

УДК 667.64:678.026

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ З ПОЛІПШЕНИМИ ТЕПЛОФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ СУДНОВИХ ТЕПЛООБМІННИХ АПАРАТІВ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СУДНА

Букетов А. В., д.т.н., завідувач кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, e-mail: buketov@tntu.edu.ua, ORCID: 0000-0001-9836-3296;
Негруца Р. Ю., аспірант кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії;

Круглий Д. Г., д.т.н., доцент кафедри інноваційних технологій та технічних засобів судноводіння Херсонської державної морської академії, ORCID: 0000-0001-7024-3858;

Яцюк В. М., к.хім.н, Тернопільський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

У роботі показано перспективи використання нових матеріалів на полімерній основі. Враховуючи, що розроблені композити досить ефективно використовувати для захисту устаткування, яке експлуатують за підвищених температур, проведено дослідження стосовно визначення впливу природи і вмісту модифікатора на теплофізичні властивості епоксидної матриці. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні композитів вибрано епоксидний діановий олігомер. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Обґрунтовано вибір модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти для поліпшення теплофізичних властивостей розроблених матеріалів. Досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення і теплостійкість епоксикомпозитів. На основі проведених випробувань теплофізичних властивостей матеріалів, наповнених модифікатором 2,4-діаміноазобензол-4'-карбоновою кислотою, встановлено допустимі межі температури, при яких можливо використовувати розроблені композити.

Ключові слова: епоксидний композит, теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення, усадка.

DOI: 10.33815/2313-4763.2018.2.19.131–139

Постановка проблеми. Відомо, що на сьогодні розвиток світової торгівлі напряму залежить від судноплавства. Перспективним та економічно вигідним є використання суднових вантажних перевезень. Зокрема, важливим для транспортування вантажу судном є дотримання термінів та надійності доставки. Терміни і надійність, окрім організації логістики, погодних умов, залежать від надійності самого судна, яке складається зі значної кількості деталей, систем та механізмів. Одними із важливих елементів на судні є теплообмінні апарати, які забезпечують тепловий баланс енергетичних установок. Під час експлуатації теплообмінних апаратів відбувається засмічення їх робочих частин, збільшення гідравлічного опору, підвищення тиску в окремих частинах, поява тріщин за рахунок постійних знакозмінних температурних навантажень та тиску – все це призводить до зменшення продуктивності, протікання в його частинах. Перебої у температурних режимах можуть призвести до виходу з ладу всієї енергетичної машини і зупинки судна. Ремонтоздатність таких апаратів в процесі експлуатації є необхідним і важливим для безперебійної роботи суднових систем в цілому. Перспективним у даному напрямку є використання епоксидних композитних матеріалів, як матеріалу для відновлення робочого стану теплообмінних апаратів в умовах експлуатації, усунення протікань та використання як захисних покриттів при роботі в агресивному середовищі. Слід зазначити, що деталі теплообмінних апаратів можуть експлуатуватися в широкому діапазоні температур, тому до полімерних покриттів ставлять підвищені вимоги. Враховуючи це у епоксидний зв'язувач вводять добавки різного функціонального призначення. Останнім часом актуальним є наповнення епоксидних олігомерів модифікаторами, які активують процеси міжфазової взаємодії при зшиванні матеріалів, що поліпшує їх когезійні властивості. Перспектива використання модифікаторів полягає ще й у тому, що добавки

вводять за незначного вмісту, отримуючи при цьому суттєве підвищення показників як теплофізичних, так і фізико-механічних властивостей. Тому розвиток цього напрямку формування нових багатофункціональних матеріалів з покращеними властивостями для відновлення робочого стану судових теплообмінних апаратів в умовах експлуатації судна є актуальним і перспективним для судової промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами [1–6] доведено і обґрунтовано важливість використання модифікаторів за незначних концентрацій у епоксидній матриці для поліпшення їх когезійних властивостей. При цьому важливим є встановлення критичного вмісту добавки у полімері, оскільки надлишкова його кількість призводить до збільшення золь-фракції у матеріалах, що зумовлює погіршення їх когезійної міцності [7–10]. У цьому плані цікавим є використання як модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти. Даний модифікатор містить активні до фізичної і хімічної взаємодії з епоксидним полімером функціональні групи, що, на наш погляд, дозволить поліпшити як когезійні, так і теплофізичні властивості розроблених матеріалів.

Мета роботи – використати модифіковані епоксикомпозити з поліпшеними теплофізичними властивостями для відновлення судових теплообмінних апаратів в умовах експлуатації судна.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних композитних матеріалів (КМ) вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Як модифікатор використано 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти (ДААБКК). Молекулярна формула модифікатора: $C_{13}H_{12}N_4O_2$.

У роботі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) і теплостійкість (Т) КМ. Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. ТКЛР матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури (ГОСТ 15173-70).

Результати досліджень та їх обговорення. На початковому етапі проводили теплофізичні дослідження модифікованого епоксикомпозитного полімерного матеріалу для подальшого його застосування при відновленні технічного стану теплообмінних апаратів на судні. Як було показано вище дослідження теплофізичних властивостей КМ проводили у комплексі. Тобто, випробовували ТКЛР КМ, водночас аналізували температуру склування і усадку, а на завершальному етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) розроблених матеріалів. Виходячи з результатів такої гама випробувань вибирали оптимальну концентрацію модифікатора, яка максимально б задовольняла вимоги сучасної промисловості.

На попередньому етапі досліджували ТКЛР вихідної і модифікованих ДААБКК епоксидних матриць. Експериментально встановлено (табл. 1), що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К введення модифікатора забезпечує зниження ТКЛР у 2,0...2,9 разів (від $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для вихідної епоксидної матриці до $\alpha = (2,2 \dots 3,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для модифікованих матриць). Слід зазначити, що максимальне зниження ТКЛР ($\alpha = 2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) у вибраному діапазоні температур спостерігали для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. Збільшення вмісту добавки забезпечує зростання ТКЛР, максимальне значення якого спостерігали за концентрації ДААБКК – $q = 1,00$ мас.ч.

Аналіз ТКЛР зразків у діапазоні температур, який передують температурі склування досліджуваних композитів дозволив виявити наступне. При підвищенні температури ТКЛР усіх без винятку зразків зростає. Крім того, доведено (табл. 1), що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373$ К наявність модифікатора також забезпечує суттєве зниження ТКЛР (від $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для вихідної епоксидної матриці до $\alpha = (2,5 \dots 2,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для модифікованих матриць). Абсолютні величини ТКЛР модифікованих матриць суттєво не

відрізняються (різниця складає $\Delta\alpha = 0,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), хоча також спостерігається схожа із попереднім діапазоном температур тенденція у результатах – найнижчі показники спостерігали для КМ із вмістом добавки у кількості $q = 0,25$ мас.ч. ($\alpha = 2,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) та $q = 1,50$ мас.ч. ($\alpha = 2,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відповідно, а найвищі – для КМ із вмістом добавки у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. ($\alpha = 2,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Цікавими є результати дослідження ТКЛР зразків у області температури склування ($\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K}$). Показано (табл. 1), що у даному діапазоні температур ТКЛР модифікованих матеріалів зменшується у 1,8...2,1 разів. При цьому зазначимо, що на відміну від попередніх результатів максимальним значенням ТКЛР ($\alpha = 5,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відрізняються КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. Навпаки, збільшення вмісту добавки до $q = 1,00$ мас.ч. сприяє зниженню ТКЛР до $\alpha = 5,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а введення ДААБКК у кількості $q = 1,50$ мас.ч. забезпечує умови для створення композитів з мінімальним ТКЛР, який становить $\alpha = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Виходячи з цього припускали, що на початковому етапі дослідження за невисоких температур ($\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$) мінімальними значеннями ТКЛР відзначались матеріали за незначного вмісту добавки. При збільшенні діапазону температур значення ТКЛР досліджуваних зразків майже не відрізнялись, а у діапазоні, який охоплює ділянку склування КМ, під впливом теплового поля очевидно відбувається доотвердження матеріалів, в результаті чого виникають додаткові хімічні зв'язки модифікатора і епоксидного олігомера. При цьому функціональні групи ДААБКК, які попередньо не прореагували, створюють нові комплексні зв'язки, що забезпечує зниження ТКЛР зразків із вмістом добавки – $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч. порівняно з іншими досліджуваними композитами.

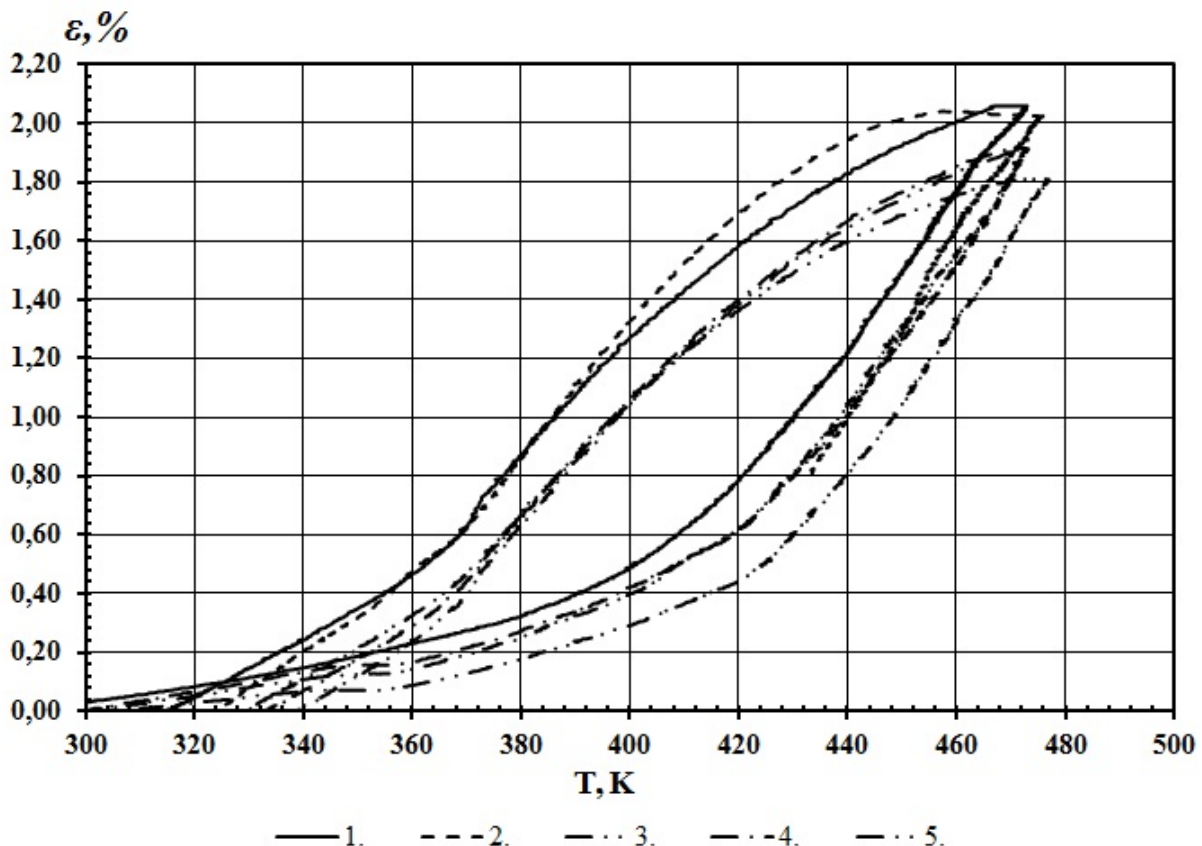


Рисунок 1 – Дилатометричні криві вихідної та модифікованих епоксидних матриць: 1 – вихідна матриця (контрольний зразок); 2 – модифікована ДААБКК матриця ($q = 0,25$ мас.ч.); 3 – модифікована ДААБКК матриця ($q = 0,50$ мас.ч.); 4 – модифікована ДААБКК матриця ($q = 1,00$ мас.ч.); 5 – модифікована ДААБКК матриця ($q = 1,50$ мас.ч.)

Водночас зазначимо, що ТКЛР модифікованих зразків у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К практично не відрізняється ($(\alpha = 10,0 \dots 10,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) і майже наближається до вихідної епоксидної матриці ($\alpha = 10,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Можна констатувати, що за таких температур нівелюється ефективність використання синтезованого модифікатора у епоксидних композитах. У цьому випадку для поліпшення теплофізичних властивостей розроблених матеріалів слід використовувати як нано-, так і мікродисперсні наповнювачі.

Дослідженням усадки підтверджено результати наведених вище випробувань. Показано (рис. 2), що усадка вихідної матриці (при дослідженні у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К) становить $\delta = 0,32$ %. Введення модифікатора приводить до зменшення усадки КМ до значень $\delta = 0,02$ %. Тобто, наявність добавки незалежно від її вмісту забезпечує суттєве зменшення усадки, що свідчить про суттєвий вплив модифікатора ДААБКК на формування структурної сітки композитів. А це, відповідно, поліпшує теплофізичні властивості розроблених матеріалів.

За результатами дослідження ТКЛР зразків і на основі залежності відносної деформації від зміни довжини зразків при підвищенні температури визначали температуру склування (T_c) розроблених композитів. Експериментально встановлено (рис. 3, крива 1), що температура склування вихідної, але обробленої ультразвуком, епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення модифікатора забезпечує підвищення температури склування модифікованих КМ за рахунок підвищення когезійної міцності систем в результаті взаємодії бокових груп ДААБКК з макромолекулами епоксидної смоли ЕД-20. Максимум на кривій залежності «температура склування – вміст модифікатора» спостерігали за концентрації добавки у кількості $q = 0,50$ мас.ч. Такий матеріал характеризується температурою склування $T_c = 346$ К, яка на $\Delta T_c = 19$ К є вищою від T_c вихідної епоксидної матриці. Надалі збільшення вмісту модифікатора призводить до зменшення температури склування до $T_c = 337$ К (при $q = 1,50$ мас.ч.).

Таблиця 1 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст модифікатора ПААБ, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T, \text{ K}$			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	–	6,3	6,8	9,9	10,9
2	0,25	2,2	2,6	5,5	10,1
3	0,50	2,6	2,8	5,5	10,1
4	1,00	3,1	2,8	5,2	10,0
5	1,50	2,6	2,5	4,7	10,0

Отримані результати випробувань температури склування порівнювали з результатами дослідження теплостійкості (за Мартенсом) розроблених КМ. Попередньо встановлено (рис. 3), що теплостійкість вихідної (немодифікованої), однак обробленої ультразвуком, епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення модифікатора у зв'язувач за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. приводить до суттєвого підвищення теплостійкості КМ до $T = 359$ К (рис. 3, крива 2). Надалі збільшення концентрації добавки ($q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч.) призводить до незначного зменшення теплостійкості КМ до $T = 355 \dots 357$ К. Результати дослідження можна пояснити тим, що введення у КМ модифікатора навіть за незначного вмісту забезпечує релаксацію залишкових напружень за підвищених температур і самоорганізацію структури тривимірної сітки в процесі перебігу термодинамічних процесів, що, у свою чергу, передбачає підвищення теплостійкості КМ з оптимальним вмістом добавки в критичних умовах експлуатації. Для такої характеристики КМ як теплостійкість такий вміст добавки є критичним, що підтверджено наступними результатами випробувань КМ із більшою концентрацією ДААБКК.

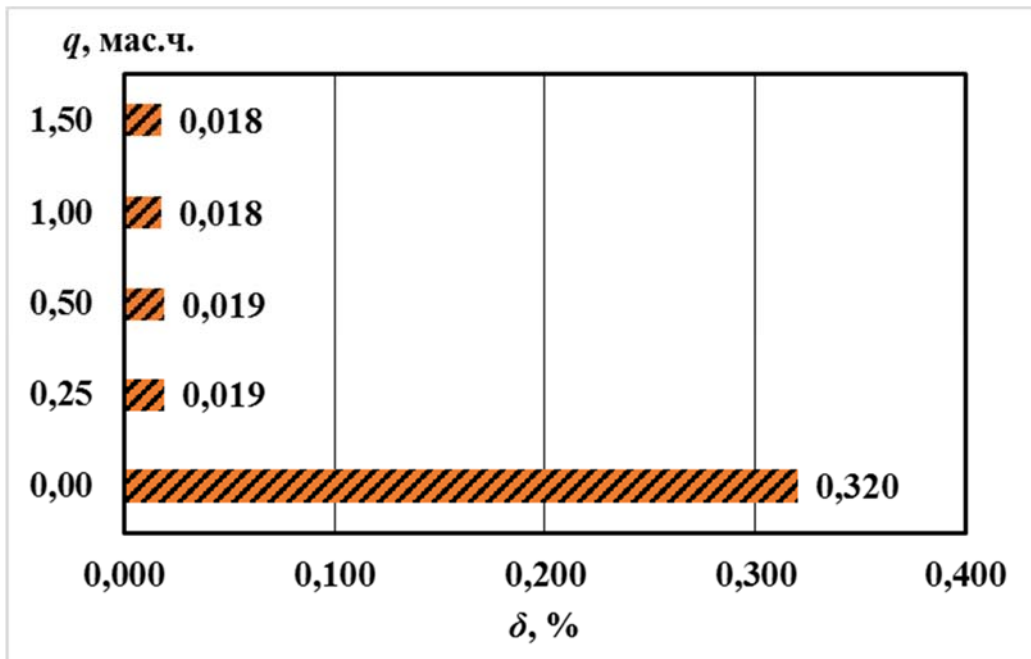


Рисунок 2 – Залежність усадки (δ , %) епоксидної матриці від вмісту модифікатора ДААБКК (q , мас.ч.)

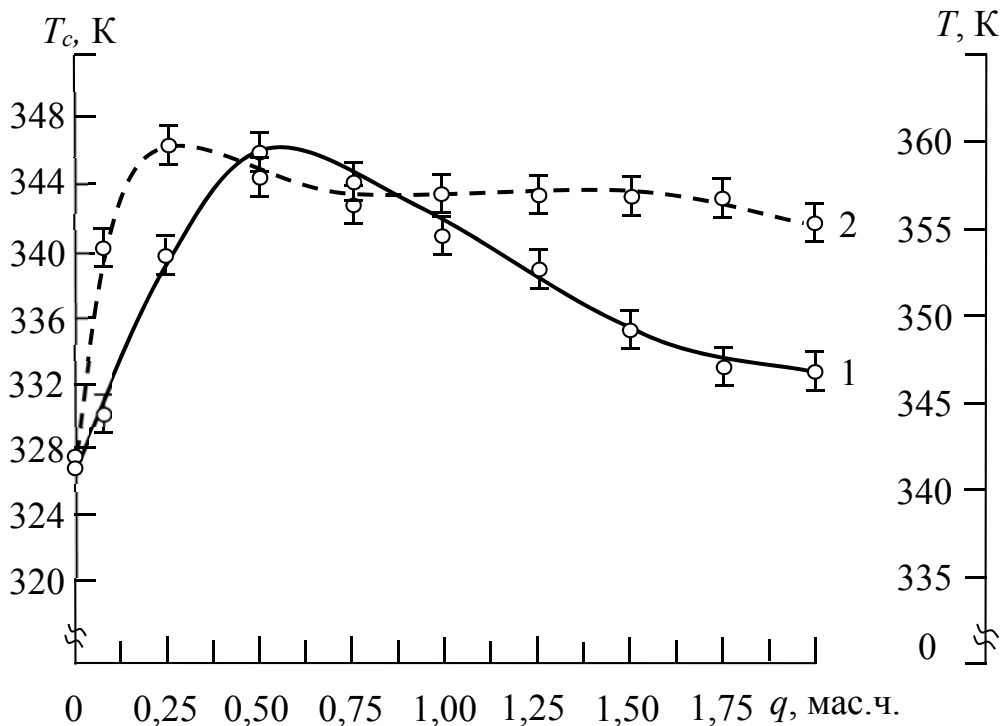


Рисунок 3 – Залежність теплофізичних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора ДААБКК: 1 – температура склування (T_c); 2 – теплостійкість (T)

Отже, виходячи з проведених результатів багатопланових випробувань КМ у комплексі можна зробити наступний висновок:

- при дослідженні ТКЛР найкращі властивості отримані для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,00 \dots 1,50$ мас.ч., оскільки такі матеріали характеризуються найменшими значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення;

- при дослідженні усадки увесь діапазон концентрацій добавки є актуальним, оскільки її значення для модифікованих КМ знаходяться в межах похибки експерименту і є нижчими порівняно з вихідною матрицею у 16 разів;

– при дослідженні температури склування найкращі показники спостерігали для КМ, що містить ДААБКК у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч., оскільки дані композити можуть додатково зшиватися у процесі чергової термообробки;

– при дослідженні теплостійкості (за Мартенсом) найкращими показниками відзначаються КМ з добавкою у кількості $q = 0,25$ мас.ч.

Враховуючи наведене вище, вважали, що найкращими теплофізичними властивостями у комплексі відзначаються матеріали, наповнені модифікатором ДААБКК у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. Такі композити відзначаються найменшими значеннями ТКЛР з усього спектру досліджуваних матеріалів, мінімальними показниками усадки, найвищою температурою склування і достатньою теплостійкістю. Дані матеріали доцільно з достатньою ефективністю використовувати у вигляді матриці для захисних покриттів деталей технологічного устаткування, яке експлуатують в умовах широкого діапазону температур.

Висновки. У роботі встановлено наступне.

1. Для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями, з метою відновлення робочого стану теплообмінних апаратів на судні, у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонову кислоту у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Формування такого матеріалу дозволяє підвищити теплостійкість (за Мартенсом) порівняно з вихідною (немодифікованою) епоксидною матрицею від $T = 341$ К до $T = 356 \dots 358$ К, температуру склування від $T_c = 327$ К до $T_c = 343 \dots 346$ К, а усадка у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К при цьому зменшується від $\delta = 0,32$ % до $\delta = 0,02$ %. Вважали, введення у епоксидний зв'язувач модифікатора за оптимального вмісту забезпечує релаксацію залишкових напружень за підвищених температур і самоорганізацію структури тривимірної сітки в процесі перебігу термодинамічних процесів, що, у свою чергу, передбачає підвищення показників теплофізичних властивостей епоксикомпозитів в критичних умовах експлуатації.

2. Експериментально встановлено, що найменшими показниками термічного коефіцієнту лінійного розширення серед усього спектру досліджуваних діапазонів температур, що є важливим для уникнення розтріскування композиту при знакозмінних температура теплообмінників, відзначаються матеріали, які містять модифікатор у кількості $q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч. Доведено, що для контрольних діапазонів впливу теплового поля (у області склування композитів – $\Delta T = 303 \dots 423$ К) матеріали, які містять модифікатор за даних концентрацій, відрізняються у 1,9...2,1 рази меншими значеннями ТКЛР, порівняно з вихідною епоксидною матрицею (ТКЛР зменшується від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹ до $\alpha = (4,7 \dots 5,2) \times 10^{-5}$ К⁻¹). Отже, можна констатувати, що такі матеріали доцільно та достатньо ефективно використовувати при відновленні технічного стану елементів судових теплообмінних апаратів в умовах експлуатації судна та як захисні покриття для них.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Iurzhenko M. Welding and welded joints of the heat-resistant plastics / M.Iurzhenko, V.Demchenko, M.Korab, A.Galchun, V.Kondratenko, V.Anistratenko, Yu.Litvinenko, R.Kolisnyk // 2017 IEEE Applied Physics and Engineering, 2017, IEEE Catalog Number: CFP17YSF-ART. – P. 163–166.

2. Kovalchuk M. The investigation of the welding process of different-type polyethylenes / M.Kovalchuk, M. Iurzhenko, V.Demchenko, I.Senchenkov // Advances in Thin Films, Nanostructured Materials and Coatings (Eds. Pogrebnjak A., Novosad V.). Singapore : Springer, 2019. – P. 225–233.

3. Kolisnyk R. Conductive polymer nanocomposites for novel heating elements / R. Kolisnyk, M. Korab, M.Iurzhenko, O. Masiuchok, A. Shadrin, Ye. Mamunya, S. Pruvost,

V. Demchenko // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials and Coatings* (Eds. Pogrebnjak A., Novosad V.), Singapore: Springer, 2019. – P. 215–224.

4. Demchenko V. Relaxation behavior of polyethylene welded joints / V. Demchenko, M. Iurzhenko, A. Shadrin, A. Galchun // *Nanoscale Research Letters*. – 2017.– № 12. – P. 280–285.

5. Браїло М. В. Оптимізація вмісту добавок у епокси-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів / М. В. Браїло, А. В. Букетов, О. С.Кобельник, С. В. Якущенко, А. В. Сапронова, О. О. Сапронов, А. О. Василенко // *Науковий вісник НЛТУ України : збірн. наук.-техн. праць*. – Львів : НЛТУ, 2018.– Том 28, № 11. – С. 71–77.

6. Букетов А. В. Прочность сцепления при отрыве и сдвиге эпоксидных нанокompозитных покрытий, наполненных ультрадисперсным алмазом / А. В.Букетов, Н. А.Долгов, А. А.Сапронов, В. Д. Нигалатий // *Проблемы прочности*. – 2018. – №3. – С.71–78.

7. Браїло М. В. Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдізоціанатом / М. В. Браїло, А. В. Букетов, С. В. Якущенко, В. М. Яцюк // *Наукові нотатки*. – Луцьк : ЛНТУ. – Вип. 63. – 2018.– С. 27–33.

8. Букетов А. В. Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів / А. В. Букетов, А. Г. Кулініч, В. М. Гусев, С. О.Сметанкін, В. М. Яцюк // *Наукові нотатки*. – Луцьк: ЛНТУ. – Вип. 63. – 2018.– С. 34–39.

9. Букетов А. В. Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю / А. В. Букетов, М. Ю. Амелін, О. М. Безбах, Р. Ю. Негруца // *Вісник ХНТУ*. – 2018. – № 2 (65). – С. 11–18.

10. Букетов А. В. Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів / А. В. Букетов, А. Г. Кулініч, В. М. Гусев, С. О. Сметанкін, В. М. Яцюк // *Вісник ХНТУ*. – 2018. – № 2 (65). – С. 19–26.

REFERENCES

1. Iurzhenko, M., Demchenko V., Korab, M., Galchun, A., Kondratenko, V., Anistratenko, V., Litvinenko, Yu. & Kolisnyk R.(2017). Welding and welded joints of the heat-resistant plastics. *2017 IEEE Applied Physics and Engineering, 2017*. IEEE Catalog Number: CFP17YSF-ART, 163–166.

2. Kovalchuk M., Iurzhenko M., Demchenko V. & Senchenkov I. (2019). The investigation of the welding process of different-type polyethylenes. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials and Coatings* (Eds. Pogrebnjak A., Novosad V.). Singapore : Springer, 225–233.

3. Kolisnyk R., Korab M., Iurzhenko M., Masiuchok O., Shadrin A., Mamunya Ye., Pruvost S., & Demchenko V. (2019). Conductive polymer nanocomposites for novel heating elements. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials and Coatings* (Eds. Pogrebnjak A., Novosad V.). Singapore: Springer, 215–224.

4. Demchenko V., Iurzhenko M., Shadrin A., Galchun A. (2017). Relaxation behavior of polyethylene welded joints. *Nanoscale Research Letters*, 12. 280–285.

5. Braїlo М. В., Buketov А. V., Kobelnyk О. S., Yakushchenko S. V., Sapronova А. V., Sapronov О. О. & Vasylenko А. О. (2018). Optymizatsiia vmistu dobavok u epoksy-poliefirnomu zviazuvachi dlia pidvyshchennia koheziinoi mitsnosti kompozytiv. *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy : zbirn. nauk.-tekhn. prats*. Lviv : NLTU. 28, 11, 71–77.

6. Buketov А. V., Dolhov N. A., Sapronov А. А. & Nyhalatyi V. D. (2018). Prochnost stseplenya pry otrive y sdvyhe epoksydnikh nanokompozytnikh pokryti, napolennikh ultradyspersnimalmazom. *Problemy prochnosti*, 3. 71–78.

7. Brailo M. V., Buketov A. V., Yakushchenko S. V., Yatsiuk V. M. (2018). Doslidzhennia teplofizychnykh vlastyvoitei epoksy-poliefirnykh kompozytiv, modyfikovanykh metylendifenildiizotsianatom. *Naukovi notatky*. Lutsk : LNTU. 63, 27–33.
8. Buketov A. V., Kulinich A. H., Husev V. M., Smetankin S. O. & Yatsiuk V. M. (2018). Doslidzhennia adheziinykh vlastyvoitei modyfikovanykh 4-aminobenzoinoiu kyslotoiu polimernykh kompozytnykh materialiv. *Naukovi notatky*. Lutsk : LNTU. 63, 34–39.
9. Buketov A. V., Amelin M. Yu., Bezbakh O. M. & Nehrutsa R. Yu. (2018). Zakhysni epoksykompozytni pokryttia z polipsheny my antykoroziiyny my vlastyvoiteamy i znosostiikistiiu. *Visnyk KhNTU*, 2 (65), 11–18.
10. Buketov A. V., Kulinich A. H., Husiev V. M., Smetankin S. O. & Yatsiuk V. M. (2018). Vplyv modyfikatora 4-aminobenzoinoi kysloty na fizyko-mekhanichni vlastyvoite epoksydnykh kompozytnykh materialiv. *Visnyk KhNTU*, (65), 19–26.

Букетов А. В., Негруца Р. Ю., Круглый Д. Г., Яцюк В. Н. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИКОМПОЗИТИВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУДОВЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ СУДНА

В работе показаны перспективы использования новых материалов на полимерной основе. Учитывая, что разработанные композиты достаточно эффективно использовать для защиты оборудования, которое эксплуатируют при повышенных температурах, проведено исследование по определению влияния природы и содержания модификатора на теплофизические свойства эпоксидной матрицы. В качестве основного компонента для связующего при формировании композитов выбран эпоксидный диановый олигомер. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Обоснован выбор модификатора 2,4-диаминоазобензол-4'-карбоновой кислоты для улучшения теплофизических свойств разработанных материалов. Исследован термический коэффициент линейного расширения и теплостойкость эпоксидных композитов. На основе проведенных испытаний теплофизических свойств, наполненных модификатором 2,4-диаминоазобензол-4'-карбоновой кислотой, установлены допустимые пределы температуры, при которых возможно использовать разработанные композиты.

Ключевые слова: эпоксидный композит, теплостойкость, термический коэффициент линейного расширения, усадка.

Buketov A. V., Negrutsa R. Yu., Kruglyj D. G., Yatsyuk V. M. THE USE OF MODIFIED EPOXY COMPOSITES WITH IMPROVED THERMOPHYSICAL PROPERTIES FOR RESTORATION OF SHIP HEAT EXCHANGERS WHILE OPERATING THE SHIP

The paper presents prospects for the use of new materials on a polymer basis. Taking into account that the developed materials are used effectively enough to protect the equipment which is used at elevated temperatures, a study was carried out on the determination of the influence of nature and the content of the modifier on the thermophysical properties of the epoxy matrix. The epoxy oligomer of the mark ED-20 is chosen as the main component for the binder in the formation of epoxy composites. For crosslinking of epoxy compositions, a polyethylenepolyamine hardener is used, which allows to assert materials at room temperatures. The choice of 2,4-diaminoazobenzene-4'-carboxylic acid modifier for the improvement of the thermophysical properties of the developed polymeric composite materials is substantiated. In addition, it is shown that the critical content of an additive in a polymer is critical, since its excess amount leads to an increase in the sol-fraction in the materials. It is proved that the modifier contains functional groups that are active in the physical and chemical interaction with epoxy polymer. The latter interact with hydroxyl and epoxy groups of polymer resin, increasing the degree of crosslinking of epoxy composites. The thermal coefficient of linear expansion and heat resistance of epoxy composites is investigated. Thermal linear expansion coefficient (TCLR) of materials was calculated by the curve of the dependence of relative temperature deformation.

The critical concentration of the modifier is established, the introduction of which provides a reduction of the thermal coefficient of linear expansion of the developed composites compared with the original epoxy matrix. At the same time shrinkage of composites decreases by an order of magnitude. The absolute values of the thermal coefficient of linear expansion of materials, which can be used in different temperature ranges, are established. It is interesting from a scientific and practical point of view that there is an analysis of the temperature range that covers the region of the glass-forming of polymer composites. It has been shown that in this range of temperatures the TCLR of modified materials is also significantly smaller than the original matrix. At the final stage of the study in the high temperature range, the difference between TCLR between the initial and modified matrices is no longer so significant. This suggests that the developed materials can

be exploited in the temperature range $\Delta T = 303...473K$, since under the influence of the thermal field not only the destruction of the physical bonds in the structural grid of the developed composites, but also the mobility of the segments and lateral groups of the macromolecules increases. In addition, it should be noted that the smallest indicators of TCLR among the entire range of studied temperature ranges are noted materials that contain a modifier for insignificant content. This allows to form a composite that allows to ensure the stability of the developed materials to linear and volumetric deformations in the process of exploitation. It has been established that for the formation of composite materials with elevated thermophysical properties, it is advisable to use a modifier in the quantity $q = 0,5...1,0$ mass. %. Such material is characterized by the greatest activation energy, resistance to structural transformations at maximum temperatures and intensive interaction of the functional groups of the filler and the epoxy oligomer during the formation at the molecular level among all investigated materials. On the basis of the tests of the thermophysical properties of epoxy composites filled with 2,4-diaminoazobenzene-4'-carboxylic acid modifier, the permissible limits of temperature were established for which it is possible to use the developed materials.

Keywords: epoxy composite, heat resistance, thermal coefficient of linear expansion, shrinkage.

© Букетов А. В., Негруца Р. Ю., Круглий Д. Г., Яцюк В. М.

Статтю прийнято
до редакції 22.11.18