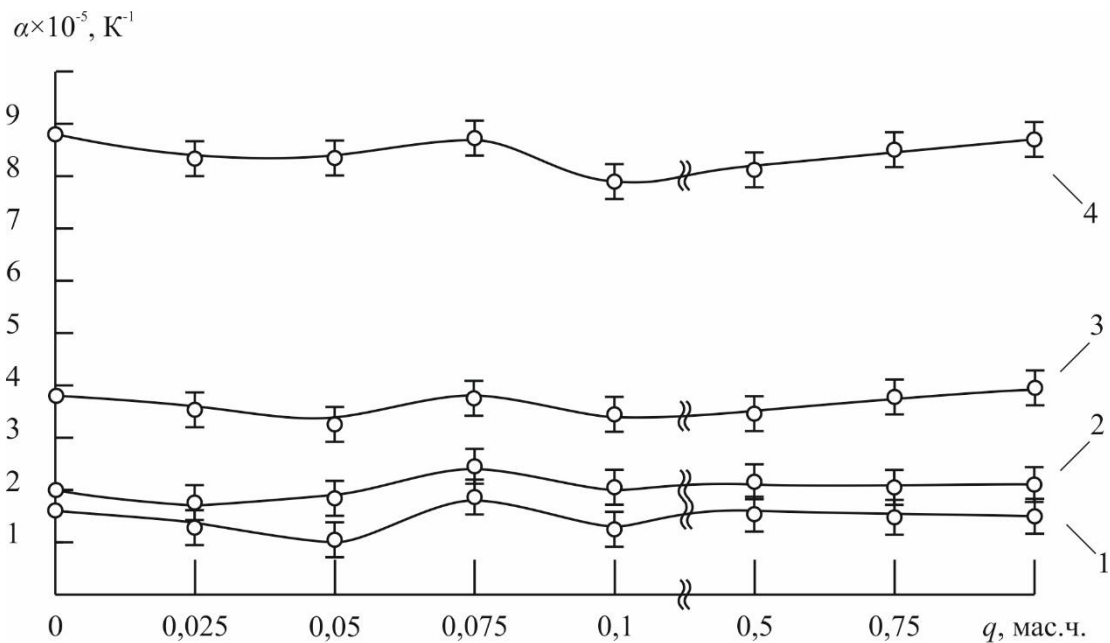


Рисунок 2 – Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від вмісту окисненої нанодисперсної добавки у різних температурних діапазонах: 1 –  $\Delta T = (303 \dots 323)$  К; 2 –  $\Delta T = (303 \dots 373)$  К; 3 –  $\Delta T = (303 \dots 423)$  К; 4 –  $\Delta T = (303 \dots 473)$  К

Результати дослідження ТКЛР композитів, наповнених частками ПДК, наведені на рис. 3.

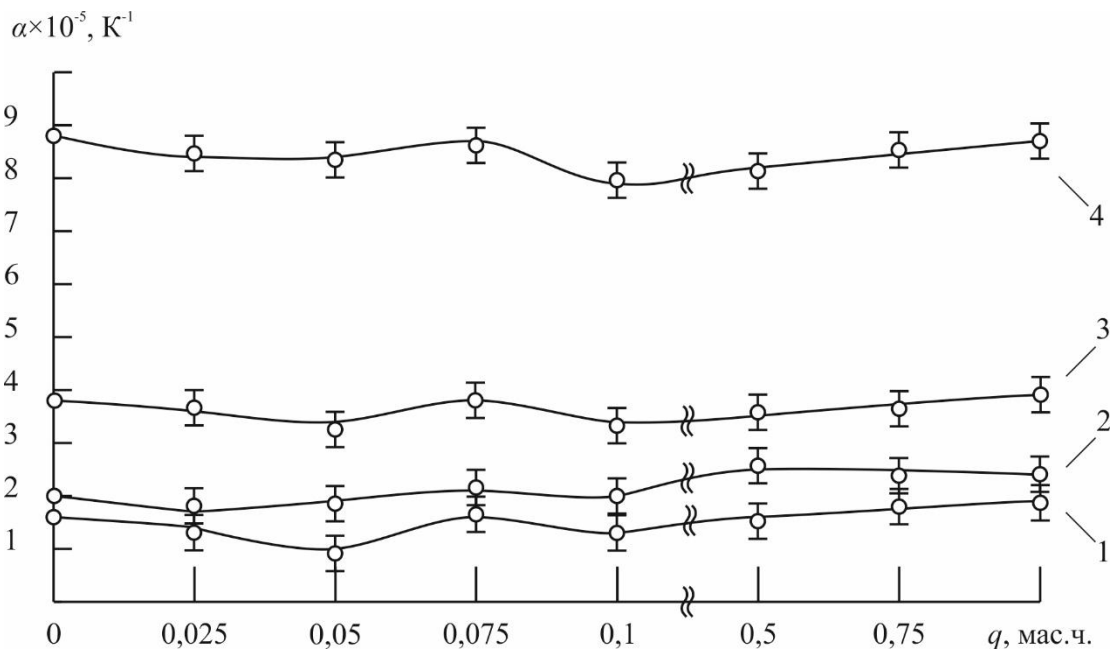


Рисунок 3 – Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення КМ від вмісту пірогенного діоксиду кремнію за різних температурних діапазонів: 1 –  $\Delta T = (303 \dots 323)$  К; 2 –  $\Delta T = (303 \dots 373)$  К; 3 –  $\Delta T = (303 \dots 423)$  К; 4 –  $\Delta T = (303 \dots 473)$  К

Слід зазначити, що отримані результати є подібні за результатами для КМ, що містять нанодобавки ОНД. Це підтверджує теорію однакового синергетичного механізму впливу нанонаповнювачів на показники термічного коефіцієнта лінійного розширення. Мінімальними значеннями ТКЛР також відрізняється від КМ за вмісту  $q = 0,05$  мас.ч. ПДК. При цьому: у області  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\Delta\alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –  $\alpha = 8,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (рис. 3, криві 1-4). За критичного вмісту часток ПДК показники ТКЛР

підвищуються і становлять: у області  $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K} - \alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \Delta\alpha = 3,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K} - \alpha = 8,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (рис. 3, криві 1-4).

Отже, аналізуючи значення теплостійкості (за Мартенсом) нанопаповнених КМ та показники ТКЛР, встановлено, що епокси-поліефірний композит з частками пірогенного діоксиду кремнію відрізняється вищими показниками теплостійкості (за Мартенсом) і мінімальними значеннями ТКЛР. Зокрема, слід зауважити, що матеріал відрізняється максимальними показниками теплостійкості за вмісту  $q = 0,075 \text{ мас.ч.}$ , а мінімальними показниками ТКЛР за вмісту  $q = 0,05 \text{ мас.ч.}$  Однак, відповідно до результатів експерименту (рис. 1, крива 2), помітно, що за вмісту добавки у кількості  $q = 0,05 \text{ мас.ч.}$  показник теплостійкості (за Мартенсом) зменшується несуттєво і становить  $T = 347 \text{ K}$ . Тому доцільно для формування композитного матеріалу із поліпшеними теплофізичними властивостями вводити в епокси-поліефірний зв'язувач нанопаповнювач ПДК у кількості  $q = 0,05 \text{ мас.ч.}$  Отримані результати корелюють з результатами попередньо досліджених фізико-механічних властивостей таких КМ.

**Висновки.** На основі проведених експериментальних досліджень можна констатувати наступне:

1. Встановлено, що введення наночасток окисненої нанодисперсної добавки призводить до поліпшення показників теплофізичних властивостей композитного матеріалу. Доведено, що при введенні  $q = 0,075 \text{ мас.ч.}$  ОНД теплостійкість (за Мартенсом) композиту становить  $T = 346 \text{ K}$ . Проаналізовано, що мінімальними показниками ТКЛР відрізняється композит за вмісту  $q = 0,05 \text{ мас.ч.}$  ОНД. При цьому: у області  $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K} - \alpha = 1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

2. Експериментально доведено, що для формування композитного матеріалу із поліпшеними у комплексі теплофізичними властивостями слід вводити в епокси-поліефірний зв'язувач  $q = 0,05 \text{ мас.ч.}$  нанопаповнювача пірогенний діоксид кремнію. Водночас показник теплостійкості (за Мартенсом) становить  $T = 347 \text{ K}$ , ТКЛР: у області  $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K} - \alpha = 1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \Delta\alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у області  $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K} - \alpha = 8,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Результати досліджень перспективно використовувати для подальшого формування багатокомпонентних епокси-поліефірних композитних матеріалів, які відрізнятимуться поліпшеними у комплексі теплофізичними та фізико-механічними властивостями для відновлення стану і захисту елементів суднових технічних засобів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Chen, X. (2019). Marine Transport Efficiency Evaluation of Cross-border E-commerce Logistics Based on Analytic Hierarchy Process. *Journal of Coastal Research*, 94(sp1), 682. <https://doi.org/10.2112/SI94-135.1>
2. Sui, C., Stapersma, D., Visser, K., de Vos, P., & Ding, Y. (2019). Energy effectiveness of ocean-going cargo ship under various operating conditions. *Ocean Engineering*, 190, 106473. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2019.106473>
3. Возницкий, И. В., & Пунда, А. С. (2008). Судовые двигатели внутреннего сгорания. М.: Моркнига, 1, 282.
4. Кербер, М. Л., Виноградов, В. М., & Головкин, Г. С. (2014). *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. ЦОП «Профессия».
5. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., & Saprionova, A. (2018). Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2018/6378782>
6. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Saprionov, O. O., & Smetankin, S. O. (2018). The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical

properties for restoration of means of sea and river transport. *Journal of Marine Engineering & Technology*, 1–6. <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1530171>

7. Salom, C., Prolongo, M. G., Toribio, A., Martínez-Martínez, A. J., de Cárcer, I. A., & Prolongo, S. G. (2018). Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 84, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.12.004>

8. Buketov, A. V., Saprionov, A. A., Buketova, N. N., Brailo, M. V., Marushak, P. O., Panin, S. V., & Amelin, M. Y. (2018). Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C60 particles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 9(2), 141–161. <https://doi.org/10.1615/CompMechComputAppIntJ.v9.i2.30>

9. Zahid, M., Heredia-Guerrero, J. A., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2017). Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with eco-friendly polymers. *Chemical Engineering Journal*, 319, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.006>

10. Mostovoi, A. S., Yakovlev, E. A., Burmistrov, I. N., & Panova, L. G. (2015). Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(1), 129–137. <https://doi.org/10.1134/S107042721501019X>

11. Szeluga, U., & Moryc, P. (2012). Curing of dicyanate ester/epoxy copolymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(1), 73–80. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1717-0>

12. Jana, S., Sui, G., & Zhong, W. H. (2009). Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(9), 1281–1292. <https://doi.org/10.1163/156856109X434008>

13. Leonova, N. G., Mikhal'chuk, V. M., Mamunya, Y. P., Davydenko, V. V., & Iurzhenko, M. V. (2013). Thermophysical properties of epoxy-polysiloxane composites of cationic polymerization. *Polymer Science Series D. Glues and Sealing Materials*, 6(3), 210–217. <https://doi.org/10.1134/S1995421213030131>

14. Яцишин, О. І., Червінський, Т. І., & Братичак, М. М. (2012). Вивчення структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 726, 467–471.

## REFERENCES

1. Chen, X. (2019). Marine Transport Efficiency Evaluation of Cross-border E-commerce Logistics Based on Analytic Hierarchy Process. *Journal of Coastal Research*, 94(sp1), 682. <https://doi.org/10.2112/S194-135.1>

2. Sui, C., Stapersma, D., Visser, K., de Vos, P., & Ding, Y. (2019). Energy effectiveness of ocean-going cargo ship under various operating conditions. *Ocean Engineering*, 190, 106473. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2019.106473>

3. Voznickij, I. V., & Punda, A. S. (2008). *Sudovye dvigateli vnutrennego sgoraniya*. M. : Morkniga, 1, 282.

4. Kerber, M. L., Vinogradov, V. M., & Golovkin, G. S. (2014). *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tekhnologiya*. COP «Professiya».

5. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., & Saprionova, A. (2018). Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2018/6378782>

6. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Saprionov, O. O., & Smetankin, S. O. (2018). The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *Journal of Marine Engineering & Technology*, 1–6. <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1530171>

7. Salom, C., Prolongo, M. G., Toribio, A., Martínez-Martínez, A. J., de Cárcer, I. A., & Prolongo, S. G. (2018). Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 84, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.12.004>
8. Buketov, A. V., Saprónov, A. A., Buketova, N. N., Brailo, M. V., Marushak, P. O., Panin, S. V., & Amelin, M. Y. (2018). Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C60 particles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 9(2), 141–161. <https://doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30>
9. Zahid, M., Heredia-Guerrero, J. A., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2017). Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with eco-friendly polymers. *Chemical Engineering Journal*, 319, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.006>
10. Mostovoi, A. S., Yakovlev, E. A., Burmistrov, I. N., & Panova, L. G. (2015). Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(1), 129–137. <https://doi.org/10.1134/S107042721501019X>
11. Szeluga, U., & Moryc, P. (2012). Curing of dicyanate ester/epoxy copolymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(1), 73–80. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1717-0>
12. Jana, S., Sui, G., & Zhong, W. H. (2009). Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(9), 1281–1292. <https://doi.org/10.1163/156856109X434008>
13. Leonova, N. G., Mikhal'chuk, V. M., Mamunya, Y. P., Davydenko, V. V., & Iurzhenko, M. V. (2013). Thermophysical properties of epoxy-polysiloxane composites of cationic polymerization. *Polymer Science Series D. Glues and Sealing Materials*, 6(3), 210–217. <https://doi.org/10.1134/S1995421213030131>
14. Yacishin, O. I., Chervins'kij, T. I., & Bratichak, M. M. (2012). Vivchennya strukturuvannya epoksidnoї smoli ED-20 u prisutnosti reakcijnozdatnih oligomeriv. *Visnik Nacional'nogo Universitetu «L'vivs'ka Politehnika»*, 726, 467–471.

**Браило Н. В., Якушенко С. В., Кобельник О. С., Букетова Н. Н., Вороненко С. В. СОЗДАНИЕ НАНОПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ СУДОВЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ**

*В работе исследовано влияние нанонаполнителей на теплофизические свойства эпокси-полиэфирных композитов. Содержание наполнителей (окисленная нанодисперсная добавка и пирогенный диоксид кремния) меняли в пределах  $q = 0,02 \dots 1,0$  масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера марки ЭД-20. Доказано, что введение в эпокси-полиэфирное связующие окисленной нанодисперсной добавки в количестве  $q = 0,05 \dots 0,08$  масс.ч. приводит к повышению теплофизических свойств композита. Показатель теплостойкости (по Мартенсу) при содержании окисленной нанодисперсной добавки  $q = 0,075$  масс.ч. составлял  $T = 346$  К. Введение  $q = 0,05$  масс.ч. окисленной нанодисперсной добавки позволяет получить улучшенные показатели температурного коэффициента линейного расширения в разных температурных диапазонах: в области  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> в области  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> в области  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 3,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. Констатировано, что при содержании  $q = 0,05$  масс.ч. нанонаполнителя пирогенного диоксид кремния композитный материал также отличается улучшенными показателями теплостойкости (по Мартенсом), которая составляет  $T = 347$  К и минимальными показателями термического коэффициента линейного расширения. Показатели температурного коэффициента линейного расширения составляют:  $\alpha = 1,0 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> в области ( $\Delta T = 303 \dots 323$  К),  $\alpha = 1,9 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (в области  $\Delta T = 303 \dots 373$  К),  $\Delta\alpha = 3,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (в области  $\Delta T = 303 \dots 423$  К),  $\alpha = 8,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (в области  $\Delta T = 303 \dots 473$  К). Рекомендуется, что с целью формирования композитного материала с улучшенными теплофизическими свойствами для защиты элементов судовых технических средств целесообразно вводить в эпокси-полиэфирное связующее нанонаполнитель ПДК в количестве  $q = 0,05$  масс.ч.*

**Ключевые слова:** эпокси-полиэфирная матрица, композитный материал, нанонаполнитель, теплофизические свойства, теплостойкость (по Мартенсу), термический коэффициент линейного расширения, окисленная нанодисперсная добавка, пирогенный диоксид кремния, связующие.



**Brailo M., Yakushchenko S., Kobelnik O., Buketova N., Voronenko S. GENERATION OF NANO-FILLED EPOXY-POLYESTER COMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTION OF ELEMENTS OF VESSEL TECHNICAL MEANS**

*The influence of nanofillers on thermophysical properties of epoxy-polyester composites has been investigated in the work. The filler content (oxidized nanodisperse additive and pyrogenic silicon dioxide) has been varied within  $q = 0.02 \dots 1.0$  pts.wt. per 100 pts.wt. of epoxy oligomer ED-20. It has been discovered that the introduction of the oxidized nanodisperse additive in the amount of  $q = 0.05 \dots 0.08$  pts.wt. into the epoxy-polyester binder leads to an improvement in the thermophysical properties of the composite. Value of heat resistance (according to Martens) increased from  $T = 335$  K (for the epoxy-polyester matrix) to  $T = 346$  K at the content of oxidized nanodisperse additive of  $q = 0.075$  pts.wt. Introduction of  $q = 0.05$  pts.wt. of oxidized nanodisperse additive allows to obtain improved values of the temperature coefficient of linear expansion in different temperature ranges: in the region  $\Delta T = 303 \dots 323$  K -  $\alpha = 1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , in the region  $\Delta T = 303 \dots 373$  K -  $\alpha = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , in the region  $\Delta T = 303 \dots 423$  K -  $\alpha = 3.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . It has been determined that the composite material has also improved its heat resistance (according to Martens), which is  $T = 347$  K and the minimum thermal coefficient of linear expansion at the content of  $q = 0.05$  pts.wt. of pyrogenic silicon dioxide nanofiller. Values of the temperature coefficient of linear expansion were:  $\alpha = 1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  in the region ( $\Delta T = 303 \dots 323$  K),  $\alpha = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (in the region  $\Delta T = 303 \dots 373$  K),  $\Delta\alpha = 3.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (in the region  $\Delta T = 303 \dots 423$  K),  $\alpha = 8.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (in the region  $\Delta T = 303 \dots 473$  K). It is recommended that in order to form a composite material with improved thermophysical properties to protect the elements of ship technical equipment, it is advisable to introduce the pyrogenic silicon dioxide nanofiller in the amount of  $q = 0.05$  pts.wt. into the epoxy-polyester binder.*

**Keywords:** epoxy-polyester matrix, composite material, nanofillers, thermophysical properties, heat resistance (according to Martens), thermal coefficient of linear expansion, oxidized nanodisperse additive, pyrogenic silicon dioxide, binder.

© Браїло М. В., Якущенко С. В., Кобельник О. С., Букетова Н. М., Вороненко С. В.

Статтю прийнято  
до редакції 18.07.20