

**ІНЖЕНЕРНІ НАУКИ**

УДК 667.64:678.026

М.В. БРАЙЛО, О.С. КОБЕЛЬНИК, С.В. ЯКУЩЕНКО

Херсонська державна морська академія

Д.П. СТУХЛЯК

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

В.В. РАЧИНСЬКИЙ

Херсонський національний технічний університет

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ,  
НАПОВНЕНИХ СУМІШАМИ НАНОДИСПЕРСНИХ СПОЛУК**

Проаналізовано, що актуальним на сьогодні для формування захисних покриттів з полішеними властивостями є використання полімерних матеріалів на основі реактопластів. Аргументовано, що ефективним у даному напрямку є використання модифікованих епоксикомпозитних полімерних матеріалів. Встановлено, що полішення властивостей епоксикомпозитів відбувається шляхом додавання до їх складу нанодобавок. У роботі для експериментальних досліджень використано, як нанодисперсний наповнювач порошки, які є сумішшю нанодисперсних сполук і характеризуються різним хімічним складом та розміром часток. За результатами проведеної роботи доведено, що при додаванні часток у вигляді суміші нанодисперсних сполук змінюються показники теплофізичних властивостей композитів на епоксидній основі. Досліджено теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування і усадку композитів на основі модифікованої епоксидної матриці.

Експериментально доведено, що для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з полішеними теплофізичними властивостями у модифікований епоксидний зв'язувач доцільно вводити нанодисперсний наповнювач у кількості  $q = 0,5 \dots 1,0$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У результаті формується матеріал, який, окрім полішених фізико-механічних властивостей, відзначається теплостійкістю (за Мартенсом) –  $T = 368 \dots 370$  К. Додатково доведено, що усадка модифікованих матриць не перевищувала 1%. Також досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля. Експериментально встановлено, що за діапазону температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К доцільно використовувати розроблений епоксикомпозитний матеріал з полішеними теплофізичними властивостями, із вмістом наночастинок за критичного вмісту, для захисту поверхонь деталей та механізмів при впливі теплового поля.

Ключові слова: епоксидний олігомер, матриця, нанонаповнювач, теплостійкість, композити.

Н.В. БРАЙЛО, О.С. КОБЕЛЬНИК, С.В. ЯКУЩЕНКО

Херсонская государственная морская академия

Д.П. СТУХЛЯК

Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя

В.В. РАЧИНСКИЙ

Херсонский национальный технический университет

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ,  
НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯМИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Проанализировано, что актуальным на сегодня для формирования защитных покрытий с улучшенными свойствами является использование полимерных материалов на основе реактопластов. Аргументировано, что эффективным в данном направлении является использование модифицированных епоксикомпозитных полимерных материалов. Установлено, что улучшение свойств епоксикомпозитов происходит путем добавления в их состав нанодобавок. В работе для экспериментальных исследований использованы, как нанодисперсный наполнитель порошки, которые являются смесью нанодисперсных соединений и характеризуются различным химическим составом и размером частиц. По результатам проведенной работы доказано, что при добавлении частиц в виде смеси нанодисперсных соединений изменяются показатели теплофизических свойств композитов на эпоксидной основе. Исследована теплостойкость (по Мартенсу), термический коэффициент линейного расширения, температуру стеклования и усадку композитов на основе модифицированной эпоксидной матрицы.

Экспериментально доказано, что для формирования композитного материала или защитного покрытия с улучшенными теплофизическими свойствами в модифицированное эпоксидное связующее

целесообразно вводить нанодисперсный наполнитель в количестве  $q = 0,5...1,0$  масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. В результате формируется материал, который, кроме улучшенных физико-механических свойств, отличается теплостойкостью (по Мартенсу) -  $T = 368...370$  К. Дополнительно доказано, что усадка модифицированных матриц не превышала 1%. Также исследовано поведение разработанных композитов под влиянием теплового поля. Экспериментально установлено, что за диапазона температур  $\Delta T = 303...473$  К целесообразно использовать разработанный эпоксикомпозитный материал с улучшенными теплофизическими свойствами, с содержанием наночастиц при критическом содержания, для защиты поверхностей деталей и механизмов при воздействии теплового поля.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, матрица, нанонаполнитель, теплостойкость, композиты.

M.V. BRAILO, O.S. KOBELNIK, S.V. YAKUSHCHENKO

Kherson State Maritime Academy

D.P. STUKHLYAK

Ternopil Ivan Puluj National Technical University

V.V. RACHYNSKYI

Kherson national technical university

### THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH MIXTURES OF NANODISPERSED COMPOUNDS

*It was analyzed that today the use of polymeric materials based on thermosetting materials is relevant for the formation of protective coatings with improved properties. It was proved that the use of modified epoxy-composite polymeric materials is effective in this direction. It was found that improvement of the properties of epoxy composites occurs by adding nano-additives to their composition. In the work for experimental studies the nanodispersed powder filler was used, which is a mixture of nanodispersed compounds and characterized by different chemical composition and particle size. According to the results of the work, it is proved that the parameters of the thermophysical properties of composites on the epoxy basis change with adding particles in the form of a mixture of nanodispersed compounds. Heat resistance (by Martens), thermal coefficient of linear expansion, glass transition temperature and shrinkage of composites based on modified epoxy matrix have been investigated.*

*It has been experimentally proved that in order to form a composite material or protective coating with improved thermophysical properties, it is advisable to introduce a nanodispersed filler in the amount of  $q = 0.5 ... 1.0$  pts.wt. in the modified epoxy binder per 100 pts.wt. of epoxy oligomer ED-20. As a result, a material with the improved physical and mechanical properties is formed. It is characterized by increased indexes of heat resistance (by Martens) -  $T = 368 ... 370$  K. Additionally, it has been experimentally proved that shrinkage of modified matrices did not exceed 1%. The behavior of the developed composites under the influence of the thermal field is also studied. It has been experimentally found that in the temperature range  $\Delta T = 303 ... 473$  K, it is advisable to use composites containing nanoparticles at the critical content.*

*Keywords: epoxy oligomer, matrix, nanofiller, heat resistance, composites.*

#### Постановка проблеми

Загальновідомо [1], що при формуванні нових виробів і деталей завжди постає питання вибору матеріалів функціонального призначення з прогнозованою динамікою властивостей залежно від умов експлуатації. При виборі матеріалу вагомим фактором є його вартість, тому на сьогодні відбувається витіснення металевих виробів полімерними [2, 3]. Сучасні полімерні матеріали відрізняються не лише покращеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями, а й низькою вартістю інгредієнтів та технологічних режимів формування. Зокрема затрати на виготовлення складних деталей з полімерів є значно меншими порівняно з металевими виробами. Актуальним у даному напрямку є використання полімерних матеріалів на основі реактопластів [4]. Останні покращують внаслідок введення у зв'язувач модифікаторів та наповнювачів. Це дозволяє підвищити показники фізико-механічних властивостей матеріалів в умовах впливу теплового поля. Сучасний розвиток полімерного матеріалознавства постійно ставить нові вимоги щодо властивостей полімерів у комплексі. Водночас на сьогодні створення модифікованих епоксикомпозитних полімерних матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями є актуальним завданням сучасного матеріалознавства [3-5].

#### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомо [5, 6], що важливе місце серед широкого спектру зв'язувачів для полімерних матеріалів займають епоксидні олігомери. Епоксидні композити відносяться до групи реактопластичних полімерів, які відрізняються високими показниками фізико-механічних та теплофізичних властивостей, простотою формування та відносно незначною вартістю [6]. Також відомо, що властивості епоксикомпозитів

залежать від їх складу (наповнювачів, модифікаторів, пластифікаторів) та методів формування [6-12]. У працях [6, 8] висвітлено вплив модифікаторів різної природи на властивості епоксикомпозитів. Авторами [9, 10] досліджено вплив мікродисперсних часток – продуктів промислових відходів – на адгезійні та когезійні властивості полімерних композитних матеріалів (КМ) на епоксидній основі. Водночас відомо [7, 11, 12], що актуальним на сьогодні є використання нанонаповнювачів за незначного вмісту для створення КМ з наперед заданими властивостями [7-11]. Зокрема, у працях [11, 12] досліджено вплив вуглецевих нанотрубок на властивості КМ. Однак, пошук нових нанодобавок, які впливатимуть на теплофізичні властивості епоксикомпозитних матеріалів, є перспективним і актуальним на сьогодні.

#### Формулювання мети дослідження

Дослідити вплив часток у вигляді суміші нанодисперсних сполук на теплофізичні властивості епоксидних композитів.

#### Викладення основного матеріалу дослідження

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Як модифікатор використано 2,4-діамінотолуен (ДАТ). Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,1 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Молекулярна формула модифікатора:  $C_7H_{10}N_2$ . Молекулярна маса 2,4-діамінотолуену – 122.1677. Температура плавлення – 98 °С. Дана речовина із серії діамінів феніленового ряду. Модифікатор розчинний у полярних органічних розчинниках – метанол, етанол, ацетон, етилацетат, малорозчинний у воді. Використовується як синтон для синтезу акридинових барвників.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Зшивали КМ, вводючи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як нанодисперсний наповнювач для експериментальних досліджень використано порошки, які є сумішшю нанодисперсних сполук (СНДС) і характеризуються наступним складом, %:

1. СНДС 1:  $Si_3N_4$  – 59,5;  $Al_2O_3$  – 24,4;  $AlN$  – 10,1;  $TiN$  – 6,0;
2. СНДС 2:  $Si_3N_4$  – 85;  $AlF_3$  – 5;  $IN$  – 5;  $ZrH$  – 5.

Зернистість часток становить: СНДС 1 –  $d = 20...80$  нм, СНДС 2 –  $d = 30...40$  нм. Характеристики нанонаповнювачів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

#### Характеристики нанонаповнювачів

Характеристики	$Si_3N_4$	$Al_2O_3$	$AlN$	$TiN$
Питома площа поверхні, $S$ , $m^2/g$	44	44	39	48
Розмір часток, визначений методом теплової адсорбції, $d$ , нм	41	41	47	23
Розмір часток, визначений методом електронної мікроскопії, $d$ , нм	39	76	26	43

Епоксидні композити формували за такою технологією: підігрівання смоли до температури  $T = 353 \pm 2$  К і витримка при даній температурі впродовж часу  $\tau = 20 \pm 0,1$  хв; гідродинамічне суміщення олігомери, модифікатора і часток наповнювача впродовж часу  $\tau = 10 \pm 0,1$  хв; ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу  $\tau = 1,5 \pm 0,1$  хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $\tau = 60 \pm 5$  хв; введення твердника і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1$  хв. Затверджували КМ за режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1$  год за температури  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв до температури  $T = 393 \pm 2$  К, витримання впродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у композитах зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24$  год на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: теплостійкість (за Мартенсом) ( $T$ ), термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР).

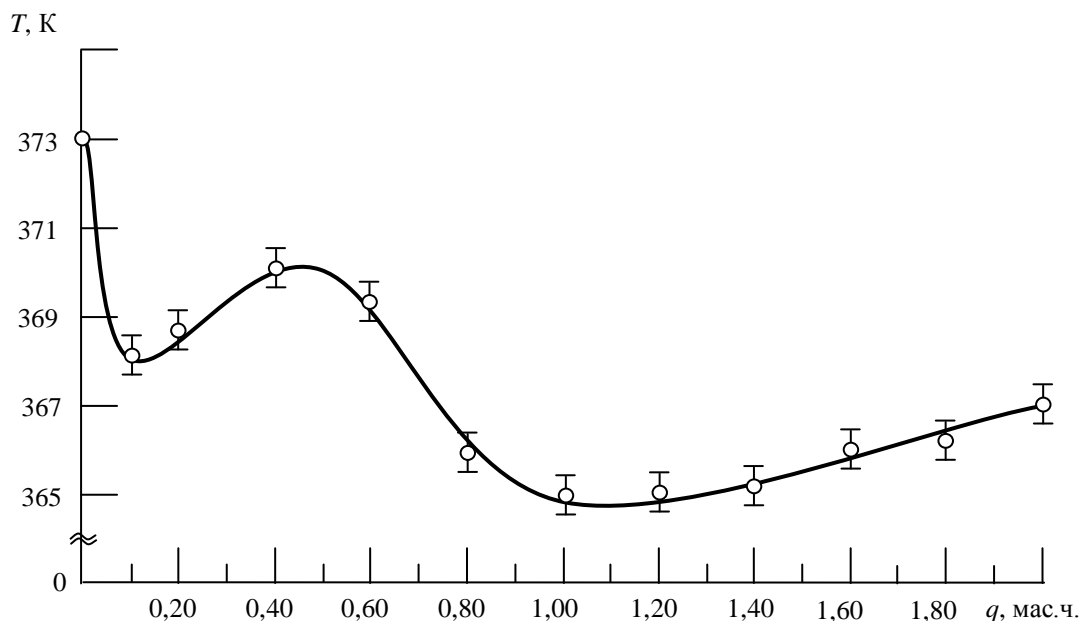
Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваній зразок нагрівали зі швидкістю  $v = 3$  К/хв під дією постійного згинаючого навантаження  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину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

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) 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 (ГОСТ 15173-70). 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 підняття температури становила  $v = 2$  К/хв.

Відхилення значень при дослідженнях показників теплофізичних властивостей КМ (теплостійкість (за Мартенсом), ТКЛР) становило 4...6 % від номінального.

Результати досліджень та їх обговорення. На першому етапі досліджували залежність теплостійкості (за Мартенсом) модифікованих КМ від вмісту нанонаповнювача СНДС 1. Результати дослідження, наведені на рис. 1, дозволяють стверджувати, що введення у модифікований епоксидний зв'язувач наночасток СНДС 1 призводить до зниження теплостійкості матеріалів. За незначного вмісту нанодобавки ( $q = 0,10$  мас.ч.) показники теплостійкості знижуються від  $T = 373$  К (для модифікованої матриці) до  $T = 368$  К. Збільшення вмісту наповнювача до  $q = 0,50$  мас.ч. забезпечує підвищення теплостійкості (за Мартенсом) до  $T = 370$  К, що суттєво не відрізняється від показників теплостійкості модифікованої матриці. Однак, подальше введення часток СНДС 1 за вмісту понад  $q = 0,50$  мас.ч ( $q = 0,60...2,00$  мас.ч.) призводить до погіршення теплостійкості КМ до  $T = 365...367$  К. Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати про доцільність проведення усього спектру випробувань теплофізичних властивостей нанонаповнених КМ.

Далі досліджували температуру склування та усадку КМ, наповнених частками СНДС 1. Результати випробувань наведено у табл. 2. З отриманих даних помітно, що значення температури склування КМ з нанодобавками є нижчими, порівняно з модифікованою матрицею. При цьому показники зменшуються від  $T_c = 333$  К (для модифікованої матриці) до  $T_c = 301$  К для КМ із вмістом нанодобавок у кількості  $q = 2,00$  мас.ч. Однак, слід зазначити, що при введенні нанонаповнювача у кількості  $q = 0,50$  мас.ч. значення температури склування становить  $T_c = 321$  К, що є наближеним до експериментальних даних модифікованої матриці. Тобто, слід відмітити, що отримані показники корелюють із динамікою теплостійкості (за Мартенсом) КМ, наповнених частками СНДС 1.



**Рис. 1. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) ( $T$ ) КМ від вмісту нанонаповнювача СНДС 1**

При аналізі показників усадки КМ (табл. 2) помітно, що мінімальні значення має матеріал за вмісту наночасток у кількості  $q = 0,50$  мас.ч., яка складає  $\delta = 0,032$  %. Порівняно із модифікованою матрицею, яка має значення усадки  $\delta = 0,062$  % показник зменшився майже у 2 рази, що позитивно впливатиме при використанні КМ за підвищених температур. За вмісту часток СНДС 1 у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. спостерігали підвищення усадки матеріалу до  $\delta = 0,150$  %. Це свідчить про те, що лінійні розміри матеріалу значно зменшуються і використання такого композиту у вузлах та конструкціях, які мають температурні навантаження та високі вимоги щодо допусків і посадок не є раціональним. Це може призвести до утворення тріщин, нерівномірного розподілу навантажень та, як наслідок, виходу з ладу

механізмів. Аналізуючи КМ, наповнені СНДС 1 за вмісту  $q = 2,00$  мас.ч., слід звернути увагу, що значення усадки є від'ємним. Очевидно, що надлишковий вміст даного наповнювача за підвищених температур призводить до розриву зав'язків у з'єднаннях «наповнювач-матриця», що при охолодженні не забезпечує повернення структури матеріалу у вихідний стан. Тобто, матеріал навпаки розширюється після циклу «нагрівання-охолодження». Збільшення об'ємних розмірів при використанні КМ у промисловості призведе до заклинювання деталей у механізмах, підвищення точкових навантажень на композит і, як наслідок його розтріскування та руйнування.

Отже, враховуючи у комплексі показники усадки, температури склування і теплостійкості (за Мартенсом) КМ вважали за доцільне застосування композиту за вмісту нанонаповнювача СНДС 1 у кількості  $q = 0,50$  мас.ч. Для підтвердження отриманих результатів на наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення розроблених композитів.

Таблиця 2

Теплофізичні властивості КМ, наповнених частками СНДС 1

№	Характеристики	Вміст модифікатора, $q$ , мас.ч.				
		матриця	0,10	0,50	1,00	2,00
1	Температура склування, $T_c$ , К	333	308	321	311	301
2	Усадка, $\delta$ , %	0,062	0,039	0,032	0,150	-0,032*

Примітка \* - розміри зразка збільшились у кінці дослідження.

При аналізі ТКЛР у різних діапазонах температур (табл. 3):  $\Delta T = 303...323$  К,  $\Delta T = 303...373$  К,  $\Delta T = 303...423$  К,  $\Delta T = 303...473$  К встановлено наступне.

1. У діапазоні температури  $\Delta T = 303...323$  К мінімальними показниками ТКЛР відрізняється матеріал, наповнений частками СНДС 1 за вмісту  $q = 0,50$  мас.ч., для якого ТКЛР становить  $\alpha = 1,55 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. Встановлено (табл. 3), що отримані значення є майже у 2 рази меншими, порівняно з показниками модифікованої матриці ( $\alpha = 2,57 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>). При збільшенні вмісту нанонаповнювача понад  $q = 0,50$  мас.ч. ( $q = 1,00...2,00$  мас.ч.) у даному діапазоні температур показники ТКЛР підвищуються до  $\alpha = (1,76...1,78) \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

2. У діапазоні температур  $\Delta T = 303...373$  К спостерігали підвищення ТКЛР модифікованої епоксидної матриці і майже усіх досліджуваних КМ. Зокрема, порівняно з попереднім інтервалом температур ТКЛР епоксидної матриці збільшився від  $\alpha = 2,57 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> до  $\alpha = 2,91 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

Крім того, встановлено, що введення наночастинок СНДС 1 забезпечує зниження показників ТКЛР, порівняно з матрицею. При цьому спостерігали кореляцію показників ТКЛР від вмісту добавки у КМ – збільшення кількості порошку СНДС 1 у КМ сприяє монотонному зниженню ТКЛР композитів. Максимальне зменшення показників (від  $\alpha = 2,91 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (для епоксидної матриці) до  $\alpha = 1,75 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>) характерне для КМ із вмістом наночастинок у кількості  $q = 2,00$  мас.ч.). Очевидно, що в даному діапазоні температур механізм впливу наночастинок на релаксаційні процеси у КМ під впливом теплового поля є однаковим і залежить від вмісту добавок у композитах.

3. У діапазоні температур  $\Delta T = 303...423$  К показники ТКЛР КМ за вмісту часток –  $q = 0,10...1,0$  мас.ч. ( $\alpha = (3,30...3,37) \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>) суттєво не відрізняються від показників модифікованої матриці ( $\alpha = 3,29 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>). Однак, слід зазначити, що при введенні нанонаповнювача у кількості  $q = 2,00$  мас.ч. значення ТКЛР є мінімальним і становить  $\alpha = 2,56 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

4. Розглядаючи поведінку розроблених композитів за діапазону температур  $\Delta T = 303...473$  К встановили, що мінімальними показниками ТКЛР ( $\alpha = 6,17 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>) відрізняється матеріал, наповнений частками СНДС 1 за вмісту  $q = 2,00$  мас.ч. Отримані показники є нижчими у  $\approx 1,5$  разів, порівняно з модифікованою матрицею ( $\alpha = 9,04 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>). Аналізуючи попередні результати дослідження, при яких матеріал за такого ж вмісту відрізняється від'ємними показниками усадки, мінімальними значеннями показників теплостійкості (за Мартенсом) і температури склування, тому подальше застосування даного КМ з нашої точки зору не є раціональним. Очевидно, відбувається перенасичення модифікованої матриці частками СНДС 1, що призводить до обмеження рухливості молекул композиту внаслідок взаємодії ланцюгів макромолекул з активними центрами на поверхні наповнювача. Тому ступінь зшивання полімеру зменшується і властивості матеріалу погіршуються. Слід зазначити, що КМ, наповнений наночастиками за вмісту  $q = 0,50$  мас.ч., має показник ТКЛР в діапазоні  $\Delta T = 303...473$  К –  $\alpha = 7,34 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, що порівняно із модифікованою матрицею і іншими КМ, за різного вмісту наночастинок, є невисоким.

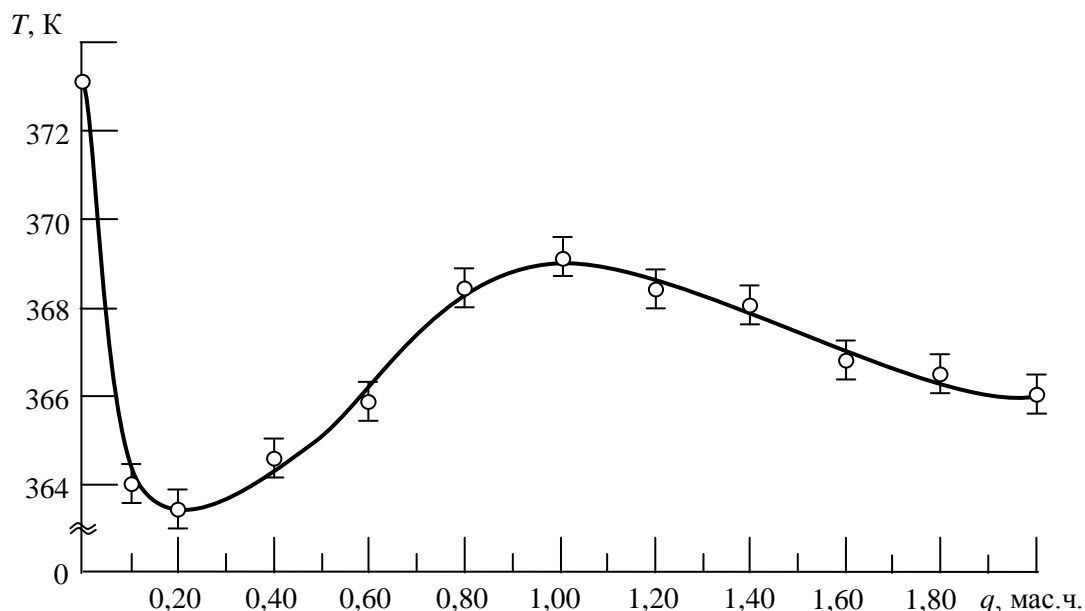
Таблиця 3

Термічний коефіцієнт лінійного розширення КМ, наповнених частками СНДС 1, за різних температурних діапазонів дослідження

№	Вміст наночастинок СНДС 1, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$ , $K^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T$ , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Модифікована матриця	2,57	2,91	3,29	9,04
2	0,10	2,95	2,63	3,37	7,45
3	0,50	1,55	2,55	3,30	7,34
4	1,00	1,77	2,42	3,35	8,02
5	2,00	1,78	1,75	2,56	6,17

Отже, аналізуючи ТКЛР досліджуваних КМ, наповнених частками СНДС 1, і, враховуючи отримані попередні значення теплостійкості (за Мартенсом), температури склування, усадки КМ, доведено, що у комплексі оптимальними поліпшеними показниками за теплофізичними властивостями відрізняється матеріал за вмісту нанонаповнювача СНДС 1 у кількості  $q = 0,50$  мас.ч. При цьому, теплостійкість (за Мартенсом) такого матеріалу становить –  $T = 370$  К, температура склування –  $T_c = 321$  К, усадка  $\delta = 0,032$  %, ТКЛР в діапазоні температур:  $\Delta T = 303...323$  К –  $\alpha = 1,55 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...373$  К –  $\alpha = 2,55 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...423$  К –  $\alpha = 3,30 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...473$  К –  $\alpha = 7,34 \times 10^{-5} K^{-1}$ .

На наступному етапі досліджували вплив вмісту нанонаповнювача СНДС 2 на теплофізичні властивості модифікованих КМ. Встановлено (рис. 2), що введення часток СНДС 2 призводить до зниження показників теплостійкості (за Мартенсом) КМ. При цьому за вмісту наночастинок у кількості  $q = 0,10$  мас.ч. значення теплостійкості знижується від  $T = 373$  К (для модифікованої матриці) до  $T = 364$  К. Далі, збільшення вмісту СНДС 2 до  $q = 1,00$  мас.ч. сприяє зростанню теплостійкості (за Мартенсом) до  $T = 369$  К, що практично не відрізняється від значень теплостійкості модифікованої матриці ( $T = 373$  К). Введення нанодобавок у КМ понад критичного вмісту ( $q = 1,40...2,00$  мас.ч.) зумовлює формування КМ з високими показниками теплостійкості (за Мартенсом) –  $T = 366...368$  К.

Рис. 2. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) ( $T$ ) КМ від вмісту нанонаповнювача СНДС 2

Аналіз показників температури склування та лінійної усадки КМ, наповнених частками СНДС 2, дозволяє констатувати, що отримані значення корелюють із динамікою теплостійкості (за Мартенсом) досліджуваних матеріалів. При введенні часток даного наповнювача температура склування монотонно зменшується від  $T_c = 333$  К до  $T_c = 315$  К за вмісту СНДС 2 –  $q = 0,50$  мас.ч. Подальше збільшення кількості нанонаповнювача приводить до зростання температури склування до  $T_c = 319$  К (за вмісту

добавки –  $q = 1,00$  мас.ч.). Введення наночастинок понад  $q = 1,00$  мас.ч. також призводить до зниження  $T_c$  композитів.

Розглядаючи отримані результати дослідження лінійної усадки КМ, наповнених СНДС 2 (табл. 4), встановили, введення СНДС 2 за вмісту  $q = 0,10$  мас.ч у епоксидний КМ призводить до збільшення показників від  $\delta = 0,062$  % (для епоксидної матриці) до  $\delta = 0,128$  %. За вмісту нанодобавки  $q = 0,50$  мас.ч. формується КМ з меншим показником усадки, який становить  $\delta = 0,095$  %, однак за вмісту часток –  $q = 1,00$  мас.ч. усадка КМ знову збільшується до  $\delta = 0,102$  %. Ці значення є вищими від показників модифікованої матриці, тому доцільним є розглядати теплофізичні властивості розроблених КМ у комплексі. Також, слід звернути увагу, що за вмісту СНДС 2 –  $q = 2,00$  мас.ч. значення усадки КМ, як і у матеріалі, наповненому частками СНДС 1 за такої ж кількості, є від'ємним. Тобто, спостерігали збільшення розмірів КМ під впливом теплового поля після циклу «нагрівання-охолодження».

Таблиця 4

Теплофізичні властивості КМ, наповнених частками СНДС 1

№	Характеристики	Вміст модифікатора, $q$ , мас.ч.				
		матриця	0,10	0,50	1,00	2,00
1	Температура склування, $T_c$ , К	333	319	315	319	301
2	Усадка, $\delta$ , %	0,062	0,128	0,095	0,102	-0,031*

Примітка \* - розміри зразка збільшилися у кінці дослідження.

При дослідженні ТКЛР КМ, наповнених частками СНДС 2 (табл. 5), встановлено, що у чотирьох наперед заданих інтервалах випробувань ( $\Delta T = 303...323$  К,  $\Delta T = 303...373$  К,  $\Delta T = 303...423$  К,  $\Delta T = 303...473$  К) мінімальними значеннями характеризується матеріал за вмісту часток СНДС 2 –  $q = 2,00$  мас.ч. Однак, згідно результатів дослідження усадки (табл. 4), встановлено, що за вмісту наночастинок у кількості  $q = 2,00$  мас.ч., формується композит, у якого об'єм в результаті випробувань ТКЛР збільшується, що є неприйнятним з практичної точки зору. Серед інших досліджуваних КМ мінімальним значенням ТКЛР у вибраних температурних інтервалах відзначається КМ за вмісту СНДС 2 у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. Слід зазначити, що в діапазоні температур  $\Delta T = 303...323$  К показник ТКЛР за даного вмісту є найвищим, однак враховуючи умови застосування матеріалів пріоритетним є значення ТКЛР у діапазоні підвищених температур.

Таблиця 5

Термічний коефіцієнт лінійного розширення КМ, наповнених частками СНДС 2, за різних температурних діапазонів дослідження

№	Вміст наночастинок СНДС 2, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$ , $K^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T$ , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Модифікована матриця	2,57	2,91	3,29	9,04
2	0,10	2,40	2,22	3,33	8,22
3	0,50	2,58	2,27	3,37	8,36
4	1,00	2,76	2,19	3,22	8,06
5	2,00	1,57	1,57	2,32	6,05

Отже, з отриманих результатів дослідження впливу нанонаповнювача СНДС 2 на властивості КМ встановлено, що оптимальними показниками у комплексі за теплофізичними характеристиками відрізняється КМ за вмісту наночастинок у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. При цьому, теплостійкість (за Мартенсом) становить –  $T = 369$  К, температура склування –  $T_c = 319$  К, усадка  $\delta = 0,102$  %, ТКЛР в діапазоні температур:  $\Delta T = 303...323$  К –  $\alpha = 2,76 \times 10^{-5}$   $K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...373$  К –  $\alpha = 2,19 \times 10^{-5}$   $K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...423$  К –  $\alpha = 3,22 \times 10^{-5}$   $K^{-1}$ ,  $\Delta T = 303...473$  К –  $\alpha = 8,06 \times 10^{-5}$   $K^{-1}$ .

#### Висновки

За результатами дослідження доведено, що є доцільним введення нанонаповнювачів за критичного вмісту –  $q = 0,50...1,00$  мас.ч. в модифіковану епоксидну матрицю (ЕД-20 – 100 мас.ч., модифікатор 2,4-діамінотолуен – 0,1 мас.ч., твердник поліетиленполіамін – 10 мас.ч.) для поліпшення у комплексі теплофізичних властивостей композитних матеріалів. При цьому встановлено наступне.

1. Експериментально доведено, що поліпшеними теплофізичними властивостями відрізняється композит, наповнений порошком ( $q = 0,5$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20) у вигляді суміші нанодисперсних сполук ( $d = 20...80$  нм) наступного складу, %:  $Si_3N_4$  – 59,5;  $Al_2O_3$  – 24,4;  $AlN$  –

10,1; TiN – 6,0. Розроблений матеріал має наступні характеристики: теплостійкість (за Мартенсом) –  $T = 370$  К, температура склування –  $T_c = 321$  К, усадка  $\delta = 0,032$  %, термічний коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні температур:  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 1,55 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 2,55 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 3,30 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –  $\alpha = 7,34 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

2. Встановлено, що введення порошку у вигляді суміші нанодисперсних сполук ( $d = 30 \dots 40$  нм) наступного складу, %: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 85; AlF<sub>3</sub> – 5; ІН – 5; ZrH – 5 за критичного вмісту ( $q = 1,0$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20) забезпечує формування композиту з наступними показниками теплофізичних властивостей: теплостійкість (за Мартенсом) –  $T = 369$  К, температура склування –  $T_c = 319$  К, усадка  $\delta = 0,102$  %, термічний коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні температур:  $\Delta T = 303 \dots 323$  К –  $\alpha = 2,76 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 373$  К –  $\alpha = 2,19 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 423$  К –  $\alpha = 3,22 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –  $\alpha = 8,06 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>.

#### Список використаної літератури

1. P.O. Maruschak, I.V. Konovalenko, V. Gliha, et al., «Physical regularities in cracking of nanocoating and the method for automated determination of crack network parameters» in: Book of Abstracts of the 19th Conf. on Materials and Technology (November 22-23, 2011, Slovenia, Portoroz) (2011) - P. 52.
2. Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: Материалы X Международной научно-технической интернет-конференции. – Харьков: ХНАГХ, 2012. – 183 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.; под ред. Берлина А. А. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
4. Chawla, Krishan Kumar. Composite materials: science and engineering / Krishan K. Chawla. – 2nd ed. – Springer New York, 1998. – 483 p.
5. Михайлов М. И., Карпов А. А., Плещачевский 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).
6. Букетов А.В. Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епокси-поліефірного 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.
7. 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.
8. Кочергин Ю.С. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко // Пластические массы, 2005. – № 10. – С. 9-16.
9. Букетов А., Стухляк П., Рудько О. Теплофізичні властивості епоксикомпозитів, наповнених мінеральними відходами промислового виробництва // Машинознавство. – 2010. – №. 3-4. – С. 53-58.
10. 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.
11. 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.
12. 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.