УДК 667.64:678.026

ВПЛИВ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ НА АДГЕЗІЙНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ ДЛЯ ЗАХИСТУ ДЕТАЛЕЙ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

Житник Д. В., *аспірант кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, e-mail: danylzhytnyk@ gmail.com, ORCID: 0000-0001-6579-3599;*
Гусєв В. М., *к.т.н., начальник Морського фахового коледжу Херсонської державної морської академії, e-mail: v.n.gusev73@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6801-7616;*
Букетов А. В., *д.т.н., завідувач кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: buketov@tntu.edu.ua, ORCID: 0000-0001-9836-3296;*
Кулініч В. Г., *аспірант кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, e-mail: kulinich2000@yahoo.com, ORCID: 0000-0003-0323-8236;*
Яцюк В. М., *к.х.н., заступник завідувача відділу дослідження матеріалів, речовин і виробів Тернопільського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України, e-mail: yatsuk-@ukr.net, ORCID: 0000-0002-0103-1250*

Показано перспективність використання епоксидних матеріалів, які характеризуються поліпшеними експлуатаційними характеристиками. Однак поліпшення зазначених вище властивостей у комплексі забезпечують уведенням хімічно активних до епоксидного олігомера модифікаторів, пластифікаторів, наповнювачів. Це забезпечує покращення міжфазової взаємодії, що також поліпшує властивості полімерних композитів.

У вигляді основи для матриці вибрано епоксидний діановий оліґомер марки ЕД-20. Для полімеризації епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін. У вигляді модифікатора для поліпшення властивостей епоксидних композитів використано малеїновий ангідрид. Молекулярна формула модифікатора: $C_4H_2O_3$. Молярна маса – 98,057 г/моль. Зовнішній вигляд – біла речовина. Густина – ρ = 1,314 г/см³ (за температури 60 °С) і ρ = 1,480 г/см³ (за температури 20 °С).

Установлено оптимальний уміст модифікатора малеїнового ангідриду для формування модифікованої епоксидної матриці з покращеними адгезійними і механічними властивостями. Доведено, що при формуванні композитів з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями необхідно формувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (q = 100 мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА (q = 10 мас.ч.), модифікатор малеїновий ангідрид (q = 0,25 мас.ч.).

Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників властивостей композитів: адгезійної міцності при відриві у 1,3 рази (від σ_a = 24,8 МПа до σ_a = 31,1 МПа); руйнівних напружень при згинанні у 2,4 рази (від $\sigma_{зг}$ = 48,0 МПа до $\sigma_{зг}$ = 117,3 МПа); ударної в'язкості у 1,9 рази (від W = 7,4 кДж/м^2 до W = 13,7 кДж/м^2).

Зазначимо, що модуль пружності і залишкові напруження такого матеріалу зменшуються порівняно з вихідною епоксидною матрицею у 1,2 рази (від E = 2,8 ГПа до E = 2,4 ГПа та від $\sigma_з$ = 1,4 МПа до $\sigma_з$ = 1,2 МПа відповідно). Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні одно- чи багатошарових захисних покриттів різного функціонального призначення.

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

DOI: 10.33815/2313-4763.2021.1.24.082–092

Постановка проблеми. Науково-технічний прогрес вимагає створення нових матеріалів, які необхідно застосовувати для збільшення ресурсу деталей транспортних засобів. Водночас новітні матеріали повинні характеризуватися у комплексі поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями. Це забезпечить не лише нівелювання передчасного старіння матеріалів, що позначиться на їхніх властивостях, але й передбачає збільшення їх надійності [1–5].

Підсумовуючи з наведеного вище необхідно зазначити перспективність використання епоксидних матеріалів, які характеризуються поліпшеними експлуатаційними властивостями. Однак поліпшення зазначених вище властивостей у комплексі забезпечують уведенням хімічно активних до епоксидного олігомера

модифікаторів, пластифікаторів, наповнювачів. Це забезпечує покращення міжфазової взаємодії, що, також поліпшує властивості полімерних композитів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами [6–9] доведено, що для покращення адгезійних і механічних властивостей полімерних композитів у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатори, які є активними до міжфазової взаємодії при зшиванні гетерогенних систем. Однак, на нашу думку, доцільним було б для активації процесів фізичної та хімічної полімеризації у епоксидний зв'язувач уводити як модифікатор малеїновий ангідрид. Останній характеризується карбонільними та карбоксильними групами, що, на нашу думку, дозволить збільшити ступінь гелеоутворення і, як наслідок, підвищити показники необхідних властивостей матеріалів.

Мета роботи – дослідити вплив модифікатора малеїнового ангідриду на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі для транспортної галузі.

Матеріали та методика дослідження. При формуванні полімерного зв'язувача у вигляді основи використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). При полімеризації розроблених матеріалів на основі епоксидної смоли застосовували твердник холодного тверднення поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78).

У вигляді модифікатора для поліпшення властивостей епоксидних КМ використано малеїновий ангідрид (МА). Модифікатор уводили у зв'язувач за вмісту від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20.

Молекулярна формула модифікатора: $C_4H_2O_3$. Молярна маса МА – 98,057 г/моль. Зовнішній вигляд – біла речовина. Густина – ρ = 1,314 г/см.^{3}

Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора малеїнового ангідриду наведено на рис. 1 [10].

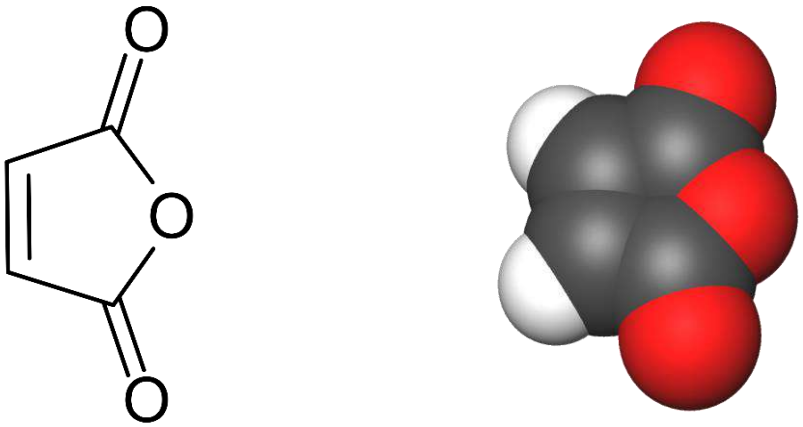


Рисунок 1 – Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора малеїнового ангідриду [10]

У роботі досліджено адгезійну міцність матеріалів згідно з ГОСТом 14760 – 69, залишкові напруження – стосовно методики [5], руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні – згідно з ГОСТом 4648-71 і 9550-81 відповідно, ударну в'язкість – відповідно до ГОСТу 4647-80.

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо нами було проведено дослідження щодо аналізу структури та хімічних характеристик синтезованого нами модифікатора. Для цього використано метод газової хроматографії. Водночас мас-селективним детектуванням аналізували молярну масу синтезованого малеїнового ангідриду.

Згідно з цим методом використовували модифікатор у кількості 0,0124 г, який розчиняли в метанолі. Надалі застосовували хроматографування за такої технології [11]: постійний потік газу-носія – 1,5 мл/хв; інжектор – автоінжектор 7683, Split 20:1; температура випаровувача – T = 250 °C; технологічні режими нагрівання: $T_{поч}$ = 100 °C, утримання – 2 хв, швидкість нагрівання – 15 С/хв, $T_{кін}$ = 280 °C; проба – 1,0 мкл.

Експериментальні результати випробувнь наведено на рис. 2. Спочатку проводили хроматографування проб малеїнового ангідриду, знаходячи розташування сигналів на шкалі часу утримання. Надалі аналізували параметри сигналів. Водночас експериментально отримали сигнал за час t = 2,277 хв (рис. 2, 3). У результаті знаходили значення характеристичних сигналів. Експериментально встановлено 10 найбільших піків при m/z = 25,6; 26,4; 28,3; 41,3; 44,6; 52,3; 53,1; 54,9; 55,3; 98,1.

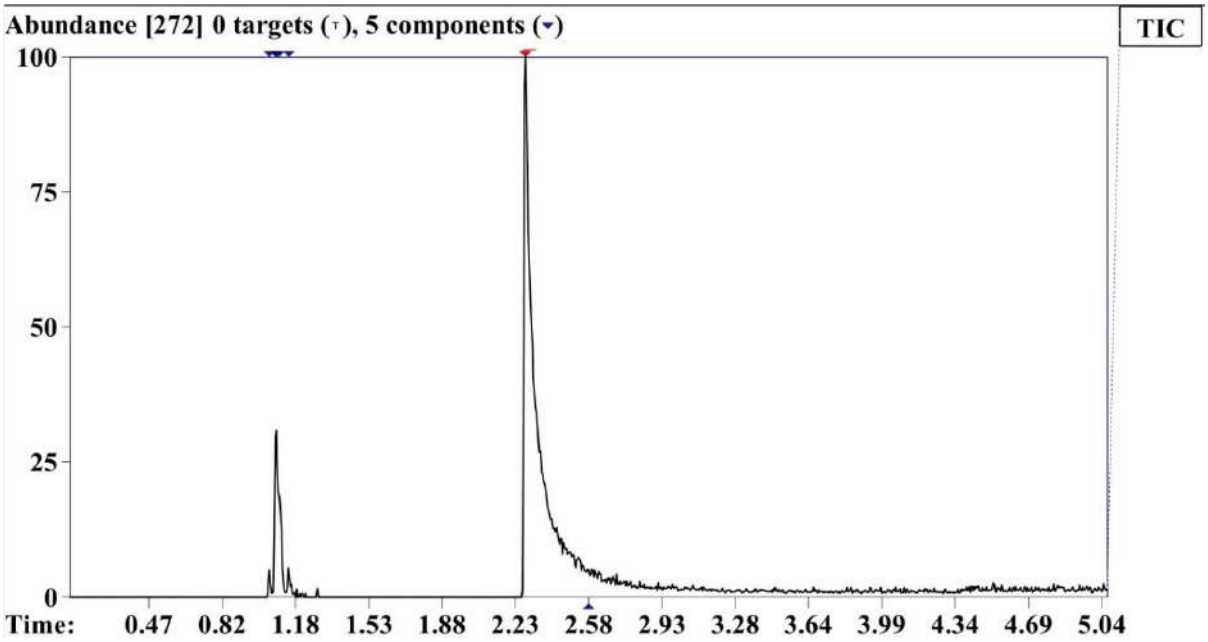


Рисунок 2, а – Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора

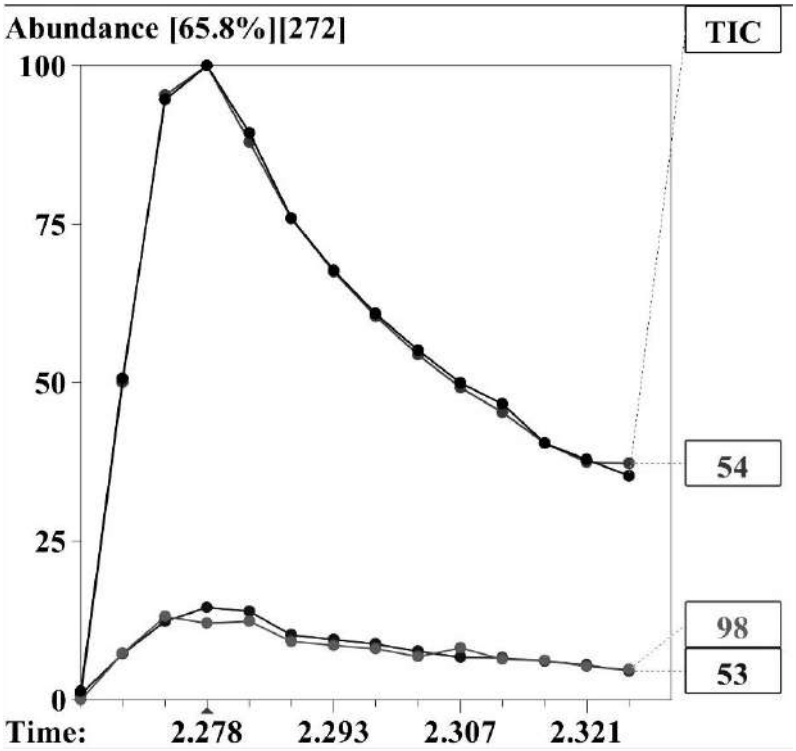
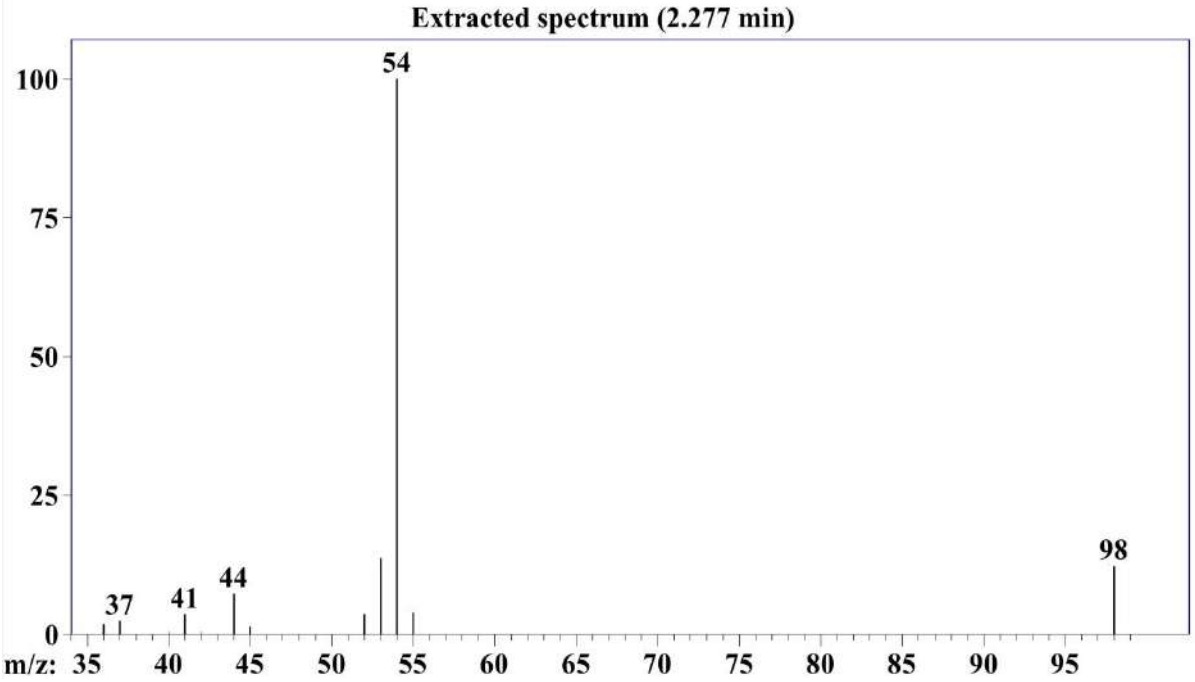


Рисунок 2, б – Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора (у часовому проміжку t = 2,20…2,34 с)

Отримані експериментальні результати порівнювали із бібліотечними табличними даними. У результаті отримали формулу хімічної структури і величину молекулярної маси синтезованого модифікатора. Підтверджено, що формула модифікатора має наступний вигляд: $C_4H_2O_3$. Молярна маса малеїнового ангідриду – 98,057 г/моль.

Зазначимо, що дані дослідження є суттєвими для оцінювання сумісності модифікатора із компонентами епоксидної матриці. Показано, що модифікатор містить, окрім бензольного кільця, активні гідроксильні та оксидні центри. Це, на нашу думку, дозволить активувати процеси хімічної взаємодії молекул добавки й активними групами епоксидного олігомера, що дозволить поліпшити адгезійні та когезійні властивості полімерного компаунду.

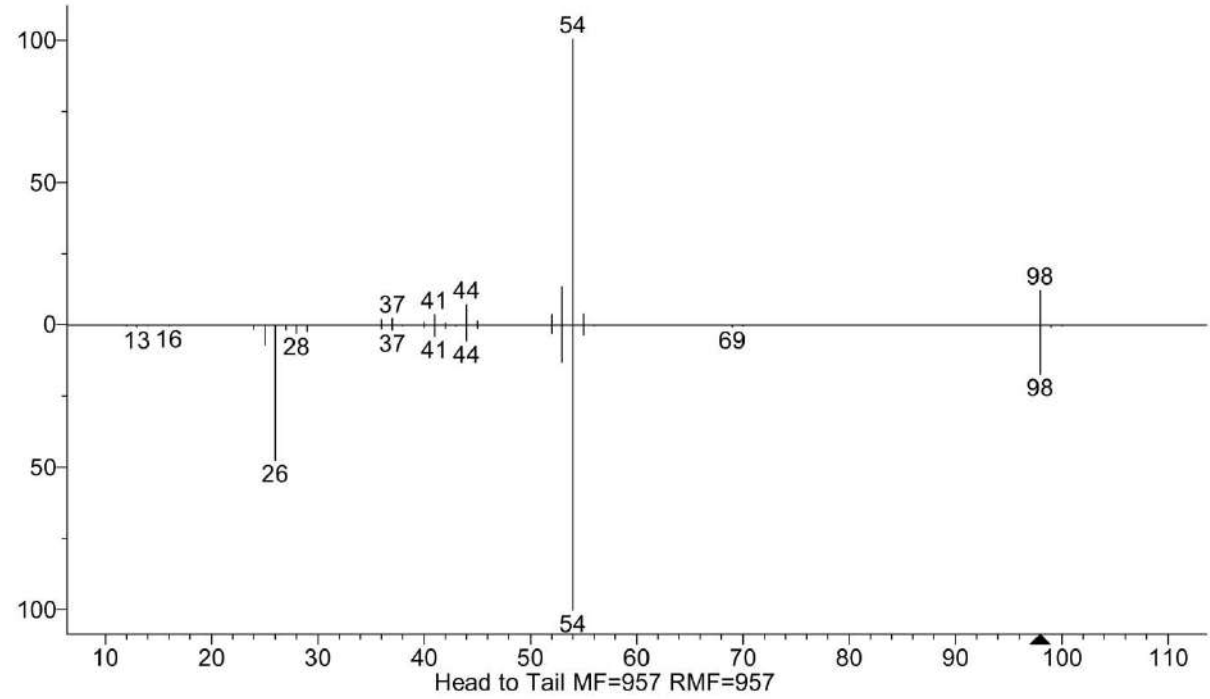
Значення характ. сигн., mAU



m/z

а)

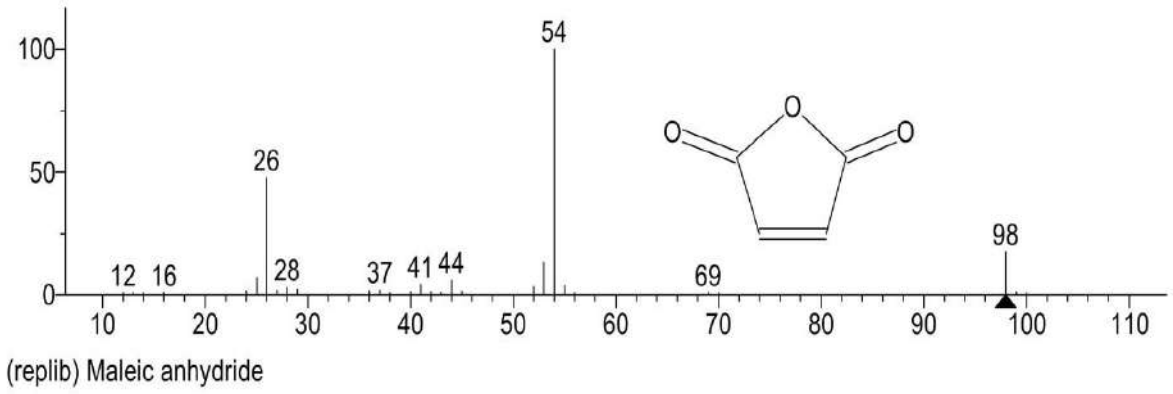
Значення характ. сигн., mAU



m/z

б)

Значення характ. сигн., mAU



m/z

в)

Рисунок 3 – Залежність значення характеристичних сигналів від m/z при часі утримання сигналу RT = 2.277 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

Після аналізу структури і хімічних властивостей синтезованого нами модифікатора досліджували вплив вмісту малеїнового ангідриду на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидної матриці. Попередньо експериментально встановлено (рис. 4), що адгезійна міцність немодифікованої епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24{,}8$ МПа. Доведено, що формування компаунду у вигляді епоксидного олігомера і модифікатора призводить до створення КМ з поліпшеними адгезійними властивостями. Зокрема, встановлено (рис. 4), що оптимальним з усього спектра досліджуваних матеріалів є введення у епоксидний олігомер (на 100 мас.ч.) модифікатора МА за вмісту $q = 0{,}25$ мас.ч. Такий композит характеризується наступними показниками адгезійної міцності – $\sigma_a = 31{,}1$ МПа, що у 1,3 рази перевищує аналогічні показники, характерні для вихідної епоксидної матриці. Надалі збільшення вмісту добавки призводить до монотонного погіршення адгезійних властивостей матриці. Зокрема, за вмісту модифікатора у кількості $q = 0{,}50$ мас.ч. формується матеріал із значеннями адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 28{,}4$ МПа, а найменші показники міцності адгезійних з'єднань ($\sigma_a = 25{,}0$ МПа) спостерігали для КМ, який містить модифікатор у кількості $q = 2{,}00$ мас.ч. Такі значення адгезійної міцності аналогічні з показниками, характерними для вихідної матриці, тому подальше введення МА за підвищеного вмісту не є доцільним.

Покращення адгезійних властивостей модифікованих КМ можна пояснити наступним. Уведення модифікатора за оптимального вмісту ($q = 0{,}25$ мас.ч.) забезпечує інтенсивну взаємодію добавки як з макромолекулами епоксидного олігомера, так і з активними центрами на поверхні металевої основи (у нашому випадку – сталь марки Ст 3). Це також збільшує ступінь зшивання матриці на межі поділу фаз «металева основа – адгезив», з одного боку, та безпосередньо у самому матеріалі матриці, з іншого боку. У цьому випадку суттєво збільшуються показники адгезійної міцності матеріалу.

Навпаки, збільшення вмісту модифікатора (понад $q = 0{,}30$ мас.ч.) зумовлює погіршення адгезійних властивостей КМ. На нашу думку, це насамперед зумовлено надлишком добавки у матриці. Це передбачає збільшення золь-фракції у матеріалі що, безперечно, призводить до погіршення взаємодії на межі поділу фаз.

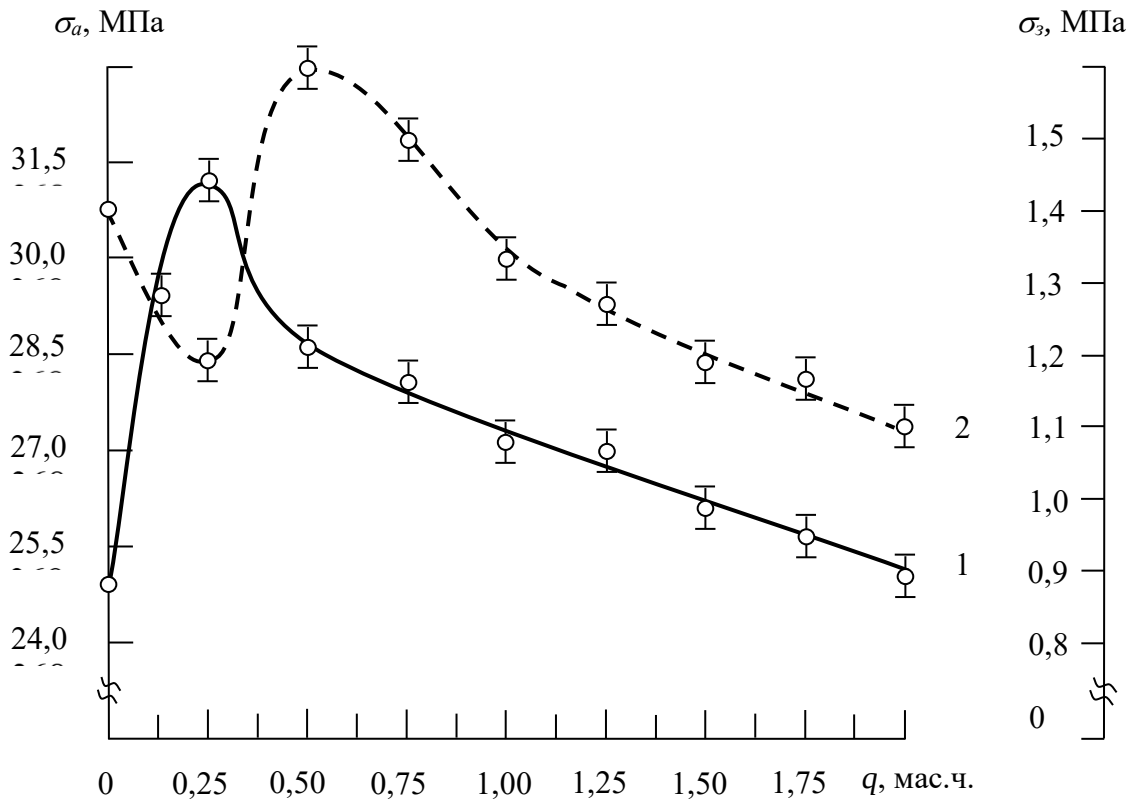


Рисунок 4 – Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від умісту модифікатора малеїнового ангідриду: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження ($\sigma_з$). Матеріал основи – сталь марки Ст 3

Підтвердженням наведеного вище є результати дослідження залишкових напружень КМ з різним умістом модифікатора. Показано (рис. 4), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять $\sigma_з$ = 1,4 МПа. Уведення добавки у кількості q = 0,25 мас.ч. сприяє зменшенню показників цієї властивості до $\sigma_з$ = 1,2 МПа, що у 1,2 рази є меншим порівняно з аналогічними показниками для вихідної матриці. Цікавим є те, що введення МА за вмісту q = 0,50 мас.ч. призводить до збільшення залишкових напружень до $\sigma_з$ = 1,6 МПа. Це перевищує показники, характерні для вихідної матриці. Надалі збільшення вмісту добавки сприяє монотонному зменшенню напружень до $\sigma_з$ = 1,1 МПа (за вмісту модифікатора у кількості q = 2,00 мас.ч.).

Отримані результати добре узгоджуються з аналогічними концентраційними залежностями адгезійної міцності при відриві, адже найменшими залишковими напруженнями ($\sigma_з$ = 1,2 МПа) характеризується композит з найбільшою адгезійною міцністю (σ_a = 31,1 МПа), який містить модифікатор – малеїновий ангідрид у кількості q = 0,25 мас.ч. Крім того, зазначимо, що максимальними залишковими напруженнями ($\sigma_з$ = 1,6 МПа) з усього спектра досліджуваних матеріалів характеризується КМ із вмістом МА у кількості q = 0,50 мас.ч., який також відрізняється достатньо високими показниками адгезійної міцності (σ_a = 28,4 МПа). Це зумовлено надлишком модифікатора у полімерній системі, що зумовлює хоч і підвищення показників адгезійних властивостей, однак залишкові напруження водночас суттєво зростають.

Як було показано вище, окрім адгезійних властивостей, важливим при експлуатації захисних покриттів є показники їх когезійних характеристик. Тому наступним етапом випробувань було дослідження механічних властивостей модифікованої малеїновим ангідридом епоксидної матриці.

Експериментально встановлено (рис. 5), що модуль пружності для епоксидної матриці становить E = 2,8 ГПа. Водночас уведення модифікатора призводить до

монотонного зниження модуля пружності КМ незалежно від умісту добавки. У такому випадку формуються матеріали, які характеризуються наступними показниками модуля пружності при згинанні 2,3…2,5 ГПа, що в середньому у 1,2 рази й меншим порівняно з аналогічними даними, характерними для вихідної матриці. Отже, можна констатувати про погіршення пружних властивостей матеріалів, що передбачає покращення їх пластичних характеристик.

Водночас треба виокремити результати дослідження руйнівних напружень при згинанні модифікованих КМ. Експериментально встановлено (рис. 5), що руйнівні напруження для вихідної епоксидної матриці становлять $\sigma_{зг} = 48{,}0$ МПа. Однак, уведення добавки за незначного вмісту ($q = 0{,}25$ мас.ч.) забезпечує скачкоподібне збільшення (у 2,4 рази) показників руйнівних напружень розробленого композиту. У такому випадку руйнівні напруження зростають від $\sigma_{зг} = 48{,}0$ МПа до $\sigma_{зг} = 117{,}3$ МПа. Надалі збільшення вмісту добавки призводить до монотонного погіршення досліджуваної властивості матеріалів. Водночас, за вмісту МА у кількості $q = 0{,}50$ мас.ч. формується матеріал із руйнівними напруженнями – $\sigma_{зг} = 108{,}5$ МПа, а за вмісту добавки $q = 2{,}00$ мас.ч. – $\sigma_{зг} = 85{,}7$ МПа.

Можна стверджувати про високу міцність, а, отже, і пластичність модифікованих матеріалів, які працюють в умовах згинаючих навантажень. Такі результати пояснюють поліпшенням когезійної міцності матеріалів, з одного боку, а також зменшенням їх жорсткості, про що свідчать показники модуля пружності при згинанні, з іншого боку. Крім того, методом ІЧ-спектроскопії доведено, що покращення властивостей, модифікованої матриці, порівняно з вихідною, зумовлено наявністю у добавці С-С зв'язків, а також карбонільних (С=О) та карбоксильних (С-Н) груп, які активно взаємодіють під час полімеризації з гідроксильними, епоксидними, карбонільними і карбоксильними групами епоксидного олігомера. Це дозволяє суттєво підвищити показники механічних характеристик епоксидної матриці за наявності незначного вмісту синтезованого модифікатора.

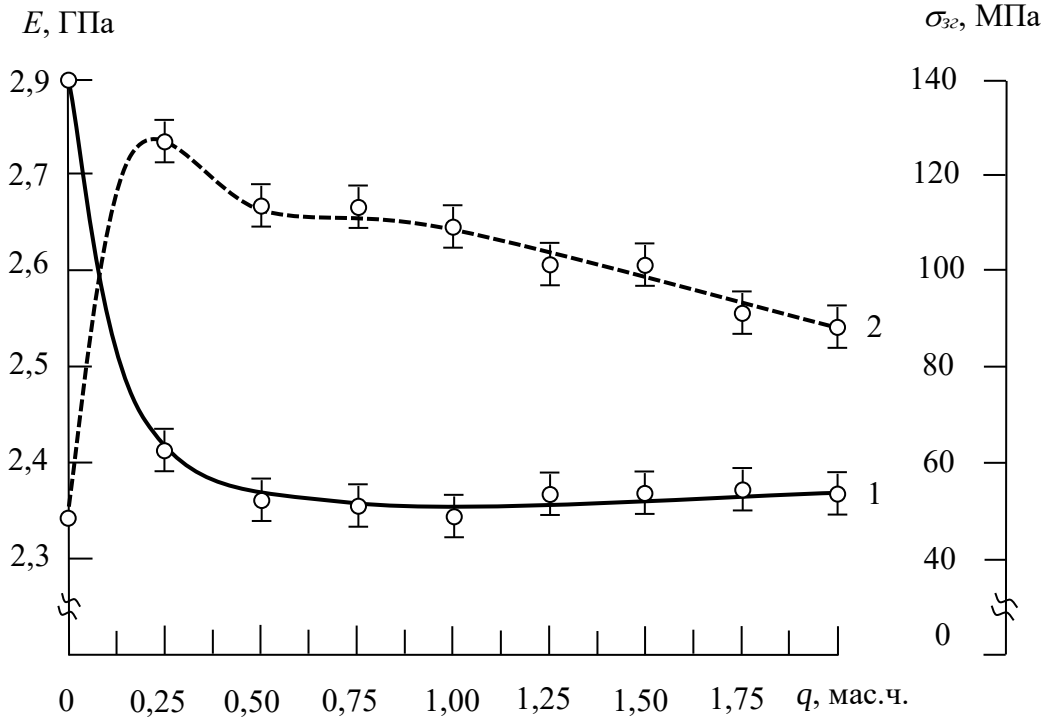


Рисунок 5 – Залежність фізико-механічних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду: 1) модуль пружності при згинанні (Е); 2) руйнівні напруження при згинанні ($\sigma_{зг}$)

Додатково нами проведено дослідження поведінки розроблених матеріалів при ударних навантаженнях. Експериментально встановлено (рис. 6), що показники ударної в»язкості вихідної епоксидної матриці становлять $W = 7{,}4$ кДж/м^2. Уведення у епоксидний зв'язувач модифікатора малеїнового ангідриду за гомеопатичного вмісту ($q = 0{,}25$ мас.ч.) забезпечує стосовно вихідної матриці збільшення показників ударної в'язкості у 1,9 рази (від $W = 7{,}4$ кДж/м^2 до $W = 13{,}7$ кДж/м^2). Надалі збільшення вмісту добавки призводить до погіршення опору КМ до впливу ударних навантажень. Показано (рис. 3.5), що за вмісту МА у кількості $q = 0{,}50$ мас.ч. формується КМ, ударна в'язкість якого становить $W = 10{,}1$ кДж/м^2, а композит, наповнений ангідридом за вмісту $q = 2{,}00$ мас.ч. характеризується найменшими значеннями ударної в'язкості – $W = 7{,}5$ кДж/м^2 серед вибраного діапазону досліджуваних матеріалів.

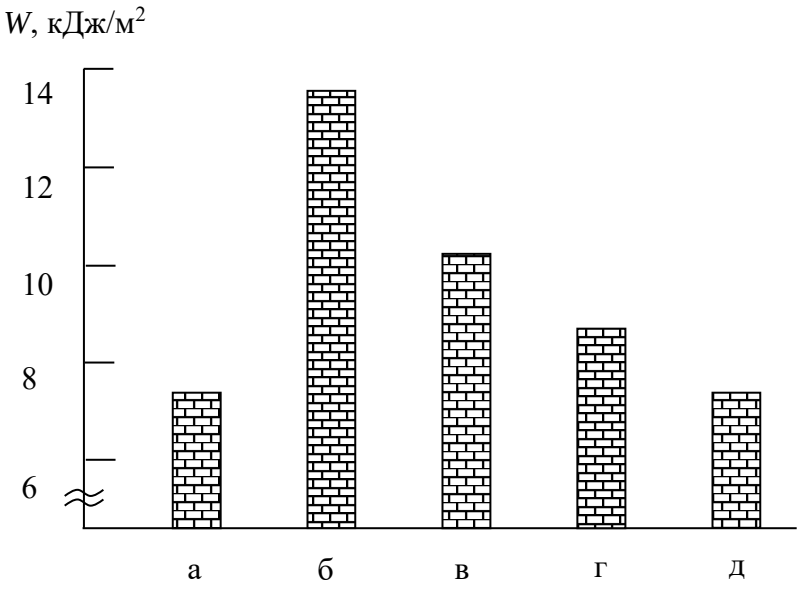


Рисунок 6 – Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) модифікатора малеїнового ангідриду у компаунді: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) q = 0,25 мас.ч.; в) q = 0,50 мас.ч.; г) q = 1,00 мас.ч.; д) q = 2,00 мас.ч.

Аналіз у комплексі проведених досліджень адгезійних та фізико-механічних властивостей розроблених КМ дозволяє констатувати наступне. Модифікатор малеїновий ангідрид доцільно застосовувати при формуванні полімерної матриці з поліпшеними властивостями, позаяк він містить у структурі активні до фізико-хімічної взаємодії з епоксидним олігомером С-С зв»язки, а також карбонільні (С=О) та карбоксильні (С-Н) групи. При зшиванні компаунду останні взаємодіють з макромолекулами епоксидного зв'язувача, що забезпечує підвищення гель-фракції у матриці, а, отже, і поліпшення її властивостей.

Висновки. У роботі встановлено оптимальний уміст модифікатора малеїнового ангідриду для формування модифікованої епоксидної матриці з покращеними адгезійними і механічними властивостями.

Доведено, що при формуванні композитів з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями необхідно формувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор малеїновий ангідрид ($q = 0{,}25$ мас.ч.).

Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників властивостей композитів:

- адгезійної міцності при відриві у 1,3 рази (від $\sigma_a = 24{,}8$ МПа до $\sigma_a = 31{,}1$ МПа);
- руйнівних напружень при згинанні у 2,4 рази (від $\sigma_{зг} = 48{,}0$ МПа до $\sigma_{зг} = 117{,}3$ МПа);

– ударної в'язкості у 1,9 рази (від $W = 7{,}4$ кДж/м^2 до $W = 13{,}7$ кДж/м^2).

Зазначимо, що модуль пружності і залишкові напруження такого матеріалу зменшуються порівняно з вихідною епоксидною матрицею у 1,2 рази (від $E = 2{,}8$ ГПа до $E = 2{,}4$ ГПа та від $\sigma_з = 1{,}4$ МПа до $\sigma_з = 1{,}2$ МПа відповідно). Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні одно- чи багатошарових захисних покриттів різного функціонального призначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Саакиян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И. А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. Москва : Надра, 1988. 211 с.

2. Родюшкин В. М. Исследования технического состояния материалов и конструкций методами акустического зондирования : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 01.02.06. Нижний Новгород, 2008. 39 с.

3. Родькина А. В. Защита корпусных конструкций судов и плавучих технических сооружений от локальных коррозионно-механических разрушений: дис. к-та техн. наук: 05.08.03. Нижний Новгород. 2019. 177 с.

4. Огнева В. В., Бурмистров Е. Г. Анализ факторов, определяющих скорость изнашивания корпусов судов внутреннего и смешанного (река-море) плавания. *Конгресс Международного форума «Великие реки»*, 2014, С. 317–321.

5. Komsta H., Vitenko T., Buketov A., Syzonenko O., Bezbakh O., Torpakov A., Kruglyj D., Appazov E., Popovych P., Rybicka I. Study of thermal stability and energy of activation of epoxy composites with particles of synthesised powder mixture for increasing reliability of vehicles. *Scientific Journal of Silesian University of Technology. Series Transport.* 2021. 110, 73–86. ISSN: 0209-3324. DOI: https://doi.org/10.20858/sjsutst.2021.110.6.

6. Buketov A., Yakushchenko S., Abdellah Menou, Bezbakh O., Vrublevskyi R., Kalba Y., Cherniavska T., Zhytnyk D., Danylyuk O. Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport. *Mechanical Engineering in Transport.* 2021. № 2, B89–B96. URL : https://doi.org/10.26552/com.C.2021.2.B89-B96.

7. Brailo M. V., Buketov A. V., Yakushchenko S. V., Sapronov O. O., Dmytriiev D. O., Buketova N. M. Development of Epoxy-polyester Nanocomposite Materials with Improved Physical and Mechanical Properties for Increasing Transport Vehicle Reliability. *Journal of nano- and electronic physics.* 2021. Vol. 13, № 1, 01003-1–01003-5. DOI: https://doi.org/10.21272/jnep.13(1).01003

8. Buckton A., Smetankin S., Yakushchenko S., Yurenin K., Sotsenko V., Brailo M., Kulinich V., Sapronov O., Kulinich A., Vrublevskyi R. & Bezbakh O. Physical-mechanical properties of epoxy composites filled with carbon black nano-dispersed powder for protection of transport vehicles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal.* 2021. Vol. 12, no 2, 1–12. DOI:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2021037544.

9. Buketov A. V., Sizonenko O. M., Kruglyj D. G., Cherniavska T. V., Appazov E. S., Klevtsov K. M., Lypian Ye. V. Influence of synthesized iron-carbides mixture on properties of epoxy coatings for transport. *Journal of Engineering and Applied Science*. 2020. Vol. 67, Issue 7, 1633–1648. URL : https://www.jeasonline.org/paper/1157/preview.

10. URL : https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D1%97%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B3%D1%96%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%B4

11. Букетов А. В., Сметанкін С. О., Чернявська Т. В., Браїло М. В., Сапронов О. О., Соценко В. В., Юренін К. Ю., Кулініч В. Г., Якущенко С. В., Яцюк В. М. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів : монографія. Херсон : ХДМА, 2021. 126 с.

REFERENCES

1. Saakiyan L. S., Efremov A. P., Soboleva I. A. (1988). *Povihshenie korrozionnoyj stoyjkosti neftegazopromihslovogo oborudovaniya*. Moskva : Nadra. 211.

2. Rodyushkin V. M. (2008). Issledovaniya tekhnicheskogo sostoyaniya materialov i konstrukciyj metodami akusticheskogo zondirovaniya. *Extended abstract of Doctor's thesis.* Nizhniyj Novgorod. 39.

3. Rodjkina A. V. (2019). Zathita korpusnihkh konstrukciyj sudov i plavuchikh tekhnicheskikh sooruzheniyj ot lokaljnihkh korrozionno-mekhanicheskikh razrusheniyj. *Doctor's thesis*. Nizhniyj Novgorod.

4. Ogneva V. V., Burmistrov E. G. (2014). Analiz faktorov, opredelyayuthikh skorostj iznashivaniya korpusov sudov vnutrennego i smeshannogo (reka-more) plavaniya. *Kongress Mezhdunarodnogo foruma «Velikie reki»*, 317–321.

5. Komsta H., Vitenko T., Buketov A., Syzonenko O., Bezbakh O., Torpakov A., Kruglyj D., Appazov E., Popovych P., Rybicka I. (2021). Study of thermal stability and energy of activation of epoxy composites with particles of synthesised powder mixture for increasing reliability of vehicles. *Scientific Journal of Silesian University of Technology. Series Transport,* 110, 73–86.

6. Buketov A., Yakushchenko S., Abdellah Menou, Bezbakh O., Vrublevskyi R., Kalba Y., Cherniavska T., Zhytnyk D., Danylyuk O. (2021). Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport. *Mechanical Engineering in Transport.* №2, B89–B96. Retrived from https://doi.org/10.26552/com.C.2021.2.B89-B96.

7. Brailo M. V., Buketov A. V., Yakushchenko S. V., Sapronov O. O., Dmytriiev D. O., Buketova N. M. (2021). Development of Epoxy-polyester Nanocomposite Materials with Improved Physical and Mechanical Properties for Increasing Transport Vehicle Reliability. *Journal of nano- and electronic physics*, *Vol. 13, 1*, 01003-1–01003-5.

8. Buckton A., Smetankin S., Yakushchenko S., Yurenin K., Sotsenko V., Brailo M., Kulinich V., Sapronov O., Kulinich A., Vrublevskyi R. & Bezbakh O. (2021). Physical-mechanical properties of epoxy composites filled with carbon black nano-dispersed powder for protection of transport vehicles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal, Vol. 12, no. 2,* 1–12.

9. Buketov A. V., Sizonenko O. M., Kruglyj D. G., Cherniavska T. V., Appazov E. S., Klevtsov K. M., Lypian Ye. V. (2020). Influence of synthesized iron-carbides mixture on properties of epoxy coatings for transport. *Journal of Engineering and Applied Science, Vol. 67, Issue 7,* 1633–1648. Retrived from https://www.jeasonline.org/paper/1157/preview.

10. Retrived from https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D1%97%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B3%D1%96%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%B4

11. Buketov A. V., Smetankin S. O., Chernyavsjka T. V., Braïlo M. V., Sapronov O. O., Socenko V. V., Yurenin K. Yu., Kulinich V. G., Yakuthenko S. V., Yacyuk V. M. (2021). *Metod pidvithennya resursu roboti ustatkuvannya richkovogo ta morsjkogo transportu za rakhunok vikoristannya modifikovanikh zakhisnikh antikoroziyjnikh pokrittiv* : monografiya. Kherson : KhDMA.

Житник Д. В., Гусев В. Н., Букетов А. В., Кулинич В. Г., Яцюк В. Н. ВЛИЯНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА НА АДГЕЗИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

Показана перспективность использования эпоксидных материалов, которые отличаются улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако улучшения указанных выше свойств в комплексе обеспечивают введением химически активных к эпоксидному олигомеру модификаторов, пластификаторов, наполнителей. Это обеспечивает улучшение межфазного взаимодействия, что, в свою очередь, улучшает свойства полимерных композитов.

В качестве основного компонента для связующего при формировании эпоксидных материалов выбран эпоксидный диановый олиґомер марки ЭД-20. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин. В виде модификатора для улучшения свойств эпоксидных композитов использован малеиновый ангидрид. Модификатор вводили в связующее при содержании от 0,10 до 2,00 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Молекулярная формула модификатора: $C_4H_2O_3$. Молярная масса - 98,057 г / моль. Внешний вид – белое вещество. Плотность - ρ = 1,314 г / см (при температуре 60 ° С) и ρ = 1,480 г / см (при 20 ° С).

Установлено оптимальное содержание модификатора малеинового ангидрида для формирования модифицированной эпоксидной матрицы с улучшенными адгезионными и механическими свойствами. Доказано, что при формировании композитов с улучшенными адгезионными и физико-механическими свойствами необходимо формировать композицию следующего состава: эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (q = 100 масс.ч.), отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА (q = 10 масс.ч.), модификатор малеиновый ангидрид (q = 0,25 масс.ч.).

Формирование такого материала обеспечивает по сравнению с исходной эпоксидной матрицей повышение следующих показателей свойств композитов: адгезионной прочности при отрыве в 1,3 раз (от 24,8 МПа до 31,1 МПа); разрушающих напряжений при изгибе в 2,4 раза (от 48,0 МПа до 117,3 МПа); ударной вязкости в 1,9 раз (от 7,4 кДж / м^2 до 13,7 кДж / м^2).

Отметим, что модуль упругости и остаточные напряжения такого материала уменьшаются по сравнению с исходной эпоксидной матрицей в 1,2 раз (от 2,8 ГПа до 2,4 ГПа и от 1,4 МПа до 1,2 МПа соответственно). Полученный композит целесообразно использовать в виде матрицы при формировании одно- или многослойных защитных покрытий различного функционального назначения.

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

Zhytnyk D. V., Husyev V. N., Buketov A. V., Kulinich V. G., Yatsyuk V. N. INFLUENCE OF MALEIC ANHYDRIDE ON ADHESIVE AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY MATRIX FOR PROTECTION OF VEHICLE PARTS

The sustainability of application of epoxy materials, distinguished by improved performance characteristics, has been shown. However, the improvement of the above properties in the complex is provided by the introduction of modifiers, plasticizers, fillers that are reactive to the epoxy oligomer. This ensures an improved interfacial interaction, which, in turn, advances the properties of polymer composites.

As the main component for the binder in the formation of epoxy materials, we have chosen an epoxy diane oliomer of the ED-20 brand. Polyethylene polyamine hardener has been used for epoxy compositions crosslinking. Maleic anhydride has been used as a modifier to improve the properties of epoxy composites. The modifier was introduced into the binder at a content of from 0.10 to 2.00 mass.% per 100 mass.% epoxy oligomer ED-20. Molecular formula of the modifier: $C_4H_2O_3$. The molar mass is 98.057 g/mol. Appearance - white matter. Density - ρ = 1.314 g/cm (at 60 °C) and ρ = 1.480 g/cm (at 20 °C).

The optimal content of maleic anhydride modifier for the formation of a modified epoxy matrix with improved adhesive and mechanical properties has been established. It has been proved that when forming composites with improved adhesive, physical and mechanical properties, it is necessary to form a composition of the following formulation: epoxy oligomer ED-20 (q = 100 mass. %), polyethylene polyamine PEPA hardener (q = 10 mass.%), modifier maleic anhydride (q = 0.25 mass.% by weight).

The formation of that kind of material provides, in comparison with the original epoxy matrix, an increase in the following indicators of composites properties: adhesion strength at separation by 1.3 times (from 24.8 MPa to 31.1 MPa); breaking stresses in bending 2.4 times (from 48.0 MPa to 117.3 MPa); impact strength 1.9 times (from 7.4 kJ / m2 to 13.7 kJ/m^2).

Note that the modulus of elasticity and residual stresses of that kind of material decrease in comparison with the original epoxy matrix by a factor of 1.2 (from 2.8 GPa to 2.4 GPa and from 1.4 MPa to 1.2 MPa, respectively). It is advisable to use the obtained composite in the form of a matrix in the formation of single or multilayer protective coatings for various functional purposes.

Keywords: *matrix, epoxy composite, modifier, adhesive properties, cohesive strength, residual stresses.*

© Житник Д. В., Гусеєв В. М., Букетов А. В., Кулініч В. Г., Яцюк В. М.

Статтю прийнято
до редакції 07.06.21