

УДК 667.64:678.026

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-06>

Соценко Віталій Віталійович, асистент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4384-9373

Сапронова Анна Вікторівна, PhD, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Юренін Кирило Юрійович, асистент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-3687-6023

Агеєнко Євген Олександрович, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОСРІБЛОМ

У якості компонентів для формування епоксикомпозитного матеріалу використано епоксидний олігомер DER-331 (CAS No. 25085-99-8) виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для полімеризації композиції використовували твердник триетилентетрамін ТЕТА, вміст якого становив $q = 10$ мас. ч. (вказано на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру DER-331). У якості наповнювача обрано наночастки срібла, вміст яких змінювали у межах $q = 0,025 \dots 0,125$ мас. ч. При дослідженні впливу наповнювача на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, отримали наступні результати: адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 46,97$ МПа, модуль пружності при згині $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{zz} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість $W = 20,1$ кДж/м². Поліпшення властивостей розробленого матеріалу (відносно епоксидної матриці) пов'язано із значною активністю наночастинок, а, також, значною питомою площею поверхні. Тобто, наповнювач при зшиванні з епоксидним олігомером поглинає частину теплової енергії та водночас забезпечує ефект пластичної деформації. Така взаємодія призводить до підвищення міцності матеріалу при впливі на нього різнорідних навантажень. Також визначено вплив теплового поля на епоксикомпозитні матеріали. Випробовування проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Встановлено, що для поліпшення теплофізичних властивостей, доцільно використовувати наночастки срібла за вмісту $q = 0,050 \dots 0,075$ мас. ч. Так в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К спостерігали мінімальні значення ТКЛР $\alpha = 1,92 - 2,14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Показано, що за такого вмісту нанонаповнювача, композитний матеріал характеризується підвищеними значеннями температури склування $T_c = 349 \dots 352$ К, усадка при цьому становить $\Delta L = 0,37 \dots 0,40$ %, теплостійкість за Мартенсом $T = 360 - 361$ К відповідно.

Ключові слова: епоксидний композит, наносрібло, захисне покриття, адгезійна міцність, ударна в'язкість, теплофізичні властивості

Постановка проблеми. Завдяки широкому спектру властивостей, багатофункціональні композитні матеріали і покриття на їх основі, все частіше використовують при відновленні і ремонті засобів водного транспорту. Для забезпечення покращених показників антибактеріальних та корозійних властивостей захисних покриттів, використовують пігменти. Одними з інгібувальних пігментів є хромати, фосфати, нітроти, які мають високу протикорозійну і антибактеріальну ефективність, працюють в широкому інтервалі рН середовища і є економічно вигідними. Однак, композитні матеріали і захисні покриття на їх основі із вище наведеними добавками є канцерогенними і забруднюють навколишнє середовище. Саме через токсичність більшості сучасних захисних покриттів, є потреба у розробці екологічно чистого матеріалу з високими показниками експлуатаційних властивостей [1–3].

Аналіз досліджень і публікацій. В роботах [4–6] показано, що актуальним є використання наночастинок при формуванні захисних покриттів. Одним з нанонаповнювачів, який є ефективним у боротьбі проти різноманітних бактерій, а також характеризується низькою токсичністю є наносрібло. Аналіз праці [7], дозволяє констатувати, що полімерні покриття наповнені наночастиками основою яких є Ag характеризуються поліпшеними протиобро-стаючими та антибактеріальними властивостями. Розглядаючи Ag серед спектру антибакте-ріальних добавок, слід зазначити про суттєвий інгібувальний вплив для широкого спектру мікроорганізмів [8–11]. Раціональне суміщення термореактивних зв'язувачів з такими добавками дозволяє створювати нові полімерні матеріали функціонального призначення. Додатково, авторами праці [12–15] зазначено, що використання наповнених нанорозмір-ними частками полімерних матеріалів забезпечує витіснення металевих елементів при експлуатації вузлів та агрегатів, які можуть пошкоджуватися при експлуатації в умовах впливу агресивного середовища, а саме морської та прісної води.

Мета роботи – дослідити вплив наносрібла на динаміку зміни властивостей епокси-композитних матеріалів.

Для формування епоксикомпозитних матеріалів використано епоксидний олігомер DER–331 (CAS No. 25085-99-8) виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для зшивання епоксидної композиції використовували твердник триетилентетрамін ТЕТА (CAS No. 112-24-3). Вміст останнього становив – $q = 10$ мас. ч. (вказано на 100 мас. ч. епоксидної смоли DER–331) [13].

Як наповнювач використано наносрібло, дисперсністю 10–100 нм. Наносрібло відноситься до групи металів проміжної термодинамічної стабільності, тобто має позитивне значення стандартного електродного потенціалу, що не перевищує значення електродного потенціалу, пов'язаного з окислюючою дією кисню в нейтральному середовищі. Тому, наповнювач є стійким до будь-яких кислих і нейтральних середовищ за відсутності кисню. Наносрібло забезпечує високу антибактеріальну активність на мікроорганізми. При взаємодії наночастинок срібла з мікроорганізмами можна виділити наступні напрями антимікробних властивостей: пошкодження мікробних мембран клітин та їх внутрішніх елементів, через взаємодію з білко-вими групами; адсорбція на клітинні стінки мікробів та утворення активно-окисних речовин. Також через свої внутрішні особливості, бактерії, мають негативно зарядженні ліпополісахаридні поверхні, що в свою чергу утворюють притягання між наночастиками срібла та бакте-ріями. Наночастки мають посилене відношення поверхні до об'єму і забезпечують широку взаємодію між іонами срібла та бактеріями. Технології формування епоксидних композитів виконували у визначеній послідовності, що зазначена в наукових працях [14].

У роботі досліджено наступні властивості: адгезійну міцність при відриві, руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні, ударну в'язкість, теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування, усадку за методиками описаними у працях [15].

Результати досліджень та їх обговорення. Для визначення впливу наночастинок срібла на властивості композитного матеріалу на початковому етапі досліджували показники адгезійної міцності. Залежно від вмісту часток в епоксидній матриці, які змінювали в межах $q = 0,025 \dots 0,125$ мас. ч., отримали наступні результати (рис. 1).

При введенні наночастинок срібла у епоксидну матрицю в межах $q = 0,025 \dots 0,050$ мас. ч. спостерігали підвищення адгезійної міцності з $\sigma_a = 36,9$ МПа до $\sigma_a = 37,43 \dots 39,6$ МПа. При подальшому збільшенні вмісту наносрібла до $q = 0,075$ мас. ч. отримали максимум на кривій залежності адгезійної міцності від місту нанодобавки – $\sigma_a = 46,97$ МПа. Таким чином підвищення адгезійної міцності у 1,2 рази, дозволяє констатувати про актив-ність нанодобавки відносно полімеру. Вважали, так як наповнювач характеризується нанорозміром, а, отже, високою питомою площею поверхні, забезпечується ефективне

змочування поверхні наночастинок, і, як наслідок, поліпшуються адгезійна міцність системи «зв'язувач-наповнювач». Додатково, формується впорядкована структура, що забезпечує прискорення перебігу фізико-хімічних процесів зшивання полімеру із субстратом.

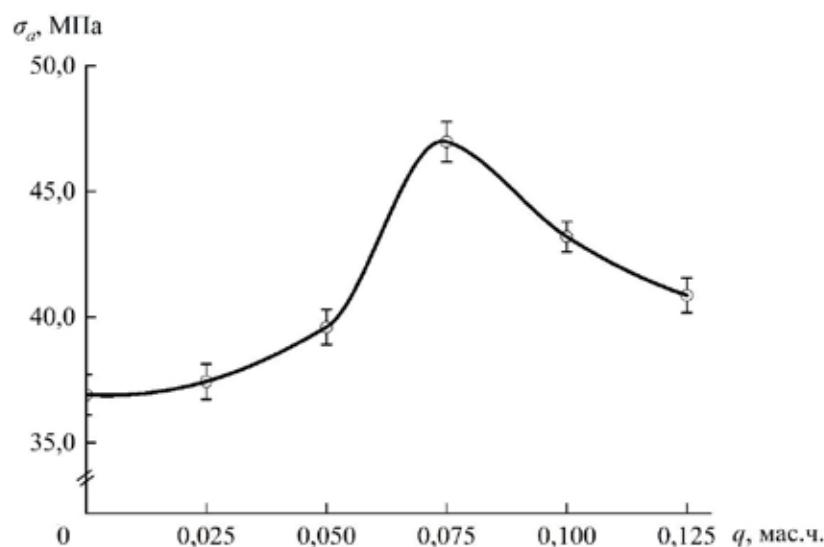


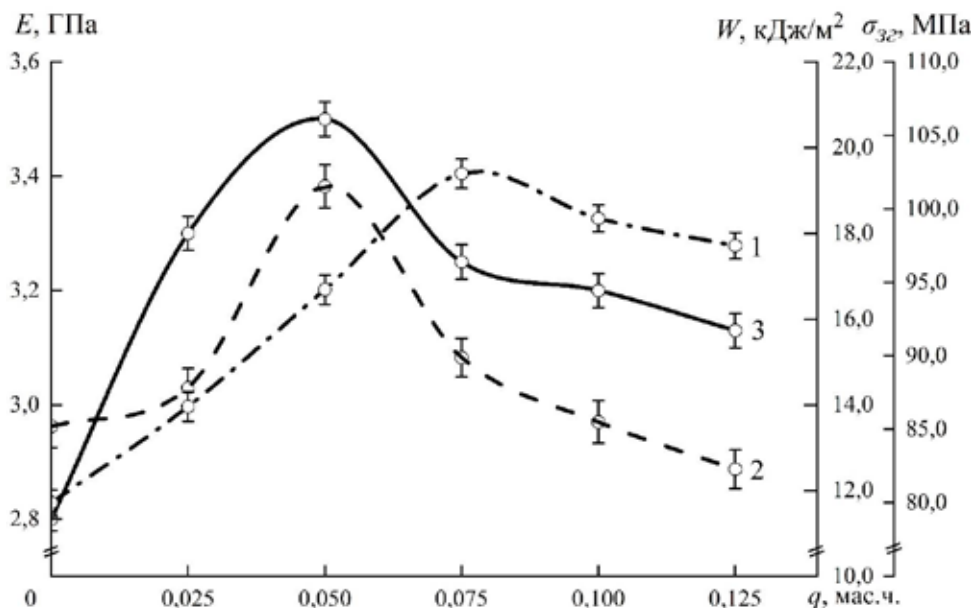
Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) від вмісту наночастинок срібла

При подальшому збільшенні вмісту наночастинок срібла ($q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч.) в епоксидній композиції, спостерігали поступове зниження адгезійної міцності – $\sigma_a = 40,86 \dots 43,19$ МПа. Отримані результати дослідження вказують на перенасичення часток срібла, при їх формуванні в об'ємі матеріалу, і як наслідок, отримання дефектної структури композиту. Однак, слід зауважити, що значення адгезійної міцності наповненого полімеру є вищими порівняно з адгезійною міцністю епоксидної матриці.

Надалі досліджували вплив вмісту наночастинок срібла на показники фізико-механічних властивостей. Доведено, що максимальними показниками модуля пружності при згинанні характеризується матеріал за вмісту наносрібла – $q = 0,075$ мас. ч. За такого вмісту формується композитний матеріал модуль пружності при згинанні якого становить – $E = 3,40$ ГПа (рис. 2, крива 2). Подальше збільшення вмісту нанонаповнювача ($q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч.) призводить до погіршення пружних властивостей матеріалу ($E = 3,30 \dots 3,35$ ГПа). Однак, отримані значення модуля пружності є більшими порівняно з вихідною матрицею (епоксидна матриця – $E = 2,8$ ГПа).

Для узагальнення отриманих результатів і підтвердження їх достовірності, досліджували вплив вмісту наносрібла на показники руйнівних напружень при згинанні. Максимум на кривій залежності руйнівних напружень від вмісту наночастинок спостерігали за вмісту $q = 0,050$ мас. ч. (рис. 2, крива 1). Значення руйнівних напружень при згинанні становлять – $\sigma_{32} = 102,4$ МПа, що в 1,2 рази є більшим порівняно з вихідною епоксидною матрицею. Подальше введення наносрібла в епоксидний зв'язувач негативно впливає на властивості композитних матеріалів і призводить до їх зниження – $\sigma_{32} = 90,0 \dots 80,5$ МПа. Вважали, що нанонаповнювач при зшиванні з епоксидним олігомером поглинає частину виділеної енергії та підсилює ступінь пластичної деформації. В свою чергу підвищується міцність композиту за рахунок поверхневої енергії наночастинок. При цьому підвищується стійкість до впливу руйнівних факторів. Однак, зі збільшенням вмісту нанонаповнювача відбувається утворення дефектної структури у вигляді мікро пустот, за рахунок агломерування наночастинок. Це у свою чергу створює

умови для нерівномірного зшивання епоксидних композитів і сприяє утворенню тріщин в структурі полімерного матеріалу [14–16].



1 – модуль пружності при згинанні (E);

2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 3 – ударна в'язкість (W)

Рисунок 2 – Залежність модуля пружності при згинанні (E), руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) та ударної в'язкості (W) від вмісту наночастинок срібла

Паралельно досліджували показники ударної в'язкості. Слід зазначити, що дані результати корелюють з попередньо дослідженими руйнівних напружень при згинанні. Встановлено, що поліпшеними показниками ударної в'язкості характеризуються композита з вмістом нанонаповнювача $q = 0,050$ мас. ч. (рис. 2, крива 3). У цьому випадку значення ударної в'язкості становлять – $W = 20,1$ кДж/м², що в 1,4 рази перевищує значення вихідної матриці ($W = 13,5$ кДж/м²). Як і у вище наведених дослідженнях, подальше введення нанонаповнювача призводить до зниження властивостей матеріалу.

Отже, проведені комплексні дослідження впливу наносрібла на адгезійні і фізико-механічні властивості, дозволяють стверджувати про доцільність використання добавки за вмісту $q = 0,050 \dots 0,075$ мас. ч.

Поширене використання епоксидних композитів і покриттів на їх основі, зумовлене їх здатністю працювати в умовах впливу агресивних середовищ. Тому, полімерні покриття повинні не тільки зменшувати ступінь поверхневого стирання та зносу поверхонь деталей і механізмів, а й забезпечувати стійкість до різного роду кліматичного впливу при експлуатації засобів річкового та морського транспорту. У протилежному випадку, нездатність епоксидного покриття чинити опір зовнішнім кліматичним і механічним впливам призводить до утворення дефектів, які забезпечують потрапляння води, агресивних речовин та кисню до металевго субстрату. Це у свою чергу створює умови для утворення локалізованої корозії. Тому, вважали доцільним проведення комплексних досліджень впливу наночастинок срібла на показники теплофізичних властивостей композитних матеріалів (теплостійкість за Мартенсом, температуру склування, термічний коефіцієнт лінійного розширення та усадку) [17–19].

Встановлено, що введення наночастинок срібла за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050$ мас. ч. забезпечує монотонне поліпшення значення теплостійкості за Мартенсом з $T = 359$ К

до $T = 360$ К. При цьому, максимальне значення теплостійкості ($T = 361$ К), спостерігали при введенні наночастинок за вмісту $q = 0,075$ мас. ч. Отримані результати дослідження дозволяють стверджувати про підвищену стійкість структурних елементів до впливу температури за рахунок підвищеного ступеня зшивання. Слід зауважити, що подальше збільшення вмісту наповнювача $q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч. негативно впливає на теплостійкість і призводить до їх монотонного зменшення до $T = 355$ К.

Не менш важливим критерієм який впливає на довговічність покриття є температура склування (T_c). Даний показник дозволяє оцінити перебіг релаксаційних процесів, які відбуваються у розроблених композитних матеріалах у процесі експлуатації. Визначено, що максимальними показниками температури склування ($T_c = 349 \dots 352$ К) характеризується матеріал з вмістом нанонаповнювача $q = 0,050 \dots 0,075$ мас.ч. (табл. 1). Слід зауважити, що за даного вмісту формується матеріал з найменшими показниками усадки – $\Delta L = 0,37 \dots 0,40\%$. Вважали, що велика питома площа поверхні нанонаповнювача забезпечує зменшення вільного простору між молекулами епоксидного олігомеру і наночастинами, що в свою чергу обмежує рух молекул в умовах впливу температури. При перенасиченні композиції нанодобавкою відбувається агломерація наночастинок, а їх ефективна питома площа поверхні зменшується. Це призводить до слабкої взаємодії між епоксидним олігомером та наночастинами, тим самим зменшуючи температуру склування матеріалу.

Таблиця 1 – Теплофізичні властивості композитів, наповнених наносріблом

№	Характеристики	Вміст наночастинок срібла, q , мас.ч.					
		матриця	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
1	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	359,0	359,0	360,0	361,0	358,0	355,0
2	Температура склування, T_c , К	320	345	349	352	338	336
3	Усадка, ΔL , %	0,35	0,47	0,40	0,37	0,42	0,56

Для дослідження впливу нанонаповнювача на температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), додатково аналізували дилатометричні криві (рис. 3, 4).

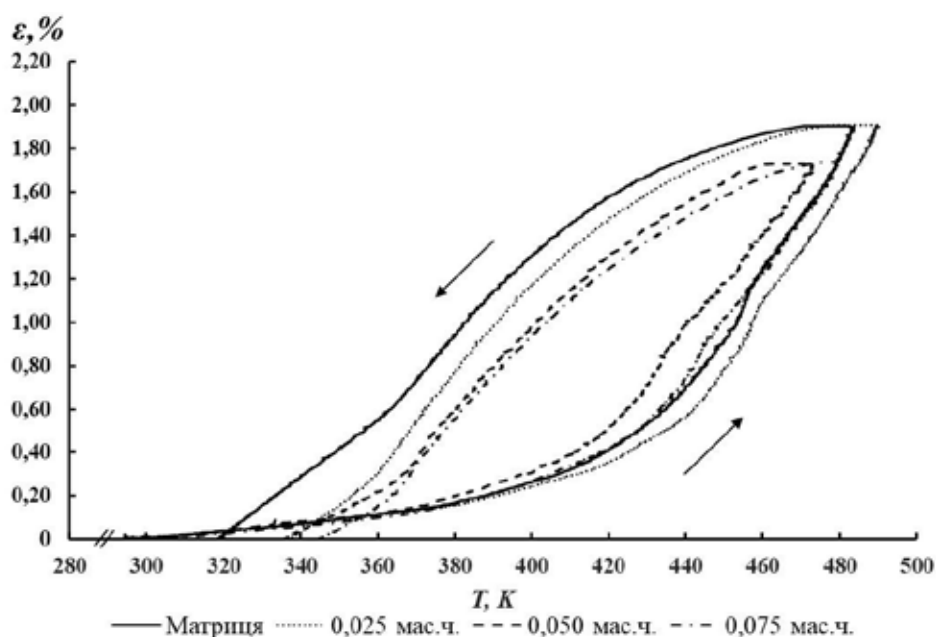


Рисунок 3 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наночастинок срібла

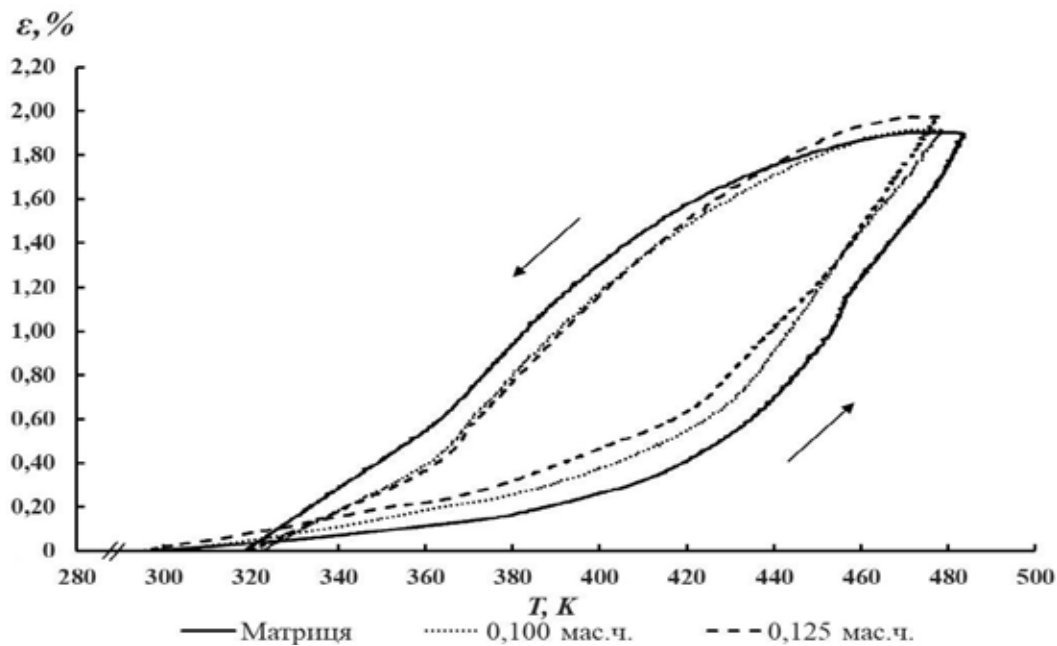


Рисунок 4 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наночастинок срібла

Встановлено, що залежно від вмісту наночастинок срібла в епоксидному олігомері спостерігали не лінійну зміну показників ТКЛР. Виявлено, що мінімальними значення ТКЛР у всіх діапазонах температурних випробувань характеризується матеріал з вмістом наповнювача $q = 0,050$ мас.ч. (табл. 2).

Таблиця 2 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення композитів, наповнених наносріблом за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст наповнювача, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, K^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , K			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	2,50	2,74	4,96	9,78
0,025	2,67	3,73	4,02	9,70
0,050	1,92	1,99	3,85	9,09
0,075	2,14	2,28	4,18	9,34
0,100	2,64	2,97	4,75	9,92
0,125	2,21	2,66	4,53	9,64

Однак, слід звернути увагу, що при підвищенні вмісту наносрібла в композитному матеріалі до $q = 0,075$ мас.ч., спостерігали незначне підвищення показників ТКЛР, які в свою чергу є меншими від значення ТКЛР (епоксидної матриці). Так в діапазоні $\Delta T = 303...323$ K значення ТКЛР становлять $\alpha = 2,14 \times 10^{-5} K^{-1}$. Співставлення значення ТКЛР і температури склування, дозволяє констатувати, що поліпшеними показниками теплофізичних властивостей характеризуються композити, наповнені наночастиками срібла за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.

Максимальними значення ТКЛР в температурному діапазоні $\Delta T = 303...473$ K характеризується композитні матеріали, наповнені наночастиками срібла за вмісту $q = 0,100$ мас. ч. ($\alpha = 9,92 \times 10^{-5} K^{-1}$). Можна припустити, що підвищення значень ТКЛР пов'язано з агрегацією нанонаповнювача при його критичному вмісті [13–15].

Висновки. За результатами проведених досліджень адгезійних, фізико-механічних і тепло-фізичних властивостей епоксидних композитних матеріалів встановлено оптимальний вміст наносрібла (10...100 нм) для формування захисних покриттів.

1. При формуванні захисних покриттів для засобів річкового та морського транспорту, доцільним є врахування адгезійних властивостей, позаяк характеристика впливає на тривалість експлуатації покриття та зменшує імовірність його завчасного руйнування. Встановлено, що оптимальний вміст наночасток срібла в епоксидній матриці становить $q = 0,075$ мас. ч., що забезпечує формування матеріалу із значенням адгезійної міцності – $\sigma_a = 46,97$ МПа. Слід зауважити, що при такому вмісті наноаповнювача, значення усадки матеріалу становить $\Delta L = 0,37\%$. Це свідчить про можливість довготривалої експлуатації захисного покриття.

2. Для отримання композитного матеріалу з поліпшеними у комплексі фізико-механічними і теплофізичними властивостями доцільно використовувати наноаповнювач за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. За такого вмісту нанодобавки отримано епоксикомпозитні матеріали з наступними властивостями: модуль пружності при згині – $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість – $W = 20,1$ кДж/м², теплостійкість за Мартенсом – $T = 360$ К.

3. На основі аналізу дилатометричних кривих встановлено залежність лінійної деформації, в умовах впливу температури, від вмісту наносрібла у епоксидному композиті. Встановлено, що оптимальний вміст наночастинок срібла становить – $q = 0,050...0,075$ мас. ч., що забезпечує формування композитних матеріалів з максимальними показниками температури склування – $T_c = 349...352$ К і мінімальними значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваному діапазоні температур – $\Delta T = 303...473$ К..

Бібліографічний перелік

1. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Bily L.M., Vynar V.A., Zin Ya.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite. *Surface and Interface Analysis*. 2013. V. 45. P. 1474–1478.

2. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci*. 2016. V. 51. P. 638–643.

3. Kornii S.A., Pokhmurs'kyi V.I., Kopylets' V.I., Zin' I.M., Chervins'ka N.R. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Mater. Sci*. 2017. Vol. 52(5). P. 609–619.

4. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.

5. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., Воробйов П.О., Яцюк В.М. Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. 2021. №1(24). С. 118–128.

6. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng*. 2020. 8(7). P. 527.

7. Zhao Z., Meng F., Tang J. et al. A novel method of fabricating an antibacterial aluminum-matrix composite coating doped graphene/silver-nanoparticles. *Mater Lett*. 2019. 245. P. 211–214.

8. Hamad, A., Khashan, K.S. & Hadi, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J Inorg Organomet Polym*. 2020. 30. P. 4811–4828.

9. Panda A, Dyadyura K, Valiček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebenyk L, Sapronov O, Sotsenko V, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A, Pandová I. Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. 2022. 14(16):3275.

10. Swolana D., Wojtyczka R.D. Activity of Silver Nanoparticles against Staphylococcus spp. *Int. J. Mol. Sci*. 2022. 23. 4298.

11. Demchenko V., Riabov S., Shtompel V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 235–240.
12. Liu Z, Tian S, Li Q, et al. Integrated dual-functional ORMOSIL coatings with AgNPs@rGO nanocomposite for corrosion resistance and antifouling applications. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020. 8. P. 6786–6797.
13. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.
14. Букетов А.В., Сапронов А.А., Зинченко Д.А., Яцюк В.Н. Исследование влияния нанодисперсного оксида серебра на структуру и теплофизические свойства полимерных композитных материалов. *Пластические массы.* 2017. № 5–6. С. 28–37.
15. Букетов А.В., Сметанкін С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Соценко К.Ю., Кулінич В.Г., Якущенко С.В., Яцюк В.М. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів : монографія. Херсон : ХДМА, 2021. 126 с.
16. Gibson, R.F. Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition. CRC Press, 2016.
17. Hamad A., Khashan K.S., Hadi A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. 30. P. 4811–4828.
18. Xia X, Cai S, Xie C. Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites. *Mater Chem Phys.* 2006. 95. P. 122–129.
19. Yasmin A, Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet epoxy composites. *Polymer.* 2004. 45. P. 8211–8219.

References

1. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Bily L.M., Vynar V.A., Zin Ya.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite. *Surface and Interface Analysis.* 2013. V. 45. P. 1474–1478.
2. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 638–643.
3. Kornii S.A., Pokhmurs'kyi V.I., Kopylets' V.I., Zin' I.M., Chervins'ka N.R. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Mater. Sci.* 2017. Vol. 52(5). P. 609–619.
4. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.
5. Sapronov O.O., Socenko V.V., Sapronova A.V., Vorobiev P.O., Yatsyuk V.M. Study of influence of content of modifier 2-benzodiarine-1,3-dion on adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composites. *Scientific Wonders of KhDMA.* 2021. № 1(24). S. 118–128.
6. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. 8(7). P. 527.
7. Zhao Z., Meng F., Tang J. et al. A novel method of fabricating an antibacterial aluminum-matrix composite coating doped graphene/silver-nanoparticles. *Mater Lett.* 2019. 245. P. 211–214.
8. Hamad, A., Khashan, K.S. & Hadi, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J Inorg Organomet Polym.* 2020. 30. P. 4811–4828.
9. Panda A, Dyadyura K, Valíček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebennyk L, Sapronov O, Sotsenko V, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A, Pandová I. Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers.* 2022. 14(16):3275.
10. Swolana D., Wojtyczka R.D. Activity of Silver Nanoparticles against Staphylococcus spp. *Int. J. Mol. Sci.* 2022. 23. 4298.
11. Demchenko V., Riabov S., Shtompel V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 235–240.
12. Liu Z, Tian S, Li Q, et al. Integrated dual-functional ORMOSIL coatings with AgNPs@rGO nanocomposite for corrosion resistance and antifouling applications. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020. 8. P. 6786–6797.
13. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.

14. Buketov A.V., Saprionov A.A., Zinchenko D.A., Yatsyuk V.N. Study of the influence of nano-dispersed silver oxide on the structure and thermophysical properties of polymer composite materials. *Plastic masses*. 2017. 5–6. P. 28–37.
15. Buketov A.V., Smetanin S.O., Chernyavska T.V., Brailo M.V., Saprionov O.O., Socenko V.V., Socenko K.Y., Kulilich V.G., Yakushchenko S.V., Yatsyuk V.M. Method of increasing the life of equipment of river and sea transport by using modified protective anticorrosive coatings : monograph. Kherson : KhDMA, 2021. 126 s.
16. Gibson, R.F. Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition. CRC Press, 2016.
17. Hamad A., Khashan K.S., Hadi A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. 30. P. 4811–4828.
18. Xia X, Cai S, Xie C. Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites. *Mater Chem Phys*. 2006. 95. P. 122–129.
19. Yasmin A, Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet epoxy composites. *Polymer*. 2004. 45. P. 8211–8219.

Vitaly Sotsenko, Assistant Professor of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4384-9373

Saprionova Anna, PhD, Junior Researcher at the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Yurenin Kyrylo, Assistant Professor of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-3687-6023

Ageyenko Yevgen, Junior Researcher of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy

PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMAL-PHYSICAL PROPERTIES EPOXY COMPOSITES FILLED WITH NANOSILVER

As components for the formation of epoxy composite material used epoxy oligomer DER–331 (CAS No. 25085-99-8) manufactured by “Dow Chemical Comp” (Germany). For polymerization of the composition, the hardener triethylenetetramine TETA was used, the content of which was $q = 10$ pts. wt (indicated per 100 pts. wt. of epoxy oligomer DER–331). Silver nanoparticles were chosen as a filler, the content of which was varied in the range – $q = 0.025...0.125$ pts. wt. When studying the effect of the filler on the adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composite materials, the following results were obtained: adhesive strength at breakaway is $\sigma_a = 46.97$ MPa, elastic modulus at bending – $E = 3.2$ GPa, destructive stress at bending – $\sigma_b = 102.4$ MPa, impact strength – $W = 20.1$ kJ/m². The improvement of the properties of the developed material (relative to the epoxy matrix) is due to the significant activity of nanoparticles, as well as a significant specific surface area. That is, the filler when crosslinked with epoxy oligomer absorbs part of the thermal energy and at the same time provides the effect of plastic deformation. This interaction leads to an increase in the strength of the material when exposed to heterogeneous loads. The influence of the thermal field on epoxy composite materials was also determined. The tests were carried out in the temperature range $\Delta T = 303...473$ K. It has been established that to improve the thermophysical properties, it is advisable to use silver nanoparticles with a content of $q = 0.050...0.075$ pts. wt. Thus, in the temperature range $\Delta T = 303...323$ K, the minimum values of TCLE $\alpha = 1.92 - 2.14 \times 10^{-5}$ K⁻¹. It is shown that at such a content of nanofiller, the material is characterized by increased values of glass transition temperature $T_g = 349...352$ K, shrinkage is $\Delta L = 0.37...0.40$ %, heat resistance by Martens $T = 360-361$ K, respectively.

Keywords: epoxy composite, nanosilver, protective coating, adhesive strength, impact strength, thermal properties

Стаття надійшла до редакції 22.04.2022 р.