

Сапронов Олександр Олександрович, доцент, доктор технічних наук, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-1115-6556

Воробйов Павло Олександрович, аспірант, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4120-2023

Сапронова Людмила Олександрівна, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

Браїло Володимир Володимирович, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

ВПЛИВ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ВОЛОКНИСТИХ ДОБАВОК ПРИРОДНОГО І СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Для формування полімерних покриттів використовували епоксидний зв'язувач марки ЕД-20, який полімеризували твердником поліетиленполіаміном ПЕПА у співвідношенні: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас. ч., твердник ПЕПА – 10 мас. ч. Для підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей використовували суміш дискретних органічних волокон природного і синтетичного походження за вмісту $q = 0,25 \dots 2,00$ мас. ч. У роботі співставлено результати дослідження фізико-механічних властивостей та аналізу поверхні руйнування армованих полімерних матеріалів. Показано, що максимальним значенням фізико-механічних властивостей ($W = 12,8$ кДж/м², $\sigma_{3\alpha} = 90,0$ МПа, $E = 3,7$ ГПа) характеризуються матеріали, що містять суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру (75%), віскози (23%), еластану (2%) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Для таких композитів характерне в'язке, однорідне руйнування поверхні матеріалу. Проведено комплексні дослідження теплофізичних властивостей армованих композитних матеріалів. Встановлено, що поліпшеними показниками теплофізичних властивостей характеризуються епоксидні композити наповнені сумішшю дискретних волокон органічного походження на основі бавовни (52%) і поліестеру (48%) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Такі композити характеризуються наступними властивостями: теплостійкість за Мартенсом – $T = 347$ К, температура склування – $T_c = 332,5$ К, термічний коефіцієнт лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить – $\alpha = 1,6 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К. Отримані матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення і максимальним значенням теплостійкості – $T = 347$ К та температури склування – $T_c = 332,5$ К, що пов'язано із хімічною активністю природних складових.

Ключові слова: епоксидний зв'язувач, суміш дискретних волокон, фізико-механічні властивості, поверхня руйнування, оптична мікроскопія, теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення, усадка

Постановка проблеми. Для забезпечення комплексу поліпшених властивостей полімер композитні матеріали можуть складатися з великої кількості компонентів. Основним з них є матричний матеріал, тобто зв'язувач. Він є основною складовою матриці, яка при експлуатації сприймає низку зовнішніх факторів. Показано [1–3], що перспективним зв'язувачем для формування полімерних композитів різного функціонального призначення є епоксидний. Суттєвого поліпшення властивостей виробів чи покриттів на основі епоксидних зв'язувачів досягають шляхом їх модифікування і наповнення добавками різної фізико-хімічної природи та дисперсності [4; 5].

Окремим напрямком поліпшення властивостей композитних матеріалів є використання волокнистих наповнювачів, що дозволяє забезпечити підвищення міцності, жорсткості та інших експлуатаційних характеристик конструкціям чи покриттям функціонального призначення. При цьому одним з недоліків використання волокнистих наповнювачів є їх низький ступінь змочування, що впливає на міжфазову взаємодію «полімер-волокно» і як наслідок на властивості сформованих полімерів [6, 7]. Тому, актуальним є вибір компонентів, які б забезпечували високі показники механічної міцності, стійкості до впливу змінних температур, з урахуванням низької вартості і доступності. Не менш вагомим є розробка технології формування армованих композитів, що забезпечить високий ступінь змочування волокнистої складової епоксидним зв'язувачем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами праць [6–9] показано, що одним із способів поліпшення властивостей полімер композитних матеріалів є армування волокнистими наповнювачами термореактивного зв'язувача. Використання поліамідних волокон при формуванні полімерних композитів забезпечує поліпшення електроізолюючі характеристики, хімічну тривкість і стійкість до стирання, що дозволяє їх використовувати у якості ізоляторів електронної промисловості [10]. Використання вуглецевих і скляних волокон забезпечує поліпшення границі міцності, модуля пружності, що дозволяє їх використовувати як вироби для конструкцій, деталей, захисних покриттів у багатьох галузях промисловості [11]. Таким чином можна стверджувати, що використання волокнистих наповнювачів дозволяє забезпечити необхідні характеристики полімерних матеріалів, зокрема сприйняття різного роду зовнішнього впливу: динамічних і статичних навантажень, температурного і атмосферного впливів.

Враховуючи наведене вище, актуальним є дослідження властивостей полімер-композитних матеріалів армованих волокнистими наповнювачами, що дозволить створити нові матеріали функціонального призначення для застосування у багатьох галузях промисловості.

Мета роботи – дослідження впливу вмісту дискретних наповнювачів різної фізико-хімічної природи у епоксидному зв'язувачі на властивості захисних покриттів.

Методика дослідження. Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами [1; 6].

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах [6; 12].

Як наповнювач використовували: суміш дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП), де за вмістом переважає вміст природної складової (бавовни); суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану (СДВПВЕ), де за вмістом переважає вміст синтетичної складової. Вибір волокнистих наповнювачів пов'язаний із їх вартістю. Так як волокнисті наповнювачі є відходами швейного виробництва, їх вартість є незначною, що відображається на вартості кінцевого продукту – захисного покриття.

Характеристики СДВБП: бавовна – 52% (природна складова), поліестер – 48% (синтетична складова), параметри: $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 20 \dots 25$ мкм. Слід зазначити, що бавовняні волокна характеризуються низькою щільністю, здатністю до біологічного розкладання, забезпечують стійкість до дії лугів, розчинів неорганічних солей, характеризуються низькою теплопровідністю, високою стійкістю до впливу температури. Тоді, як поліестер характеризується еластичністю і міцнісними характеристиками.

Характеристики СДВПВЕ: поліестер – 75% (синтетична складова), віскоза – 23% (синтетична складова), еластан – 2% (синтетична складова), параметри: $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 15 \dots 20$ мкм. Слід зазначити, що віскозні волокна забезпечують стійкість до дії лугів, дії мікроорганізмів, підвищену зносостійкість, незначну усадку. Тоді, як еластан – переважно використовують в поєднанні з синтетичними і натуральними волокнами. Це синтетичний поліуретановий матеріал, який схожий за своїми основними характеристиками до каучукової гуми, характеризується підвищеною еластичністю.

Для поліпшення ступеня змочування органічних волокон, а отже і міжфазової взаємодії системи «полімер-волокно», епоксидні композити формували за наступною технологією:

- попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв;

- дозування дискретного наповнювача;

- введення дискретного наповнювача у композицію у наступному співвідношенні – 50% добавки у епоксидний зв'язувач, 50% добавки у твердник ПЕПА;

- механічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;

- ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;

- охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв;

- механічне суміщення твердника ПЕПА і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;

- ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;

- суміщення двох композицій (ЕД-20 з дискретним наповнювачем + ПЕПА з дисперсним наповнювачем) впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ASTM D790-03. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі відповідно згідно ASTM D6110-18 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки розміром $l \times b \times h = (63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами – $l = 40 \pm 0,5$ мм.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів 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 (ISO 11359-2). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразка з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підйому температури становила $v = 2$ К/хв.

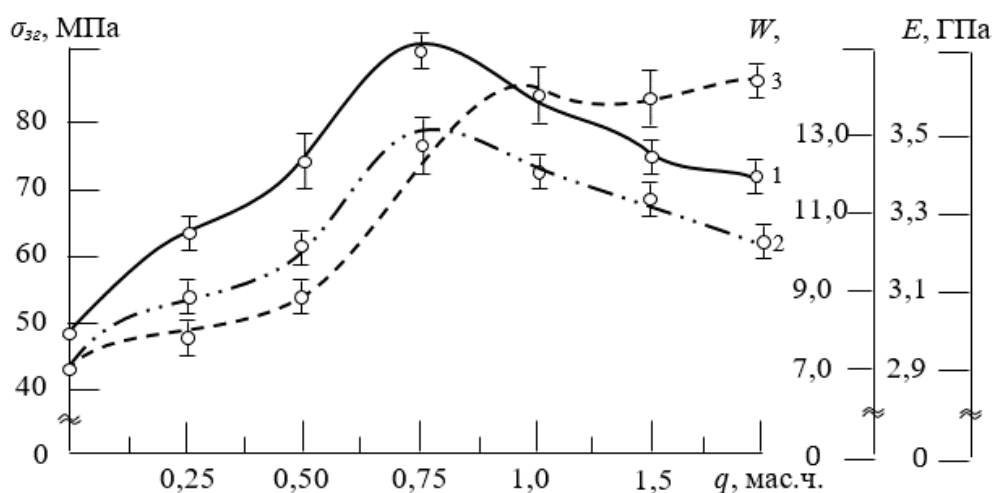
Відхилення значень при дослідженні показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ становило 4...6% від номінального.

Дослідження структури (топології) матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Експериментальні результати дослідження. На основі проведених попередніх результатів дослідження встановлено, що оптимальний вміст суміші дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) становить $q = 0,50 \dots 0,75$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Показано, що підвищення фізико-механічних властивостей пов'язано з із зміною структури полімеру, тобто структурного переходу з в'язко-крихкого до в'язкого, що забезпечує підвищення ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 12,7 \dots 13,2$ кДж/м², руйнівних напружень при згинанні з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 56,0 \dots 62,0$ МПа, модуля пружності при згині з $E = 2,9$ ГПа до $E = 3,15 \dots 3,30$ ГПа.

Аналогічно проводили комплексні дослідження впливу суміші дискретних волокон органічного походження (СДВПВЕ), де за вмістом переважає вміст синтетичної складової, на показники фізико-механічних властивостей.

Попередньо досліджували вплив СДВПВЕ на руйнівні напруження при згинанні композитних матеріалів. Показано (рис. 1, крива 1), що значення руйнівних напружень при згинанні підвищується з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 74,0$ МПа при введенні СДВПВЕ за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч.



1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32});

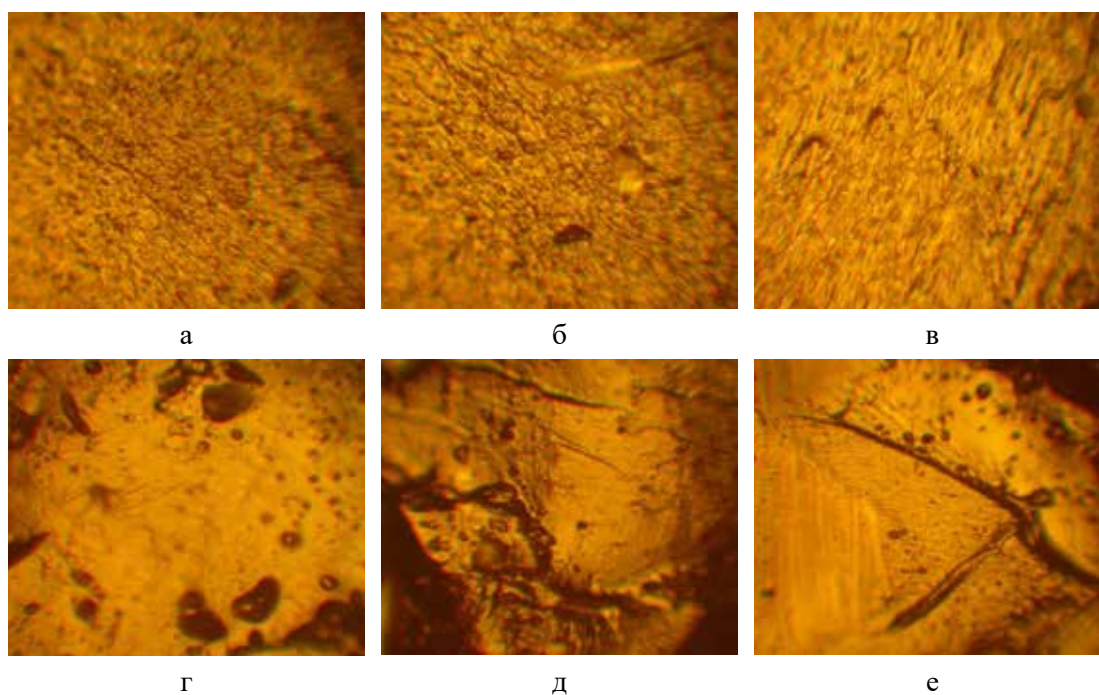
2 – ударна в'язкість (W); 3 – модуль пружності при згинанні (E)

Рисунок – Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту суміші дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану

Вважали, що підвищення значення руйнівних напружень при згинанні за незначного вмісту волокнистої добавки у епоксидному зв'язувачі свідчить про активність по відношенню до всього набору кінетичних одиниць полімеру і забезпечує міжфазову взаємодію. Структура зламу таких композитів характеризується поверхнею руйнування, де відсутні дефекти у вигляді крихких ділянок чи агломерування волокнистого наповнювача (рис. 2, а, б). За такого вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч.) волокнистого наповнювача переважає однорідність поверхні руйнування, що свідчить про незначні залишкові напруження у об'ємі композиту, а отже, і високі показники руйнівних напружень при згинанні. При цьому спостерігали кореляційний зв'язок із показниками ударної

в'язкості. Так при введенні СДВПВЕ за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч. спостерігали аналогічне підвищення ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² до $W = 8,9 \dots 10,0$ кДж/м² (рис. 1, крива 2).

Введення СДВПВЕ за вмісту $q = 0,75$ мас.ч. забезпечує максимум ($\sigma_{32} = 90,0$ МПа, $W = 12,8$ кДж/м²) на кривих залежності: руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості від вмісту добавки (рис. 1, крива 1, 2). Підвищення механічних характеристик у 1,8–1,9 рази (відносно епоксидної матриці) за оптимального вмісту волокнистого наповнювача свідчить про не лише хімічну взаємодію компонентів, а й оптимальне механічне ущільнення просторової сітки полімеру, що у свою чергу забезпечує сприймання і перерозподіл зовнішніх навантажень різнорідного характеру по об'єму армованого композиту. Відповідно, спостерігали в'язкий характер руйнування армованого композитного матеріалу (рис. 2, в). Рельєф поверхні руйнування є однорідним без присутніх дефектів, що характерно для КМ з високими показниками механічної міцності.



q , мас. ч.: а) 0,25; б) 0,50; в) 0,75; г) 1,00; д) 1,50; е) 2,00

Рисунок 2 – Фрактограми зламу епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану

Подальше введення СДВПВЕ (за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.) забезпечує зміну характеру і рельєфу поверхні руйнування (рис. 2, г-е). Поверхня руйнування композитів із вмістом СДВПВЕ $q = 1,00$ мас. ч. характеризується утворенням дефектів у вигляді мікропор (рис. 2, г) різного розміру. Вважали більші за розміром пори утворені внаслідок неповного змочування дискретних волокон епоксидним зв'язувачем. Відповідно спостерігали зниження показників механічної міцності, зокрема: руйнівні напруження при згинанні знижуються до $\sigma_{32} = 80,0$ МПа, ударна в'язкість – до $W = 11,4$ кДж/м².

Поверхні руйнування композитів із вмістом СДВПВЕ $q = 1,50 \dots 2,00$ мас. ч. характеризуються утворенням дефектів у вигляді однорідних пор із присутніми широкими лініями сколу (рис. 2, д, е). При цьому траєкторія ліній сколу перетинає мікропори, що у свою чергу вказує про те, що пори виступають концентраторами напружень, а руйнування

у цьому випадку виникає на дефектних ділянках. Такі матеріали характеризуються мінімальними показниками міцності, зокрема: руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 70,0 \dots 47,0$ МПа, ударна в'язкість – $W = 10,5 \dots 11,0$ кДж/м².

Надалі аналізували залежність вмісту СДВПВЕ на показники модуля пружності при згинанні (рис. 1, крива 3). Встановлено лінійну залежність модуля пружності при згинанні від вмісту СДВПВЕ. Тобто, при введенні СДВПВЕ з $q = 0,25$ мас. ч. по $q = 2,00$ мас. ч. спостерігали монотонне підвищення значення модуля пружності при згинанні з $E = 3,0$ ГПа по $E = 3,7$ ГПа. Максимум на кривій залежності модуля пружності при згинанні від вмісту добавки встановлено при вмісті $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч. Значення модуля пружності таких композитів становить – $E = 3,6 \dots 3,7$ ГПа, при цьому структура зламу таких матеріалів є неоднорідною (рис. 2, г-е), спостерігали наявність різнорідних дефектів, що пов'язано із збільшенням в'язкості композицій. Тому, зважаючи на результати дослідження структури КМ методом оптичної мікроскопії, актуальним є використання наповнювача СДВПВЕ за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., значення модуля пружності таких матеріалів становить – $E = 3,4$ ГПа.

На основі комплексних досліджень впливу волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими встановлено, що максимальними значеннями фізико-механічних властивостей характеризуються КМ наповнені СДВПВЕ. Авторами праць показано [7–9], що волокна на основі природньої складової за морфологічними ознаками дещо відрізняються від синтетичних. Вони не є однорідними мононитками, а здебільшого пучками елементарних волокон, які складаються з пустот і дефектів із нерівномірним поперечним перерізом. Тому, за показниками механічних характеристик композити наповнені волокнистим наповнювачем СДВБП характеризуються меншою механічною міцністю.

Надалі досліджували вплив вмісту волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими на теплофізичні характеристики епоксидних композитів (теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування, усадка).

Встановлено, що введення СДВБП приводить до підвищення значення теплостійкості за Мартенсом (табл. 1). При цьому максимальне значення теплостійкості – $T = 347$ К встановлено при введенні дискретного наповнювача за вмісту $q = 0,75$ мас.ч. Отримані результати дослідження корелюють із когезійною міцністю композитних матеріалів, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Вважали, що поліпшення значення теплостійкості пов'язано із структурною впорядкованістю композитного матеріалу, а це у свою чергу забезпечує сприйманню бавовняною складовою теплової енергії і перерозподілу її в об'ємі композиту. При цьому відсутність структурних дефектів дозволяє протидіяти деформаціям під впливом температури.

Таблиця 1 – Теплостійкість за Мартенсом КМ наповнених дискретними волокнами

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	
	Композитний матеріал наповнений СДВБП	Композитний матеріал наповнений СДВПВЕ
Матриця	341,0	–
0,25	342,0	341,0
0,50	343,5	344,0
0,75	347,0	343,2
1,00	340,0	339,0
1,50	340,2	338,0
2,00	339,5	337,5

Стосовно впливу вмісту СДВПВЕ на теплофізичні властивості композитних матеріалів (табл. 1), спостерігали подібну залежність, тобто введення дискретного наповнювача за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч. забезпечує монотонне підвищення теплостійкості за Мартенсом з $T = 341$ К до $T = 344$ К, що пов'язано із активністю волокнистого наповнювача (наявністю активних амідних і карбонільних груп). Тоді, як зменшення значення теплостійкості (табл. 1) розроблених матеріалів при введенні волокнистих наповнювачів (СДВБП, СДВПВЕ) за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч., пов'язано із їх структурною неоднорідністю (рис. 2, г-е).

Додатково досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів, наповнених дискретними волокнами (табл. 2, 3). Визначили залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення досліджуваних матеріалів від вмісту волокнистих наповнювачів в температурних діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 323$ К; $\Delta T = 303 \dots 373$ К; $\Delta T = 303 \dots 423$ К; $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Для епоксидної матриці отримали наступні значення ТКЛР: $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 323$ К), $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 373$ К), $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 423$ К), $\alpha = 10,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 473$ К). Експериментально встановлено, що введення волокнистого наповнювача СДВБП за вмісту $q = 0,25 \dots 0,75$ мас. ч. приводить до монотонного зменшення значення ТКЛР у всіх досліджуваних діапазонах (табл. 2). Вважали, що це пов'язано із активною дією волокнистого наповнювача, що забезпечує підвищення внутрішньої енергії, а, отже, і підвищення теплового руху та перерозподілу його в об'ємі композиту.

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

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}				Температура склування, T_c , К	Усадка, Δl , %
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9	327,0	0,31
0,25	1,8	2,3	4,0	9,1	331,0	0,33
0,50	1,7	2,2	3,9	8,9	331,5	0,31
0,75	1,6	1,9	3,6	8,8	332,5	0,29
1,00	1,9	2,3	3,9	9,1	328,0	0,34
1,50	2,0	2,4	4,1	9,2	331,2	0,34
2,00	2,2	2,5	4,2	9,3	327,0	0,35

Водночас найменше значення ТКЛР спостерігали при введенні часток СДВБП за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Показано, що мінімальне значення ТКЛР у області $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить $\alpha = 1,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 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 $\alpha = 3,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 473$ К $\alpha = 8,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Вважали, що введення оптимального вмісту волокнистого наповнювача забезпечує вповільнення сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланцюгів, за рахунок зростання густини полімерної сітки полімеру. Підтвердженням наведених положень є отримані значення температури склування $T_c = 332,5$ К (табл. 2).

Тобто, максимальне значення T_c свідчить про зменшення рухливості кінетичних елементів полімеру, а, отже, і швидкості переходу із нерівноважного стану в рівноважний. При цьому введення волокнистого наповнювача СДВБП за вмісту $q = 0,25 \dots 0,75$ мас. ч. забезпечує незначну різницю значень $\Delta T_c = \pm 1$ К, що свідчить про рівномірний механізм перебігу релаксаційних процесів. Тоді, як введення СДВБП

за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч. забезпечує криволінійну зміну значень температури склування, що вказує на термодинамічну невірноваженість полімеру за рахунок структурної неоднорідності.

Надалі досліджували залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення досліджуваних матеріалів від вмісту СДВПВЕ. Встановлено подібну залежність впливу суміші дискретних волокон органічного походження де за вмістом переважає вміст синтетичної складової. Однак, значення ТКЛР у досліджуваних областях є дещо більшими, що може свідчити про різний вплив хімічного складу, а також вплив морфологічних ознак (геометрії) даних волокнистих наповнювачів [6–9]. Встановлено, що найменшим значенням ТКЛР характеризується КМ наповнений частками СДВПВЕ за вмісту $q = 0,50$ мас. ч. (табл. 3).

Таблиця 3 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення наповнених СДВПВЕ композитів за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$				Температура склування, T_c, K	Усадка, $\Delta l, \%$
	Температурні діапазони випробування, $\Delta T, \text{K}$					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
Матриця	-	-	-	-	-	-
0,25	2,0	2,5	3,9	9,4	327,0	0,31
0,50	1,9	2,4	3,8	9,2	332,0	0,30
0,75	2,4	3,3	4,2	9,4	331,0	0,32
1,00	2,6	3,4	4,2	9,4	331,5	0,31
1,50	2,7	3,6	4,4	9,6	331,2	0,31
2,00	2,6	3,5	4,3	9,5	330,0	0,31

Встановлено, що мінімальне значення ТКЛР у області $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ становить – $\alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$ – $\alpha = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K}$ – $\alpha = 3,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K}$ – $\alpha = 9,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При цьому максимальне значення температури склування становить – $T_c = 332,0 \text{ K}$ (табл. 3), що свідчить про більшу величина потенційного бар'єру обертання кінетичних елементів, і, як наслідок, вищу температуру склування (серед наповнених СДВПВЕ композитів). Водночас слід зазначити, що максимальна температура склування співпадає із значенням T_c для композиту наповненого СДВБП (табл. 2). При цьому спостерігали більш лінійну залежність ($\Delta T_c = \pm 2 \text{ K}$) отриманих значень, що може вказувати на морфологічний вплив волокнистого наповнювача.

Показано [13; 14], що значення усадки захисних покриттів впливають на рівномірність нанесеного шару, а отже, і на стабільність захисної дії покриття. Тому, проводили дослідження впливу суміші дискретних волокон органічного походження на значення усадки КМ. Показано (табл. 2, 3), що мінімальним значенням лінійної усадки характеризуються епоксикомпозитні матеріали наповнені волокнистим наповнювачем СДВБП за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., де $\Delta l = 0,29\%$ і КМ наповнені волокнистим наповнювачем СДВПВЕ за вмісту $q = 0,50$ мас. ч., де $\Delta l = 0,30\%$. Тобто, усадка армованих дискретними волокнами композитних покриттів не перевищувала 1%, що свідчить про довговічність таких матеріалів.

На основі комплексних досліджень впливу волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими встановлено, що максимальними значеннями теплофізичних характеристик характеризуються КМ наповнені СДВБП. Авторами праць показано [6–9], що волокна на основі природньої складової за хімічною

структурою мають різну поверхневу енергію та доступні місця з'єднання уздовж довжини волокна завдяки натуральним полімерам, тобто лігніну, пектину, целюлози та ін., які створюють пучки елементарних волокон. Окрім того, лігнін і целюлоза, які присутні у бавовні, можуть утворювати ефірні і водневі зв'язки під час зшивання полімеру. Очевидно цим можна пояснити більші значення теплофізичних властивостей для композитів наповнених частками СДВБП.

Висновки. На основі комплексних експериментальних досліджень, встановлено ефективність використання суміші дискретних волокон органічного походження при формуванні захисних покриттів функціонального призначення. Отримано основні висновки:

1. Встановлено, що механічні властивості композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження, де за вмістом переважає вміст природної складової є нижчими ніж композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження, де за вмістом переважає вміст синтетичної складової, що пов'язано з морфологічними і міцнісними характеристиками синтетичних компонентів. Отже, для формування матеріалів із поліпшеними показниками механічної міцності необхідно у епоксидний зв'язувач вводити суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану (СДВПВЕ) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., що забезпечує формування термодинамічно врівноваженої полімерної системи вираженої однорідною, без присутніх дефектів структурою матеріалів. Такі композити характеризуються наступними властивостями: ударна в'язкість – $W = 12,8$ кДж/м², руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{ze} = 90,0$ МПа, модуль пружності при згині $E = 3,7$ ГПа).

2. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К, що пов'язано із швидкістю перебігу релаксаційних процесів. Доведено доцільність використання композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваних температурних діапазонах і максимальним значенням теплостійкості – $T = 347$ К та температури склування – $T_c = 332,5$ К, що пов'язано із хімічною активністю природних складових.

Бібліографічний перелік

1. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymuk Y. and Shcheglov S. Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017. 3. 12(87). P. 16–22.
2. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H. and Mytnyk M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Materials Science*, 2015. 51(2). P. 208–212
3. Grytsenk O., Spišák E., Dulebová E., Moravskii V. and Suberlyak O. Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity. *Materials Science Forum*, 2015. 818. P. 97–100.
4. Savchuk P.P., Kostornov A.G., Kashitskii V.P., Sadova O.L. Friction Wear of Modified Epoxy Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014. 53(3–4). P. 205–209.
5. Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. O.O. Saprionov, A.V. Buketov, S.V. Yakushchenko, O.M. Syzonenko, A.V. Saprionova, V.V. Sotsenko, P.O. Vorobiov, Ye.V. Lypian, I.A. Sieliverstov, I.H. Dobrotvor. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2021. 12(4). P. 23–35.
6. Buketov A.V. Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts / A.V. Buketov, A.V. Saprionova, O.O. Saprionov, N.M. Buketova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.V. Panin, S.O. Smetankin, A.G. Kulinich, V.G. Kulinich. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2020. 11. 2. P. 113–127.
7. Fuqua A., Huo S., and Ulven C.A. *Polym. Rev.*, 2012. 52. P. 259.

8. Manish Kumar Lila, Gaurav Kumar Saini, M. Kannan, Inderdeep Singh. Effect of Fiber Type on Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Based Composites. *Fibers and Polymers*, 2017. 18. 4. P. 806–810.
9. Azwa Z.N., Yousif B.F. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98. P. 2752–2759.
10. Liu L, Takagi H, Osugi R, Yang Z. Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of unidirectional natural fiber composites. *Compos Sci Technol*, 2012. 72(5):633e9.
11. Assarar M., Scida D., El Mahi A., Poilane C., Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flaxefibres and glassefibres. *Mater Des*. 2011. 32(2):788e95.
12. Sapronov O. The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.O. Smetankin, A.G. Kuinich, V.G. Kulinich, L. Poberezhna. *SAE Int. J. Mater. Manf*. 2020. 13(1). 11 p.
13. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, A. Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2016. 628. P. 167–179.
14. Sapronov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal*, 2017. 8(1). P. 47–65.

References

1. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasyimiuk Y. and Shcheglov S. Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017. 3. 12(87). P. 16–22.
2. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H. and Mytnyk M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Materials Science*, 2015. 51(2). P. 208–212
3. Grytsenk O., Spišák E., Dulebová L., Moravskii V. and Suberlyak O. Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity. *Materials Science Forum*, 2015. 818. P. 97–100.
4. Savchuk P.P., Kostornov A.G., Kashitskii V.P., Sadova O.L. Friction Wear of Modified Epoxy Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014. 53(3–4). P. 205–209.
5. Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. O.O. Sapronov, A.V. Buketov, S.V. Yakushchenko, O.M. Syzonenko, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, P.O. Vorobiov, Ye.V. Lypian, I.A. Sieliverstov, I.H. Dobrotvor. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2021. 12(4). P. 23–35.
6. Buketov A.V. Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts / A.V. Buketov, A.V. Sapronova, O.O. Sapronov, N.M. Buketova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.V. Panin, S.O. Smetankin, A.G. Kulinich, V.G. Kulinich. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2020. 11. 2. P. 113–127.
7. Fuqua A., Huo S., and Ulven C.A. *Polym. Rev.*, 2012. 52. P. 259.
8. Manish Kumar Lila, Gaurav Kumar Saini, M. Kannan, Inderdeep Singh. Effect of Fiber Type on Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Based Composites. *Fibers and Polymers*, 2017. 18. 4. P. 806–810.
9. Azwa Z.N., Yousif B.F. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98. P. 2752–2759.
10. Liu L, Takagi H, Osugi R, Yang Z. Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of unidirectional natural fiber composites. *Compos Sci Technol*, 2012. 72(5):633e9.
11. Assarar M., Scida D., El Mahi A., Poilane C., Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flaxefibres and glassefibres. *Mater Des*. 2011. 32(2):788e95.
12. Sapronov O. The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.O. Smetankin, A.G. Kuinich, V.G. Kulinich, L. Poberezhna. *SAE Int. J. Mater. Manf*. 2020. 13(1). 11 p.

13. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Saprionov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, A. Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2016. 628. P. 167–179.

14. Saprionov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O.O. Saprionov, A.V. Buketov, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal*, 2017. 8(1). P. 47–65.

Saprionov Oleksandr, Associate Professor, Doctor of Technical Sciences, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-1115-6556

Vorobyov Pavlo, Graduate Student, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4120-2023

Saprionova Lyudmila, Junior Researcher, Kherson State Maritime Academy

Brailo Volodymyr, Junior Researcher, Kherson State Maritime Academy

INFLUENCE OF ORGANIC CONTENT FIBROUS ADDITIVES OF NATURAL AND SYNTHETIC ORIGIN ON THE PROPERTIES OF EPOXY PROTECTIVE COATINGS

To form polymer coatings, an ED-20 brand epoxy binder was used, which was polymerized with PEPA polyethylene polyamine hardener in the ratio: ED-20 epoxy oligomer – 100 parts by weight, PEPA hardener – 10 parts by weight. To increase the physical, mechanical and thermophysical properties, a mixture of discrete organic fibers of natural and synthetic origin was used with a content of $q = 0.25...2.00$ parts. The paper compares the results of the study of physical and mechanical properties and analysis of the fracture surface of reinforced polymer materials. It is shown that the maximum value of physical and mechanical properties ($W = 12.8 \text{ kJ/m}^2$, $\sigma_{st} = 90.0 \text{ MPa}$, $E = 3.7 \text{ GPa}$) is characterized by materials containing a mixture of discrete fibers of organic origin based on polyester (75 %), viscose (23 %), elastane (2 %) with a content of $q = 0.75$ parts. Such composites are characterized by a viscous, homogeneous destruction of the surface of the material. Comprehensive studies of thermophysical properties of reinforced composite materials have been conducted. It was established that epoxy composites filled with a mixture of discrete fibers of organic origin based on cotton (52 %) and polyester (48 %) with a content of $q = 0.75$ parts are characterized by improved indicators of thermophysical properties. Such composites are characterized by the following properties: heat resistance according to Martens – $T = 347 \text{ K}$, glass transition temperature – $T_c = 332.5 \text{ K}$, thermal coefficient of linear expansion in the temperature range $\Delta T = 303...323 \text{ K}$ is – $\alpha = 1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. The dynamics of changes in the thermal coefficient of linear expansion in the temperature range $\Delta T = 303...423 \text{ K}$ were established. The obtained materials are characterized by the lowest value of the thermal coefficient of linear expansion and the maximum value of heat resistance – $T = 347 \text{ K}$ and glass transition temperature – $T_c = 332,5 \text{ K}$, which is related with the chemical activity of natural components.

Keywords: epoxy binder, mixture of discrete fibers, physical and mechanical properties, fracture surface, optical microscopy, heat

Стаття надійшла до редакції 23.04.2022 р.