

МОДИФІКОВАНА ЕПОКСИДНА МАТРИЦЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ: АДГЕЗІЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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;

Чернявська Т. В., аспірантка кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, ORCID: 0000-0003-4019-9715,

Івченко Т. І., к.т.н., доцентка кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, ORCID: 0000-0001-9836-3296;

Клевцов К. М., д.т.н., професор кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, ORCID: 0000-0001-9836-3296;

Фесенко І. П., д.т.н., професор Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (м. Київ), ORCID: 0000-0001-9836-3296;

Яцюк В. М., співробітник Тернопільського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України

Показано, що полімерні композитні матеріали мають важливе значення в сучасній техніці, позаяк характеризуються високими показниками експлуатаційних параметрів, у тому числі поліпшеною адгезійною міцністю, покращеними механічними і теплофізичними властивостями, що забезпечує можливість їх використання за звичайних та підвищених температур. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних матеріалів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін. Як модифікатор використано фталімід. Молекулярна формула модифікатора: $C_8H_5NO_2$. Молярна маса фталіміду – 147,13 г/моль. Густина – 1,47 г/см³. Модифікатор розчинний у воді та полярних органічних розчинниках.

Доведено, що при введенні модифікатора фталіміду у кількості $q = 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,7$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,9 разів, а залишкові напруження водночас зменшуються у 1,3 рази. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні адгезійного шару для захисних покриттів. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор фталімід ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників фізико-механічних властивостей композитів: руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 62,1$ МПа; ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 14,7$ кДж/м². Зазначимо, що модуль пружності такого матеріалу зменшується порівняно з вихідною епоксидною матрицею від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,2$ ГПа. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні поверхневого шару для захисних покриттів.

Ключові слова: матриця, епоксидний композит, модифікатор, адгезійні властивості, когезійна міцність, залишкові напруження.

DOI: 10.33815/2313-4763.2020.1.22.163-174

Постановка проблеми. Полімерні композитні матеріали (КМ) мають важливе значення в сучасній техніці, позаяк характеризуються високими показниками експлуатаційних параметрів, водночас поліпшеною адгезійною міцністю, покращеними механічними і теплофізичними властивостями, що забезпечує можливість їх використання за звичайних та підвищених температур [1–5]. При створенні полімерних КМ з наперед заданими властивостями в олігомерний зв'язувач вводять модифікатори, пластифікатори і наповнювачі.

Важливим є не лише вибір технологічних методів формування композитів і покриттів на їх основі, які охоплюють етапи змішування, фізичного модифікування і термічного зшивання. Суттєву увагу приділяють вибору природи добавок, дослідженню їх критичного вмісту у полімері, що дозволить отримати синергетичний ефект у підвищенні показників необхідних властивостей композитів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами [6–13] доведено, що для покращення адгезійних і фізико-механічних властивостей полімерних композитів у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатори. Водночас показано доцільність уведення у епоксидний олігомер при створенні матеріалів з наперед заданими властивостями модифікаторів за незначного вмісту, таких, як: 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти, 4,4'-метиленбіс(2-метоксіанілін), парааміноазобензол, бензен-1,3-діамін та ін. Зазначимо, що введення таких добавок за гомеопатичного вмісту забезпечує поліпшення адгезійних, механічних чи теплофізичних властивостей матеріалів. Водночас важливим є покращення зазначених властивостей матеріалів у комплексі, що диктується вимогами часу. Тому цікавим є використання при створенні полімерних КМ такої добавки, як фталімід, яка відрізняється властивостями, характерними для імідів дикарбонових кислот. Такий модифікатор містить азотні і карбонільні групи, які, на наш погляд, можуть взаємодіяти з гідроксильними групами епоксидного олігомера, що дозволить підвищити показники адгезійних і механічних властивостей нових епоксикомпозитних матеріалів у комплексі.

Мета роботи – дослідити вплив модифікатора фталіміду на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі.

Матеріали та методика 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. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали за кімнатних температур. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Характеристики епоксидного діанового олігомера й твердника наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача

<i>Характеристики</i>	<i>Епоксидний олігомер ЕД-20</i>	<i>Твердник ПЕПА</i>
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	–
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	–
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	–
Вміст азоту, %	–	19,5...22,0
Вміст вуглецю, %	–	–
Вміст кисню, %	–	–
Вміст водню, %	–	–
В'язкість, η , Па·с	13...20	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	1,05

Як модифікатор використано фталімід (інші назви: імідо-фталева кислота або ізоіндолін-1,3-діон). Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Молекулярна формула модифікатора: $C_8H_5NO_2$. Молярна маса фталіміду – 147,13 г/моль. Густина – 1,47 г/см³. Термічні властивості: температура плавлення – 238 °С, температура кипіння – 336 °С. Молекулярна теплоємність – 1,21 Дж/(моль·К). Ентальпія утворення – -3560 кДж/моль. Фталімід відрізняється

властивостями, характерними для дикарбонових кислот: легко гідролізується при дії 25%-ного водного розчину NaOH з утворенням фталамінової кислоти, при алкінуванні спиртами утворюються N-алкілзаміщені кислоти, амоноліз призводить до утворення діаміду фталевої кислоти. Модифікатор розчинний у воді та полярних органічних розчинниках. Структурну формулу і загальний вигляд модифікатора наведено на рис. 1 та 2.

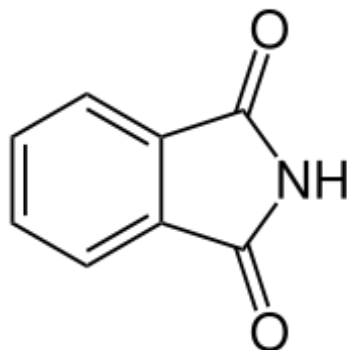


Рисунок 1 – Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора фталіміду



Рисунок 2 – Загальний вигляд модифікатора фталіміду

Крім того, фталімід – слабка кислота, при взаємодії з лугами утворює водорозчинні N-металеві похідні, з яких практичне значення має калієва сіль фталіміду, яку використовують для отримання первинних амаїнів та амінокислот. З галогенами фталімід утворює N-гало-гензаміщені кислоти. Обробка фталіміду гіпохлоридом Na у лужному розчині при 80 °C забезпечує отримання антранілової кислоти (рис. 3):

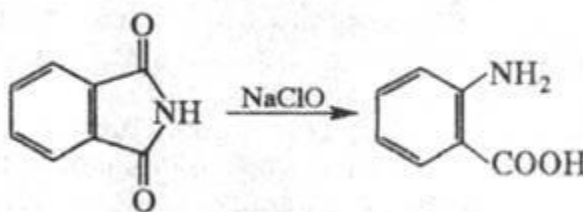


Рисунок 3 – Схема отримання антранілової кислоти з фталіміду [14]

При дії Sn у розчині HCl фталімід відновлюється до фталімідину (I); при дії Zn у лужному середовищі – до фталіду (II); при дії Li в ефірі при 25 °С він перетворюється в ізоіндол (III) (рис. 4).

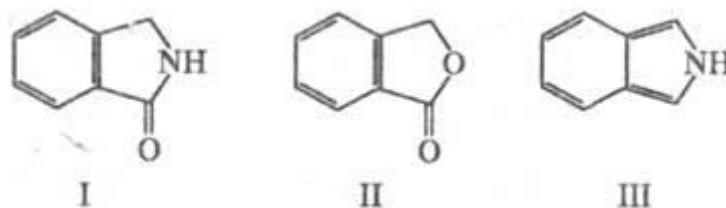


Рисунок 4 – Схеми отримання фталімідину (I), фталіду (II) і ізоіндолу (III) з фталіміду [14]

У промисловості фталімід отримують шляхом взаємодії фталевого ангідриду з NH_3 . Процес здійснюють у вертикальному трубчастому реакторі, нижній кінець якого герметично пов'язаний із сублімаційною камерою, а зверху в реактор безперервно подають розплавлений фталевий ангідрид із залишком NH_3 , а далі нагрівають до 250...280 °С. На завершальному етапі реакційну суміш охолоджують у сублімаційній камері до 170...180 °С, відділяють твердий фталімід (вихід 98 %, чистота продукту 99 %).

Епоксидні композити і покриття на їх основі формували за такою технологією: підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка за даної температури впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; гідродинамічне суміщення олігомеру і модифікатора впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ 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 суміщення компонентів 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 матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівні напруження («метод грибоків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТом 14760 - 69. Дослідження адгезійної міцності при відриві проводили, вимірюючи силу відривання клейових з'єднань зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ м/с. Діаметр робочої частини зразків становив – $d = 25$ мм..

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [15]. Покриття товщиною $\delta = 0,3...0,8$ мм формували на металевій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм, робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм. Відхилення значень при дослідженнях показників адгезійних властивостей і залишкових напружень у КМ становило 4...6 % від номінального.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТами 4648-71 і 9550-81. 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 до ГОСТу 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки з такими параметрами: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

Відхилення значень під час досліджень показників фізико-механічних властивостей КМ становило 4...6 % від номінального.

Результати досліджень та їх обговорення. На початковому етапі методом газової хроматографії мас-селективним детектуванням проводили дослідження з метою визначення молекулярної маси синтезованого модифікатора.

Водночас речовину масою 0,0124 г розчиняли в метанолі та проводили хроматографування за наступних умов [9]:

- прилад – GC/MS Agilent Technologies 6890 N;
- капілярна колонка – HP 19091S-433 (HP-5MS);
- довжина – 30 мм, діаметр – 0,25 мм, фаза – 0,25 мкм;
- газ-носії – гелій;
- постійний потік газу-носія – 1,5 мл/хв;
- інжектор – автоінжектор 7683, Split 20:1;
- температура випаровувача – $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; технологічні режими нагрівання: $T_{\text{поч}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, утримання – 2 хв, швидкість нагрівання – $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, $T_{\text{кін}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- детектор – мас-селективний, температура інтерфейсу $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- іонізація – електронним ударом, енергія іонізації – 70 eV;
- температура іонного джерела – $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- температура квадруполя – $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- проба – 1,0 мкл.

Експериментальні результати випробувнь наведено на рис. 5. На попередньому етапі проводили хроматографування проб модифікатора і знаходили значення сигналів від часу їх утримання. На наступному етапі аналізували параметри сигналів. У результаті отримано сигнал за часу утримання $t = 0,976\text{ хв}$ (рис. 5).

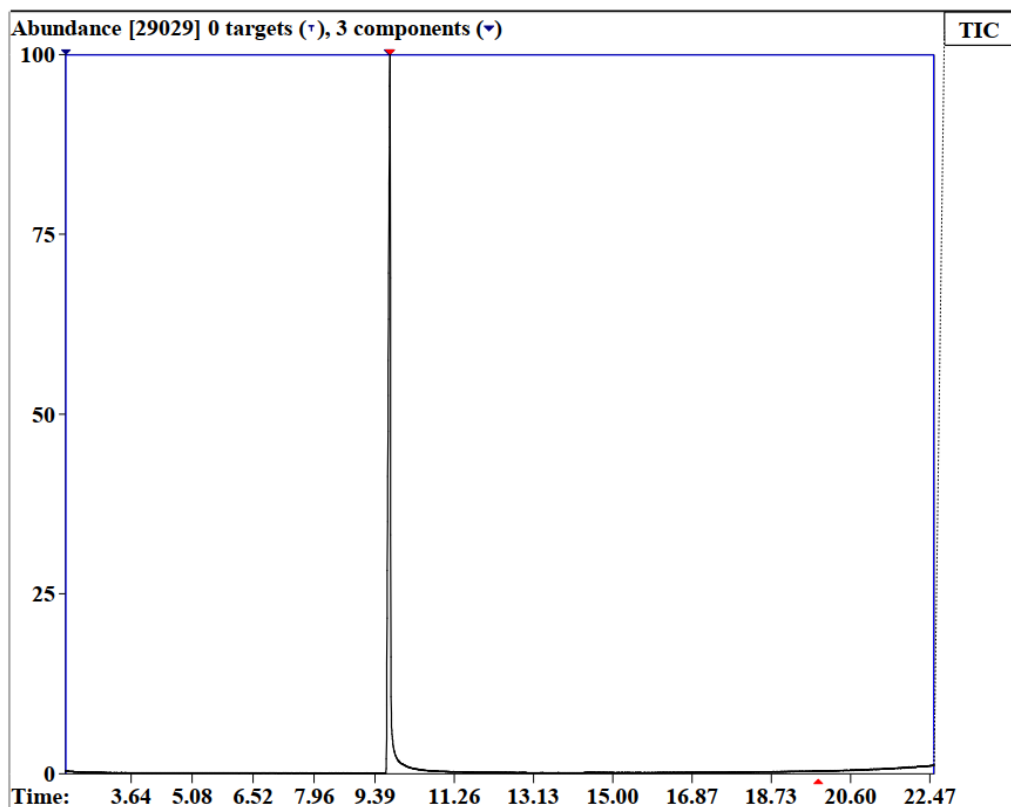


Рисунок 5 – Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора

Надалі для визначеного часу утримання сигналу $RT = 0,976\text{ мAU}$, який характеризує лише досліджувану речовину – синтезований модифікатор, знаходили залежність значення характеристичних сигналів від m/z (m – маса проби; z – заряд) (рис. 6). У результаті знаходили значення характеристичних сигналів, виявлено 10 найбільших піків при $m/z = 50,3; 74,2; 75,1; 76,8; 77,7; 103,3; 104,7; 105,5; 147,9; 148,8$. Отримані значення зіставляли з табличними даними, внаслідок чого отримали структурну формулу і величину молекулярної маси синтезованого модифікатора.

Доведено, що формула модифікатора має наступний вигляд: $C_8H_5NO_2$. Молекулярна маса фталіміду становить 147,032028. Молекулярна маса фталіміду майже збігається з аналогічною масою твердника і несуттєво відрізняється від молекулярної маси епоксидного олігомера. На наш погляд, це є важливим аспектом направленою регулювання процесів структуроутворення полімерних компаундів.

Значення характ. сигн.,

mAU

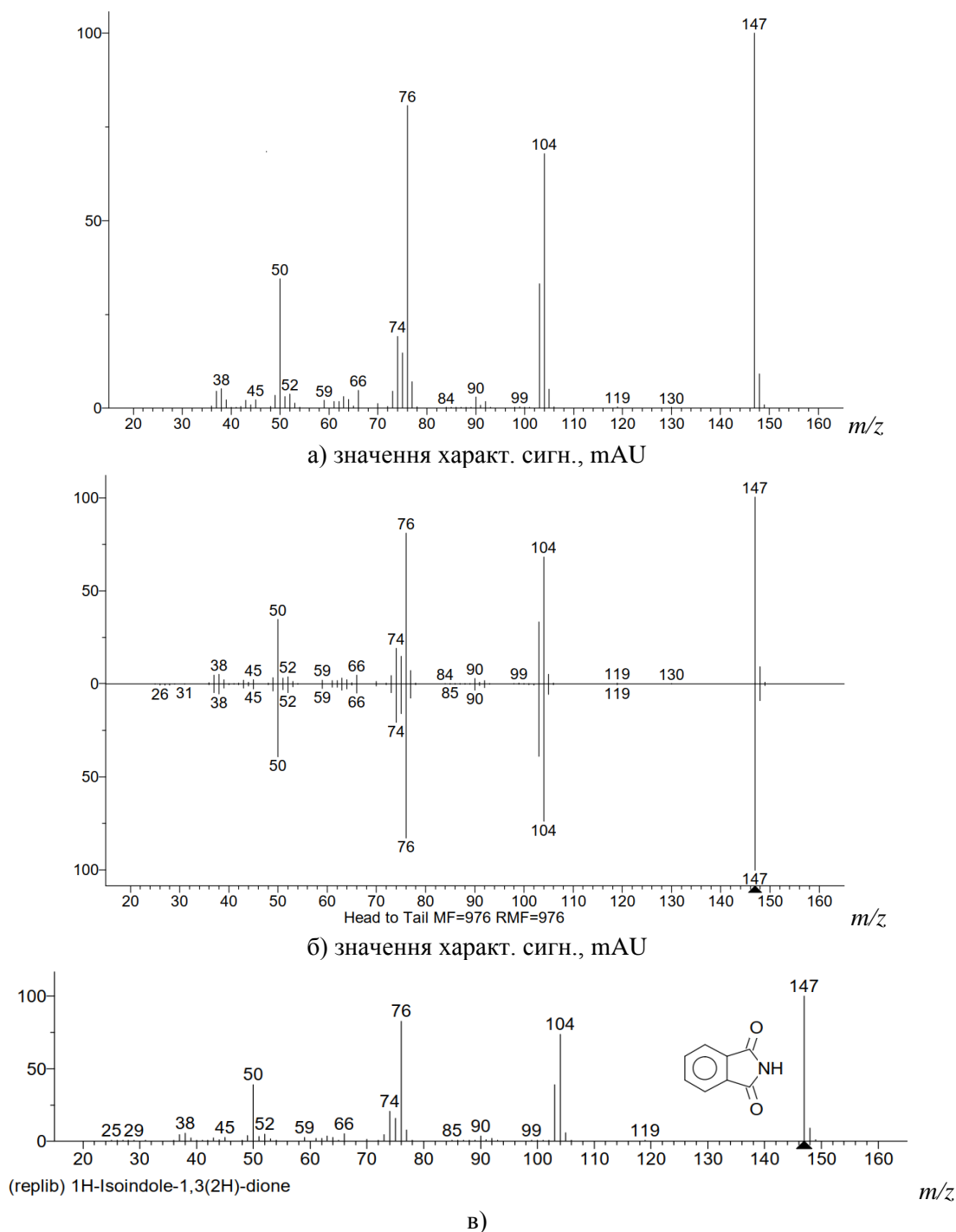


Рисунок 6 – Залежність значення характеристичних сигналів від m/z за часу утримання сигналу $RT = 0,976$ mAU; m – маса проби; z – заряд

а) значення характеристичних сигналів; б) значення характеристичних сигналів у розгорнутих координатах; в) структура молекули модифікатора згідно зі значенням характеристичних сигналів і бібліотечних даних

Такі структурні характеристики і наявність активних груп у модифікаторі дозволить підвищити ступінь зшивання епоксикомпозитів, що, очевидно, дозволить підвищити показники їх адгезійних і когезійних властивостей.

На наступному етапі досліджували властивості вихідної епоксидної матриці. Показано (рис. 7), що адгезійна міцність вихідної епоксидної матриці, сформованої за схемою полімеризації, яка описана у п. «Методика дослідження», становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Введення у зв'язувач модифікатора призводить до суттєвого підвищення показників адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці. Зокрема, показано (рис. 7, крива 1), що введення добавки за незначного вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) забезпечує підвищення показників адгезійної міцності матриці від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 32,2 \dots 38,2$ МПа. Покращення властивостей модифікованої матриці порівнюючи з вихідною, зумовлено наявністю у добавки амідних (C(=O)NH-) груп, які, зі свого боку, характеризуються наявністю карбонільних (C=O) і азотовмісних (NH-) груп.

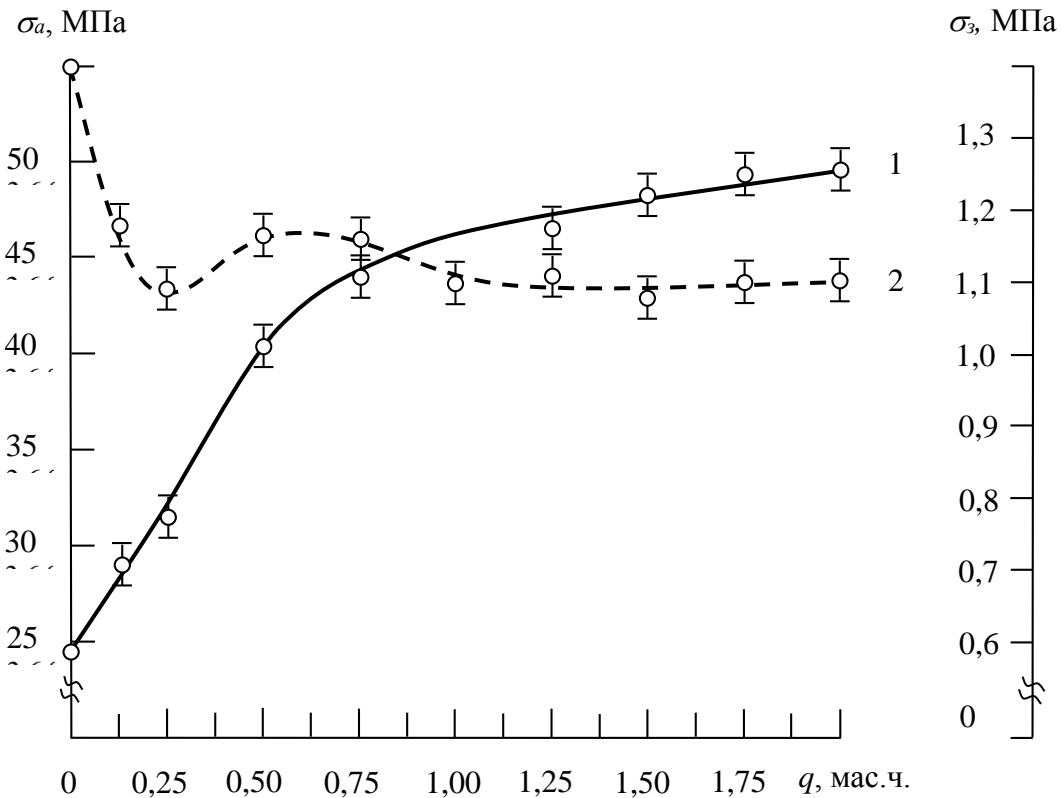


Рисунок 7 – Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора фталіміду: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3).
Матеріал основи – сталь марки Ст 3

Саме такі бокові групи взаємодіють з гідроксильними, епоксидними, карбонільними і карбоксильними групами епоксидного олігомера, завдяки наявності амінного твердника ПЕПА, що дозволяє суттєво підвищити адгезійні характеристики епоксидної матриці навіть за наявності модифікатора за гомеопатичного вмісту.

Надалі збільшення вмісту модифікатора забезпечує монотонне зростання показників адгезійної міцності матеріалів, а максимум на кривій залежності «адгезійна міцність – вміст модифікатора» спостерігали за концентрації добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Такий матеріал характеризується наступними показниками адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 47,7$ МПа. Експериментально встановлено, що надалі збільшувати вміст добавки не є доцільним, оскільки показники адгезійної міцності модифікованої матриці практично не змінюються. Однією з важливих властивостей композитів і захисних покриттів на їх основі є залишкові напруження. Саме вони визначають довговічність матеріалів за різних умов їх

експлуатації. Тому у контексті дослідження адгезійної міцності модифікованих матриць додатково проводили випробування залишкових напружень у розроблених покриттях. Експериментально встановлено (рис. 7), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення добавки незалежно від концентрації забезпечує зниження залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,4$ МПа до $\sigma_3 = 1,1 \dots 1,2$ МПа, що є позитивним з практичних міркувань. Можна констатувати, що модифікатор забезпечує не лише підвищення адгезійної міцності матеріалів, але й сприяє додатковому зниженню залишкових напружень. Тобто, такі матеріали характеризуються поліпшеними властивостями у комплексі, порівнюючи з вихідною епоксидною матрицею.

Авторами [6–10] показано, що актуальним на сьогодні є формування епоксидних матриць, які відрізняються поліпшеними не лише адгезійними, але й когезійними властивостями. Тому вважали за доцільне провести додаткові дослідження з метою аналізу когезійних властивостей модифікованих матриць залежно від вмісту активної добавки. Когезійні властивості матеріалів аналізували за трьома критеріями: модуль пружності при згинанні (E), руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z}) і ударна в'язкість (W). Експериментально встановлено (рис. 8), що модуль пружності для епоксидної матриці становить $E = 2,8$ ГПа.

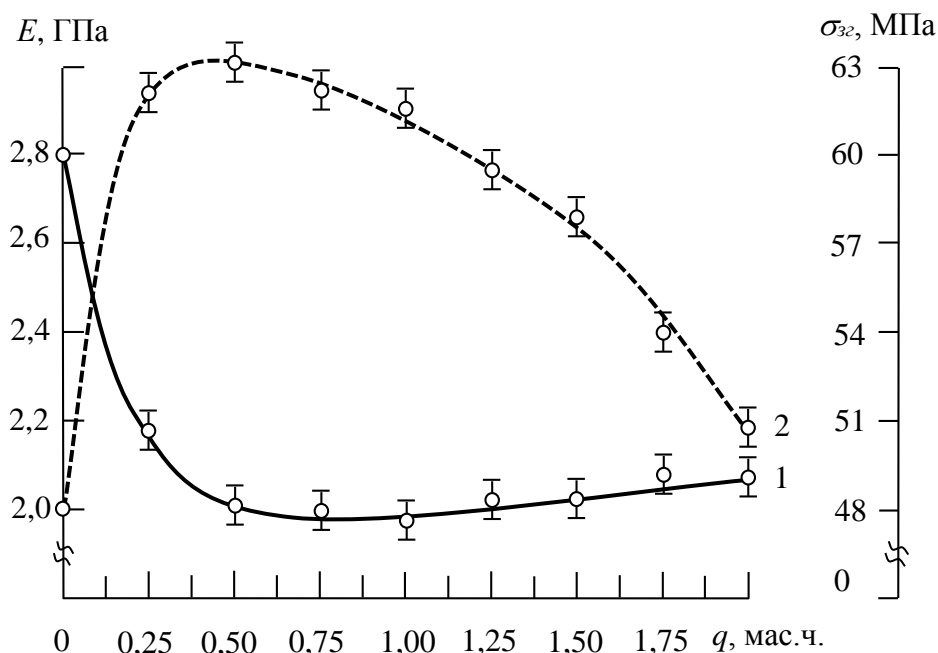


Рисунок 8 – Залежність фізико-механічних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора фталіміду: 1) модуль пружності при згинанні (E); 2) руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z})

Уведення модифікатора незалежно від кількості призводить до зменшення даного показника до $E = 2,0 \dots 2,2$ ГПа. Можна стверджувати, що модифіковані матеріали, порівнюючи з вихідною матрицею, відрізняються більшою пластичністю (а отже, меншою пружністю), хоча слід констатувати зменшення жорсткості розроблених композитів.

Додатково встановлено (рис. 8), що руйнівні напруження для вихідної епоксидної матриці становлять $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа. Введення модифікатора у зв'язувач за незначного вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) забезпечує суттєве підвищення показників руйнівних напружень при згинанні від $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа до $\sigma_{3z} = 62,1 \dots 62,8$ МПа. Остання концентрація модифікатора є критичною, оскільки подальше збільшення вмісту добавки призводить до зменшення досліджуваної характеристики епоксидної матриці.

Цікавим, з наукового і практичного погляду є аналіз поведінки матеріалів не лише за статичних, але й ударних навантажень. Тому вважали за необхідне додатково дослідити

ударну в'язкість розроблених композитів. Попередньо експериментально доведено (рис. 9), що показники ударної в'язкості вихідної епоксидної матриці становлять $W = 7,4 \text{ кДж/м}^2$.

Уведення модифікатора за незначного вмісту ($q = 0,25 \text{ мас.ч.}$) забезпечує підвищення міцності матриці при ударі у 2 рази (до $W = 14,7 \text{ кДж/м}^2$). Надалі збільшення вмісту фталіміду у епоксидній матриці призводить до монотонного погіршення міцності матеріалів при ударі. Водночас матриця із модифікатором у кількості $q = 2,00 \text{ мас.ч.}$ характеризується показниками міцності при ударі, які є меншими від вихідного матеріалу (ударна в'язкість такого КМ становить $W = 5,5 \text{ кДж/м}^2$). Можна констатувати, що оптимальним є введення модифікатора у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$ Така модифікація забезпечує отримання матеріалу з максимальними, серед вибраного діапазону досліджуваних концентрацій, показниками руйнівних напружень при згинанні і ударній в'язкості. Водночас модуль пружності такого матеріалу, порівнюючи з вихідною епоксидною матрицею, є дещо меншим.

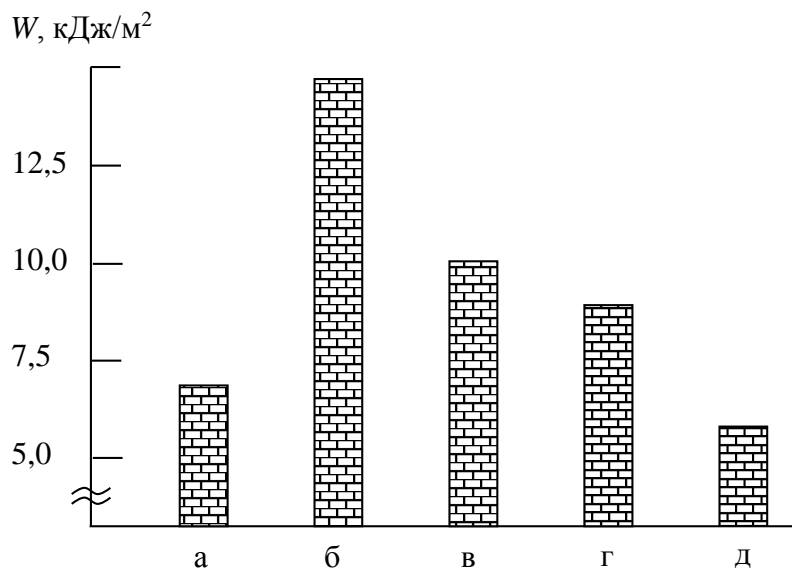


Рисунок 9 – Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) модифікатора фталіміду у матриці: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,25 \text{ мас.ч.}$; в) $q = 0,50 \text{ мас.ч.}$; г) $q = 1,00 \text{ мас.ч.}$; д) $q = 2,00 \text{ мас.ч.}$

Висновки. У роботі встановлено оптимальний вміст модифікатора фталіміду для формування модифікованої епоксидної матриці з покращеними адгезійними і когезійними властивостями. Водночас слід констатувати наступне.

1. Доведено, що при введенні модифікатора фталіміду у кількості $q = 2,0 \text{ мас.ч.}$ на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,7 \text{ МПа}$, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,1 \text{ МПа}$. Це забезпечує підвищення, порівнюючи з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,9 разів, а залишкові напруження при цьому зменшуються у 1,3 рази. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні адгезійного шару для захисних покриттів.

2. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100 \text{ мас.ч.}$), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10 \text{ мас.ч.}$), модифікатор фталімід ($q = 0,25 \text{ мас.ч.}$). Формування такого матеріалу забезпечує, порівнюючи з вихідною епоксидною матрицею, підвищення наступних показників фізико-механічних властивостей композитів:

- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{3z} = 48,0 \text{ МПа}$ до $\sigma_{3z} = 62,1 \text{ МПа}$;
- ударної в'язкості – від $W = 7,4 \text{ кДж/м}^2$ до $W = 14,7 \text{ кДж/м}^2$.

Зазначимо, що модуль пружності такого матеріалу зменшується порівняно з вихідною епоксидною матрицею від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,2$ ГПа. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні поверхневого шару для захисних покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Motamedi, M. Attar, M. Rostami. Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*. 2017. V. 102. P. 178–185.
2. Эпоксидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе / Т.А.Асланов, И.М.Мемедли, И.Я. Ищенко [и др.]. *Пластические массы*. 2005. № 6. С. 25–27.
3. Ayatollahi M., Alishahi E., Doagou-R S., Shadlou S. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond. *Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering*. 2012. V. 43,N 8. P. 3425–3430.
4. Jana S., Sui G., Zhong W. Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers. *Journal of Adhesion Science and Tehnology*. 2009. V.23, N 9. P. 1281-1292.
5. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2009. 660 с.
6. Букетов А.В. Сизоненко О.М., Безбах О.М., Букетова Н.М., Липян Є.В. Дослідження впливу синтезованої високовольтним електророзрядом порошкової шихти на теплофізичні властивості епоксидних композитів для ремонту суден. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2019. № 2 (21). С. 142–153.
7. Букетов А. В., Сизоненко О. М., Негруца Р. Ю., Липян Є. В., Торпаков А. С., Букетова Н. М. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, наповнених синтезованою порошковою титано-алюмінієвою шихтою. *Вісник ХНТУ*. 2019. № 3 (70). С. 22-29.
8. Букетов А. В., Безбах О. М., Круглий Д. Г., Букетова Н. М., Яцюк В. М. Дослідження теплофізичних властивостей модифікованих 4,4'-метиленбіс (2-метоксианіліном) епоксидних композитів для транспортної галузі. *Наукові нотатки*. Луцьк : ЛНТУ. Вип. 66. 2019. С. 23-29.
9. Букетов А. В., Браїло М. В., Кобельник О. С., Якущенко С. В., Сапронова А. В. Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. *Наукові нотатки*. Луцьк : ЛНТУ. Вип. 66. 2019. С. 30–36.
10. Букетов А. В., Кулініч В. Г., Сметанкін С. А., Букетова Н. М., Яцюк В. М. Вплив модифікаторів C13N12CL2N2TA C13N14N2 на механічні властивості епоксидної матриці. *Наукові нотатки*. Луцьк : ЛНТУ. Вип. 66. 2019. С. 37–45.
11. Стухляк П. Д., Букетов А. В., Редько О. І. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості : монографія. Тернопіль: Крок, 2011. 165 с.
12. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Левицький В. В., Долгов М. А. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі. *Вісник ТДТУ*. 2004. № 2. С.52–59.
13. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Долгов М. А. Дослідження поведінки епоксикомпозитних покриттів в умовах напружено-деформованого стану після їх УФ-опромінення і магнітної обробки. *Вісник ТДТУ*. 2004. № 4. С.36–45.
14. Фталимид. *Вікіпедія* (веб сайт). URL : <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B4>
15. Корякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Москва : Химия, 1988. 272 с.

REFERENCES

1. Motamedi M., Attar M., Rostami M. (2017). Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*, 102, 178–185.
2. Aslanov T. A., Memedli I. M., Ithenko I. Ya. [at el.]. (2005). Ehpoksidnihe oligomerih i termostoyjkie pokrihtiya na ikh osnove. *Plasticheskie massih*, 6. 25–27.
3. Ayatollahi M., Alishahi E., Doagou-R S., Shadlou S., Ayatollahi M. R. (2012). Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond. *Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering. Vol. 43*, 8. 3425-3430.
4. Jana S., Sui G., Zhong W. (2009). Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers. *Journal of Adhesion Science and Tehnology*. V.23, N 9. 1281–1292.
5. Mikhayjlin Yu. A. (2009). *Specialjnihe polimernihe kompozicionnihe materialih*. Sankt-Peterburg : Nauchnihe osnovih i tekhnologii.
6. Buketov A. V., Syzonenko O. M., Bezbakh O. M., Buketova N. M. & Lypian Ye. V. (2019). Doslidzhennia vplyvu syntezovanoi vysokovoltnym elektrorozriadom poroshkovoi shykhty na teplofizychni vlastyvoli epoksydnykh kompozytiv dlia remontu suden. *Naukovyi visnyk Khersonskoi derzhavnoi morskoi akademii*. 2 (21). 142–153.
7. Buketov A. V., Syzonenko O. M., Nehrutsa R. Yu., Lypian Ye. V., Torpakov A. S. & Buketova N. M. (2019). Doslidzhennia teplofizychnykh vlastyvolei epoksykompozytiv, napovnenykh syntezovanoiu poroshkovoiu tytano-aliuminiievoiu shykhtoiu. *Visnyk KhNTU*. 3 (70). 22–29.
8. Buketov A. V., Bezbakh O. M., Kruhlyi D. H., Buketova N. M. & Yatsiuk V. M. (2019). Doslidzhennia teplofizychnykh vlastyvolei modyfikovanykh 4,4-metylenbis (2-metoksyanilinom) epoksydnykh kompozytiv dlia transportnoi haluzi. *Naukovi notatky*. Lutsk : LNTU. Vol. 66. 23–29.
9. Buketov A. V., Brailo M. V., Kobelnyk O. S., Yakushchenko S. V. & Saprionova A. V. (2019). Rozroblennia epoksy-poliefirnoi matrytsi z polipshenymy fizyko-mekhanichnymy vlastyvoliamy dlia vidnovlennia zasobiv transportu. *Naukovi notatky*. Lutsk : LNTU. Vol. 66. 30–36.
10. Buketov A. V., Kulinich V. H., Smetankin S. A., Buketova N. M. & Yatsiuk V. M. (2019). Vplyv modyfikatoriv C13H12CL2N2TA C13H14N2 na mekhanichni vlastyvoli epoksydnoi matrytsi. *Naukovi notatky*. Lutsk : LNTU. Vol. 66. 37–45.
11. Stukhliak P. D., Buketov A. V. & Redko O. I. (2011). *Epoksydno-dianovi kompozyty: tekhnolohiia formuvannia, fizyko-mekhanichni i teplofizychni vlastyvoli : monohrafiia*. Ternopil : Krok.
12. Buketov A. V., Stukhliak P. D., Levytskyi V. V. & Dolhov M. A. (2004). Doslidzhennia epoksykompozytiv, shcho mistiat modyfikovani olihomeramy napovniuvachi. *Visnyk TDTU*. 2. 52–59.
13. Buketov A. V., Stukhliak P. D. & Dolhov M. A. (2004). Doslidzhennia povedinky epoksykompozytynykh pokryttiv v umovakh napruzhenno-deformovanoho stanu pislia yikh UF-oprominennia i mahnitnoi obrobky. *Visnyk TDTU*. 4. 36–45.
14. Fталымыд. *Vikipediia* (veb-sait). URL : <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B4>
15. Koryakina M. I. (1988). *Ispihtanie lakokrasochnikh materialov i pokrihtiy*. Moskva : Khimiya.

Букетов А. В., Чернявская Т. В., Ивченко Т. И., Клевцов К. Н., Фесенко И. П., Яцюк В. Н.
**МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЭПОКСИДНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СРЕДСТВ ТРАНСПОРТА:
 АДГЕЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Показано, что полимерные композитные материалы имеют важное значение в современной технике, поскольку характеризуются высокими показателями эксплуатационных параметров, в том числе улучшенной адгезионной прочностью, механическими и теплофизическими свойствами, что обеспечивает возможность их использования при обычных и повышенных температурах.

В качестве основного компонента для связующего при формировании эпоксидных материалов выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин. В виде модификатора использовали фталимид. Молекулярная формула модификатора: $C_8H_5NO_2$. Молярная масса фталимида – 147,13 г/моль. Плотность – 1,47 г/см³. Модификатор растворим в воде и полярных органических растворителях. Доказано, что при введении модификатора фталимида в количестве 2,0 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 формируется материал со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве – 47,7 МПа, остаточные напряжения – 1,1 МПа. Это обеспечивает повышение по сравнению с исходной эпоксидной матрицей, показателей адгезионной прочности при отрыве в 1,9 раз, а остаточные напряжения при этом уменьшаются в 1,3 раза. Полученный композит целесообразно использовать в виде матрицы при формировании адгезионного слоя для защитных покрытий.

Экспериментально доказано, что для формирования материалов с улучшенными когезионными свойствами необходимо использовать композицию следующего состава: эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (100 масс.ч.), отвердитель полиэтиленполиамин (10 масс.ч.), модификатор фталимид (0,25 масс.ч.). Формирование такого материала обеспечивает по сравнению с исходной эпоксидной матрицей повышение следующих показателей физико-механических свойств композитов: разрушающих напряжений при изгибе – от 48,0 МПа до 62,1 МПа; ударной вязкости – 7,4 кДж/м² до 14,7 кДж/м². Отметим, что модуль упругости такого материала уменьшается по сравнению с исходной эпоксидной матрицей от 2,8 ГПа до 2,2 ГПа. Полученный композит целесообразно использовать в виде матрицы при формировании поверхностного слоя для защитных покрытий.

Ключевые слова: матрица, эпоксидный композит, модификатор, адгезионные свойства, когезионная прочность, остаточные напряжения.

Buketov A. V., Chernyavska T. V., Ivchenko T. I., Klevtsov K. M., Fesenko I. P., Yatsyuk V. M.
MODIFIED EPOXY MATRIX FOR VEHICLE PROTECTION: ADHESIVE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

The significance of application of the polymer composite materials in current technologies has been proven, since they have been demonstrating high performance parameters, offering improved adhesion failure resistance, enhanced mechanical and thermophysical properties which as a consequence enables their application under both ambient and elevated temperatures.

The purpose of the current work is to investigate the influence of the phthalimide modifier on the adhesive and physico-mechanical properties of epoxy composite materials and protective coatings based on them.

The ED-20 epoxy diene oligomer has been taken as the main component for the binder in the formation of epoxy materials. Polyethylene polyamine hardener has been used for the crosslinking of epoxy compositions. Phthalimide has been taken as a modifier. The molecular formula of the modifier is: $C_8H_5NO_2$. The molar mass of phthalimide is 147.13 g/mol.

It has been proven that with the introduction of the phthalimide modifier in the amount of 2.0 pts.wt. into 100 pts.wt. of ED-20 epoxy oligomer, the material which offers the following properties is being built up: adhesive failure resistance at breaking off - 47.7 MPa, residual stresses - 1.1 MPa. Compared to the parent epoxy matrix, these properties demonstrate an improvement of the adhesive failure resistance at breaking off by 1.9 times, and in addition to the above, the residual stresses are being reduced by 1.3 times. The composite obtained may be reasonably taken in the form of a matrix when building up an adhesive layer for protective coatings.

It has been experimentally proven that in order to build up the materials which would offer improved cohesive properties, it is necessary to use a composition of the following makeup: ED-20 epoxy oligomer (100 pts.wt.), polyethylene polyamine hardener (10 pts.wt.), phthalimide modifier (0.25 pts.wt.). Compared to the parent epoxy matrix, the formation of that kind of a material provides an improvement of the following indicators of physical and mechanical properties of composites: bending critical stresses - from 48.0 MPa to 62.1 MPa; impact value - from 7.4 kJ/m² to 14.7 kJ/m². Note that the elasticity coefficient of this material is being reduced compared to the parent epoxy matrix from 2.8 GPa to 2.2 GPa. The composite obtained may be reasonably taken in the form of a matrix when building up the surface layer for protective coatings.

Keywords: matrix, epoxy composite, modifier, adhesive properties, cohesive failure resistance, residual stresses.

© Букетов А. В., Чернявська Т. В., Івченко Т. І., Клевцов К. М., Фесенко І. П., Яцюк В. М.

Статтю прийнято
до редакції 20.07.20