

УДК 667.64:678.026

**М.В. Браїло<sup>1</sup>, А.В. Букетов<sup>1</sup>, С.В. Якущенко<sup>1</sup>, В.М. Яцюк<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Херсонська державна морська академія, м. Херсон, Україна<sup>2</sup>Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТІВ, МОДИФІКОВАНИХ МЕТИЛЕНДИФЕНІЛДИЗОЦІАНАТОМ**

*У роботі наведено дослідження теплофізичних властивостей композитних матеріалів на основі епоксиполіефірного зв'язувача при додаванні модифікатора метилендіфенілдіізоціанату. Встановлено, що оптимальними показниками теплофізичних властивостей характеризується матриця за концентрації модифікатора  $q = 0,25...0,50$  мас.ч. Розроблена епоксиполіефірна матриця з поліпшеними теплофізичними властивостями відзначається підвищенням показників теплостійкості (за Мартенсом) до  $T = 361...362$  К та зниженням лінійної усадки до  $\Delta l = 0,04...0,07$  %. Проаналізовано динаміку зміни показників термічного коефіцієнту лінійного розширення та виявлено їх мінімальні значення. Визначено, що при введенні модифікатора температуру склування підвищується від  $T_c = 318$  К (для вихідної матриці) до  $T_c = 321...323$  К для матеріалів з оптимальною концентрацією модифікатора. Доведено, що наявність модифікатора впливає на теплофізичні властивості досліджуваних композитів.*

*Ключові слова:* епоксиполіефірна матриця, метилендіфенілдіізоціанат, композитний матеріал, теплофізичні властивості, теплостійкість, ТКЛР, температура склування.

**Н.В. Браило<sup>1</sup>, А.В. Букетов<sup>1</sup>, С.В. Якущенко<sup>1</sup>, В.М. Яцюк<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Херсонская государственная морская академия, Херсон, Украина<sup>2</sup>Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при УМВД Украины**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНО-ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТИЛЕНДИФЕНИЛДИИЗОЦИАНАТОМ**

*В работе приведены исследования теплофизических свойств композитных материалов на основе эпоксидно-полиэфирного связующего при добавлении модификатора метилендифенилдиизоцианата. Установлено, что оптимальными показателями теплофизических свойств характеризуется матрица при концентрации модификатора  $q = 0,25...0,50$  масс.ч. Разработанная эпоксидно-полиэфирная матрица с улучшенными теплофизическими свойствами отличается повышением показателей теплостойкости (по Мартенсу) до  $T = 361...362$  К и снижением линейной усадки  $\Delta l = 0,04...0,07$  %. Проанализирована динамика изменения показателей термического коэффициента линейного расширения и выявлены их минимальные значения. Определено, что при введении модификатора температура стеклования повышается от  $T_c = 318$  К (для исходной матрицы) до  $T_c = 321...323$  К для материалов с оптимальной концентрацией модификатора. Доказано, что наличие модификатора влияет на теплофизические свойства исследуемых композитов.*

*Ключевые слова:* эпоксидно-полиэфирная матрица, метилендифенилдиизоцианат, композитный материал, теплофизические свойства, теплостойкость, ТКЛР, температура стеклования.

**M.V. Brailo<sup>1</sup>, A.V. Buketov<sup>1</sup>, S.V. Yakushchenko<sup>1</sup>, V.M. Yatsyuk<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine<sup>2</sup>Scientific-Research Criminalistics Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Ternopil, Ukraine**THE INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THE EPOXY-POLYETHER COMPOSITES MODIFIED BY METHYLENE DIPHENYL DIISOCYANATE**

*In the work the study of the thermophysical properties of composite materials on the basis of the epoxy-polyether binder with the addition of methylene diphenyl diisocyanate modifier is presents. It is found that the matrix is characterized by the optimum values of thermophysical properties at the concentration of the modifier  $q = 0,25...0,50$  mass.fr. The developed epoxy-polyether matrix with improved thermophysical properties is notable by an increase of the heat resistance (by Martens) to  $T = 361...362$  K and a decrease of the linear shrinkage to  $\Delta l = 0,04...0,07$  %. The dynamics of changes in the values of the thermal coefficient of linear expansion is analyzed and their minimum values are revealed. It is determined that at the modifier is added, the glass transition temperature increases from  $T_c = 318$  K (for the original matrix) to  $T_c = 321...323$  K for optimal concentration. It was found that the presence of the modifier influences the thermophysical properties of the investigated composites.*

*Keywords:* epoxy-polyether matrix, methylenediphenyldiisocyanate, compositematerials, thermophysical properties, thermal resistance, glass transition temperature, shrinkage, thermal coefficient of linear expansion.

**Постановка проблеми.** З розвитком річкового та морського транспорту значно зріс попит на виробництво полімерних композитних матеріалів (ПКМ) з підвищеними експлуатаційними властивостями [1, 2]. ПКМ широко використовують при суднобудуванні та ремонті суден [3-4]. Композитні матеріали (КМ) на основі епоксидних зв'язувачів використовують для відновлення деталей та механізмів, нанесення захисних покриттів на металеві вироби для збільшення їх

ресурсу роботи [5]. Такого широкого розповсюдження КМ досягли завдяки комплексу притаманних їм властивостей (низька усадка, поліпшені адгезійні властивості, стійкість до механічних навантажень, технологічність, хімічна стійкість). Це дозволило знизити масу деталей та витрати на їх формування, що вигідно з економічної точки зору [6-8]. Прикладом успішного використання КМ у вигляді виробів та як відновлювальний матеріал судових систем та пристроїв є: трубо- та повітропроводи судових систем, захист корпусу судна від корозії, технологічна ізоляція, підшипники ковзання у вузлах тертя та ін. Проте, в деяких випадках застосування епоксидних матеріалів неможливе через недостатню стійкість до високих робочих температур [9]. Суттєва різниця теплового розширення КМ і металевої основи призводить до утворення значних за величиною залишкових напружень, які є причиною розшарування та руйнування покриттів та виробів і, як наслідок, виходу з ладу деталей та механізмів. Тому завдання формування матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями є актуальним на сьогодні.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Авторами [10-12] проведено дослідження теплофізичних властивостей композитів на основі епоксидного зв'язувача. Розглянуто основні фізико-хімічні процеси у зв'язувачі при полімеризації КМ. Досліджено особливості впливу ступеня зшивання матеріалів, зв'язків у просторовій сітці полімеру на теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування. Визначено оптимальні концентрації інгредієнтів композиції для зменшення, описано новітню технологію виробництва та полімеризації, що дозволяє знизити лінійну усадку ПКМ. Значного розповсюдження при створенні КМ з прогнозованими властивостями набула фізична та хімічна модифікація окремих компонентів, поверхнева та структурна (об'ємна) модифікація, введення наповнювачів різної природи, органічне та неорганічне модифікування [11-13]. Автори М.І. Михайлов, У. Jahani [14, 15] об'ємно модифікували КМ шляхом зміни хімічного складу, структури та будови матеріалів. Для цього використовували полімерні компоненти для суміщення при полімеризації та вводили наповнювачі різної дисперсності і природи. У працях [16-18] авторами модифіковано полімерний зв'язувач в результаті введення реакційно здатних компонентів (до яких відносяться полімери різної природи, порошкові та волокнисті наповнювачі), що взаємодіють зі зв'язувачем. Це приводить до підвищення експлуатаційних характеристик КМ. Одним із таких способів, який можна віднести до структурної модифікації, є введення у двокомпонентний зв'язувач модифікатора метилендіфенілдіізоціанату (4,4-MDI). Попередньо проведено дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей досліджуваних матриць [19, 20]. Отримані результати підтвердили доцільність використання 4,4-MDI як модифікатора для епоксидно-поліефірних композитів. Тому, доречно провести дослідження теплофізичних властивостей розроблених КМ, які значно впливають на експлуатаційні характеристики КМ.

**Мета роботи** – дослідити теплофізичні властивості епоксидно-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом.

**Матеріали та методика дослідження.** При формуванні матриць для КМ з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями використовували наступні компоненти.

1. Епоксидіановий олігомер ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) ( $q = 100$  мас.ч.).
2. Ортофталева дициклопентадієнова (DCPD) ненасичена передприскорена поліефірна смола ENYDYNE H 68372 TAE –  $q = 10$  мас.ч. (вміст вказано на 100 мас.ч. епоксидної смоли), яка містить інгібітор для попередження миттєвої полімеризації (час гелеутворення  $\tau = 20 \dots 24$  хв). Слід зазначити, що при реакції сополімеризації композицій ненасичених поліефірів з неграничними мономерними з'єднаннями в присутності ініціаторів виділяється значна кількість тепла, тому реакція є екзотермічною.
3. Твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78)  $q = 10$  мас.ч. (вміст вказано на 100 мас.ч. епоксидної смоли).
4. Ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50 –  $q = 1,5$  мас.ч., що є перекисом метилетилкетону (МЕКП), і містить низьку кількість води та мінімальну кількість полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем.
5. Модифікатор тривимірного зшивання метилендіфенілдіізоціанат, широко відомий як pure MDI (4,4-MDI).

Матриці були сформовані за температури зшивання  $T = 393 \pm 2$  К.

Метилендіфенілдіізоціанат є ароматичним діізоціанатом, який використовують для тривимірного зшивання полімерів при виготовленні поліуретану. Хімічна формула:  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$ , молярна маса – 250 g/mol, густина – 1,18 g/cm<sup>3</sup>.

З метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією модифікатора 4,4-MDI та вмістом компаунду досліджували наступні теплофізичні властивості КМ: теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування, лінійну усадку. Співвідношення концентрації модифікатора 4,4-MDI змінювали у межах:  $q = (0...2,5)$  мас.ч. на 100 мас.ч. компаунду. Концентрацію твердників у композиціях та температуру зшивання встановлено відповідно до попередніх результатів дослідження.

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

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

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

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження теплостійкості ( $T$ ) отриманих епокси-поліефірних КМ за різної концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату наведено на рис. 1 (крива 1). Виявлено збільшення теплостійкості від  $T = 352$  К до  $T = 360...362$  К (порівняно з матрицею) при введенні модифікатора у кількості  $q = 0,25...0,50$  мас.ч. Очевидно, що наявні ізоціанатні групи модифікатора взаємодіють із залишковими аміно-, гідрокси- та карбокси-групами двокомпонентного епокси-поліефірного зв'язувача, що підвищує показники теплофізичних властивостей. Надалі показники теплостійкості монотонно зменшувались при збільшенні концентрації модифікатора в досліджуваному діапазоні концентрацій ( $q = 0,50...1,50$  мас.ч.). За концентрації  $q = 1,50$  мас.ч. показники теплостійкості становили  $T = 354$  К, що майже еквівалентно показникам немодифікованої матриці. При подальшому збільшенні концентрації модифікатора понад  $q = 1,5$  мас.ч. встановлено монотонне зниження показників теплостійкості до  $T = 347$  К (за максимальної концентрації  $q = 2,50$  мас.ч.). Це може бути результатом зменшення кількості хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру між епоксидними та карбоксильними групами зв'язувача і функціональними групами ( $-NCO$ ) 4,4-MDI. Отже, встановлено, що максимальними показниками теплостійкості (за Мартенсом) характеризуються КМ із вмістом метилендіфенілдіізоціанату у кількості  $q = 0,25...0,50$  мас.ч.

Водночас, визначили лінійну усадку досліджуваних полімерних композитів. Слід зазначити, що показники лінійної усадки (рис. 1, крива 2) змінювались асиметрично показникам теплостійкості на досліджуваному діапазоні. Визначено, що за концентрації модифікатора  $q = 0,25...0,50$  мас.ч. показники лінійної усадки мінімальні ( $\Delta l = 0,04...0,07$  %). Значення  $\Delta l$  порівняно з матрицею ( $\Delta l = 0,06$  %) майже не змінились. За концентрацій  $q = 1,50$  мас.ч. та  $q = 2,50$  мас.ч. показники лінійної усадки становили  $\Delta l = 0,13$  % та  $\Delta l = 0,17$  % відповідно (рис. 1, крива 2, табл. 1). Позаяк, концентрації зв'язувача і твердників не змінювались, вважали, що підвищення концентрації модифікатора призводить до збільшення лінійної усадки та зниження теплостійкості КМ. Це є наслідком надмірної кількості  $-NCO$  в об'ємі зв'язувача, що збільшує рухливість полімерних ланцюгів та знижує жорсткість матеріалу.

За результатами експериментальних випробувань теплостійкості та лінійної усадки визначено, що оптимальними показниками зазначених властивостей характеризуються досліджувані зразки композитів за діапазону концентрацій модифікатора 4,4-MDI:  $q = 0,25...0,50$  мас.ч.

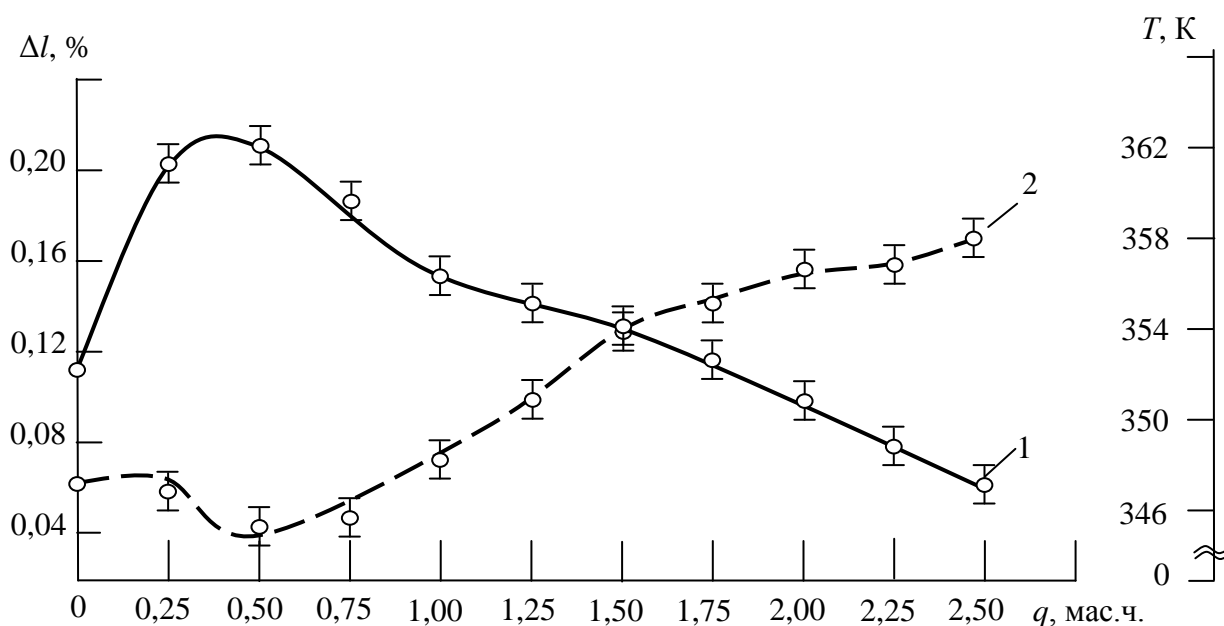


Рис. 1. Залежність теплофізичних властивостей епокси-поліефірних КМ від концентрації модифікатора 4,4-MDI: 1 – теплостійкість (за Мартенсом) ( $T$ ); 2 – лінійна усадка ( $\Delta l$ ), %.

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики КМ за різної концентрації модифікатора 4,4-MDI

№	Вміст модифікатора, $q$ , мас.ч.	Теплостійкість, $T$ , К	Температура склування, $T_c$ , К	Ділянка склування, $\Delta T$ , К	Усадка, $\Delta l$ , %
1	–	352	318	310...355	0,06
2	0,25	361	321	310...355	0,07
3	0,50	362	323	309...342	0,04
4	1,50	354	319	305...333	0,13
5	2,50	347	315	305...333	0,17

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення розроблених епокси-поліефірних матеріалів та їх температуру склування ( $T_c$ ), які є важливими теплофізичними характеристиками при експлуатації полімерних виробів [21].  $T_c$  визначали за допомогою дилатометричних кривих, які ілюструють залежність відносної лінійної деформації від температури (рис. 3). Встановлено особливості теплового розширення досліджуваних зразків за концентрації модифікатора  $q = 0,25 \dots 2,50$  мас.ч. в наступних температурних діапазонах: 1 –  $\Delta T = 303 \dots 323$  К; 2 –  $\Delta T = 303 \dots 373$  К; 3 –  $\Delta T = 303 \dots 423$  К; 4 –  $\Delta T = 303 \dots 473$  К (рис. 2, табл. 2). Для вихідної матриці отримали показники ТКЛР:  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 2,2 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 3,8 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –  $\alpha = 8,9 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ . Визначені значення характеризують матрицю, як таку, що має незначні показники ТКЛР [21]. Виявлено, що мінімальними значеннями ТКЛР в діапазоні  $\Delta T = 303 \dots 323$  К характеризується КМ із концентрацією модифікатора  $q = 2,50$  мас.ч. ( $\alpha = 1,2 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ). Аналогічно спостерігали зниження показників ТКЛР на досліджуваних діапазонах 2 –  $\Delta T = 303 \dots 373$  К; 3 –  $\Delta T = 303 \dots 423$  К та 4 –  $\Delta T = 303 \dots 473$  К (табл. 2). Проте значення температури склування за цієї концентрації мінімальне і становить  $T_c = 315$  К. Оскільки температура склування визначає верхній допустимий інтервал робочих температур, то значення ТКЛР за цієї концентрації не враховували при визначенні мінімальних показників. При зниженні  $T_c$  теплофізичні властивості КМ погіршуються та, як наслідок, знижуються експлуатаційні характеристики виробів.

За концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату у кількості  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч. спостерігали наступну динаміку показників ТКЛР:  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,6 \dots 2,0 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 2,3 \dots 2,4 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 4,2 \dots 4,3 \times 10^{-5}$  К $^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –

$\alpha = 9,0 \dots 9,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . При збільшенні концентрації 4,4-MDI до  $q = 1,50$  мас.ч. спостерігали підвищення показників ТКЛР на всіх досліджуваних температурних діапазонах:  $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K} - \alpha = 1,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 2,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \alpha = 5,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K} - \alpha = 9,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Аналіз значень температурного коефіцієнту лінійного розширення показує, що його залежність від температури нелінійна. Встановлено, що мінімальними значеннями характеризується епокси-поліефірний композит за концентрації модифікатора  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч.

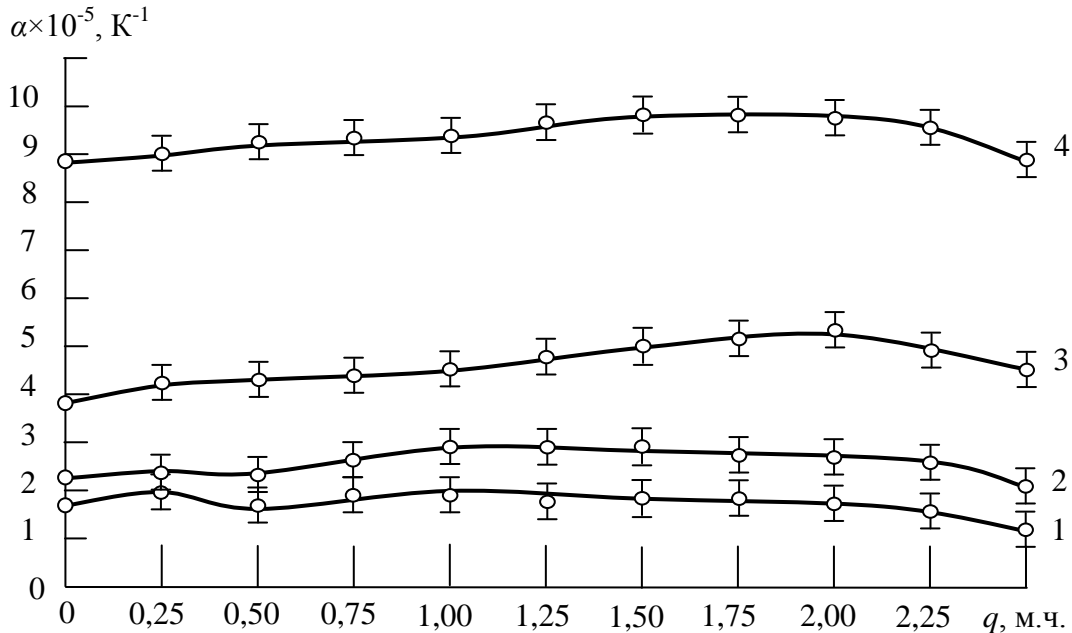


Рис. 2. Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від концентрації модифікатора при різних температурних діапазонах: 1 –  $\Delta T = (303 \dots 323) \text{ K}$ ; 2 –  $\Delta T = (303 \dots 373) \text{ K}$ ; 3 –  $\Delta T = (303 \dots 423) \text{ K}$ ; 4 –  $\Delta T = (303 \dots 473) \text{ K}$ .

Надалі аналіз дилатометричних кривих дозволив визначити температуру склування досліджуваних КМ. Встановлено (табл. 1), що температура склування вихідної полімерної матриці становить  $T_c = 318 \text{ K}$ . Для КМ із вмістом 4,4-MDI у кількості  $q = 0,25$  мас.ч. спостерігали підвищення температури склування до  $T_c = 321 \text{ K}$  (рис. 3, табл. 1). Збільшення кількості модифікатора до  $q = 0,50$  мас.ч. забезпечує підвищення  $T_c$  КМ до  $T_c = 323 \text{ K}$  (табл. 1). Виявлено, що при подальшому збільшенні концентрації метилендіфенілдіізоціанату у КМ до  $q = 1,50$  мас.ч. забезпечує формування КМ, температура склування якого знижується до  $T_c = 319 \text{ K}$ . Показники ТКЛР, як зазначено вище, також знижуються за даної концентрації добавки. Отже, КМ характеризується незначною кількістю фізико-хімічних зв'язків між двокомпонентним зв'язувачем та модифікатором у просторовій сітці полімеру та зниженим ступенем зшивання матриці.

Таблиця 2

Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення КМ від концентрації модифікатора при різних температурних діапазонах

Концентрація 4,4-MDI, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування $\Delta T, \text{ K}$			
	303...323	303...373	303...423	303...473
0	1,7	2,2	3,8	8,9
0,25	2,0	2,4	4,2	9,0
0,5	1,6	2,3	4,3	9,2
1,5	1,8	2,7	5,0	9,7
2,5	1,2	2,1	4,5	8,8

Враховуючи у комплексі результати досліджень теплостійкості, лінійної усадки, термічного коефіцієнту лінійного розширення та температури склування слід зазначити наступне. Отримані результати дослідження дилатометричних кривих узгоджуються з показниками ТКЛР та мають оптимальні значення за концентрації модифікатора  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч. Динаміка показників лінійної усадки та теплостійкості (за Мартенсом) аналогічна показникам ТКЛР та температури склування. Отже, оптимальна концентрація 4,4–MDI для досліджуваних епокси-поліефірних композитів становить  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч. Слід зазначити, що отримані результати дослідження теплофізичних властивостей корелюють з попередньо проведеними випробуваннями адгезійних та фізико-механічних властивостей КМ.

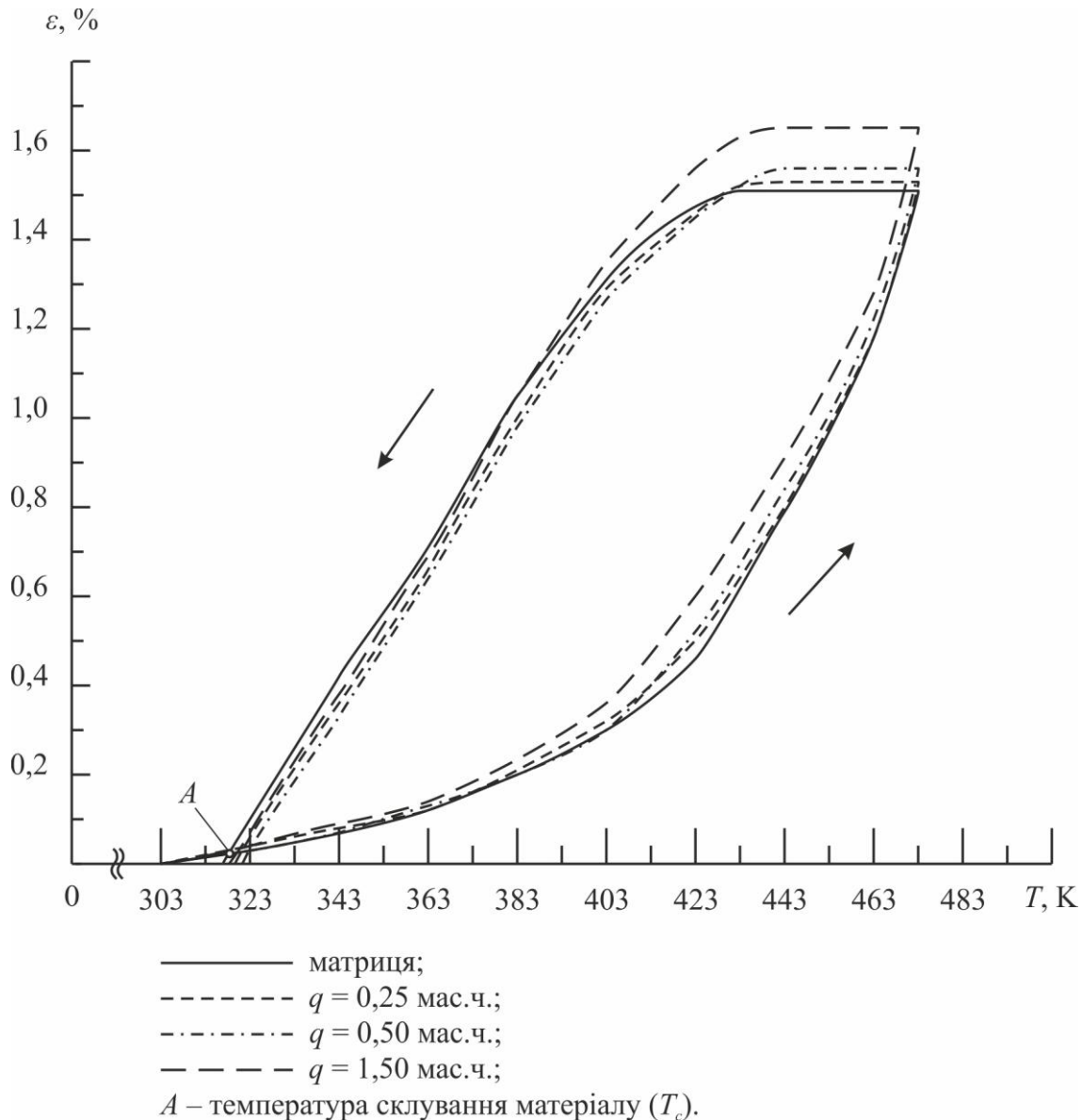


Рис. 3. Дилатометричні криві епокси-поліефірних КМ зарізної концентрації модифікатора

**Висновки.** Досліджено теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів за різної концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату. Визначено концентрацію модифікатора, за якої отримані оптимальні показники теплофізичних властивостей. А саме: введення модифікатора у двокомпонентний зв'язувач у кількості  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч. приводить до зниження лінійної усадки досліджуваних матеріалів від  $\Delta l = 0,06\%$  до  $\Delta l = 0,04 \dots 0,07\%$  та підвищення теплостійкості від  $T = 352$  К до  $T = 360 \dots 362$  К (порівняно з матрицею); значення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення знижуються, порівняно з показниками ТКЛР вихідної матриці, на всіх досліджуваних діапазонах; мінімальні

значення показників ТКЛР отримали за концентрації модифікатора у кількості  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч.:  $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K} - \alpha = 1,6 \dots 2,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 2,3 \dots 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \alpha = 4,2 \dots 4,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K} - \alpha = 9,0 \dots 9,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ; встановлено, що температура склування розроблених композитних матеріалів підвищується від  $T_c = 318 \text{ K}$  до  $T_c = 321 \dots 323 \text{ K}$  за даної концентрації 4,4-MDI. Це зумовлено збільшенням фізико-хімічних зв'язків між двокомпонентним зв'язувачем та модифікатором у просторовій сітці полімеру та підвищенням ступеня зшивання модифікованої матриці порівняно з вихідною.

### Список використаної літератури

1. Soares C. G. et al. Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere // Corrosion Science. – 2009. – Т. 51. – №. 9. – С. 2014-2026.
2. Wirsching P. H., Ferencic J., Thayamballi A. Reliability with respect to ultimate strength of a corroding ship hull // Marine Structures. – 1997. – Т. 10. – №. 7. – С. 501-518.
3. Soares C. G., Garbatov Y. Reliability of maintained, corrosion protected plates subjected to non-linear corrosion and compressive loads // Marine Structures. – 1999. – Т. 12. – №. 6. – С. 425-445.
4. Toh W. et al. A comprehensive study on composite risers: Material solution, local end fitting design and global response // Marine Structures. – 2018. – Т. 61. – С. 155-169.
5. Selvaraju S., Ilaiyavel S. Applications of composites in marine industry // J. Eng. Res. Stud., II. – 2011. – С. 89-91.
6. Singh A. A. M. M. et al. Evaluation of mechanical behavior of multifilament discarded fishnet/glass fiber and polyester composites for marine applications // Marine Structures. – 2018. – Т. 58. – С. 361-366.
7. Raj F. M., Nagarajan V. A., Vinod Kumar K. P. Evaluation of mechanical behavior of multifilament waste fish net/glass fiber in polyester matrix for the application of mechanized boat deckhouse in marine composites // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2014. – Т. 592. – С. 2639-2644.
8. Stewart R. Better boat building—trend to closed-mould processing continues // Reinforced Plastics. – 2011. – Т. 55. – №. 6. – С. 30-36.
9. Chawla, KrishanKumar. Composite materials: science and engineering / Krishan K. Chawla. – 2nd ed. – SpringerNewYork, 1998. – 483 p.
10. Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes / J. Cha, G.H. Jun, J.K. Park et al. // Composites Part B: Engineering. – 2017. – Vol. 129. – pp. 169-179.
11. Buketov A.V. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A.V. Buketov, O.O. Saponov, M.V. Brailo, V.L. Aleksenko // Materials Science. – Vol. 49, Issue 5. – 2014. – P.696-701.
12. Букетов А., Стухляк П., Редько О. Теплофізичні властивості епоксикомполімерів, наповнених мінеральними відходами промислового виробництва // Машинознавство. – 2010. – №. 3-4. – С. 53-58.
13. Віленський В.О., Демченко В.Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли. – 2008. – Т. 30. – №2. С. 131-138.
14. Михайлов М. И., Карпов А. А., Плескачевский Ю. М. Исследование влияния компонентов композиционного материала на основе эпоксиполиэфирных смол на его свойства // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2008. – №. 3-4 (35).
15. Jahani, Y. and Ehsani, M. (2009), The rheological modification of talc-filled polypropylene by epoxy-polyester hybrid resin and its effect on morphology, crystallinity, and mechanical properties. Polym Eng Sci, 49: 619-629.
16. Gagani A., Krauklis A., Echtermeyer A. T. Anisotropic fluid diffusion in carbon fiber reinforced composite rods: Experimental, analytical and numerical study // Marine Structures. – 2018. – Т. 59. – С. 47-59.
17. Abouzahr S., Wilkes G.L. Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: Effect of one- vs. two-stage polymerization conditions / S. Abouzahr, G.L. Wilkes, // J. Appl. Polym. Sci. – 1984. – Vol. 29. – Issue 9. – pp. 2695-2711.
18. Wang H. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylene diphenyl diisocyanate / H. Wang, X. Sun, P. Seib. // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 84. – pp. 1257-1262.
19. Браїло М.В. Застосування методу планування експерименту при формуванні полімерного композиту з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для його використання у засобах транспорту / М.В. Браїло, А.В. Букетов, С.В. Якущенко, Л. Далебова // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 60. – 2017. – С. 58-68.
20. Букетов А.В. Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епоксиполіефірного матриці модифікованої метилендіфенілдіізоціанатом / А.В. Букетов, М.В. Браїло, С.В. Якущенко, В.М. Яцюк, М.Ю. Амелін // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) [«Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій»], (Тернопіль 22 – 24 травня 2018 року). – Тернопіль: Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2018. – С. 31.
21. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Saponov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh and A. Menou // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2016. – Vol. 628. – Issue – 1. – pp. 167-179.

Стаття надійшла до редакції 19.06.2018