

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВМІСТУ МОДИФІКАТОРА 2-БЕНЗОФУРАН-1,3-ДІОН НА АДГЕЗІЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Сапронов О. О., д.т.н., доцент кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: oo.sapronov@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1115-6556;

Соценко В. В., аспірант, асистент кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: sotsenko.vv@gmail.com, ORCID:0000-0003-4384-9373;

Сапронова А. В., аспірантка кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії, e-mail: sapronova.ane4ka@gmail.com, ORCID:0000-0002-4327-4293;

Воробйов П. О., викладач I кваліфікаційної категорії судномеханічного відділення, Морського фахового коледжу Херсонської державної морської академії, e-mail: Vorobyov020291@gmail.com, ORCID:0000-0003-4120-2023;

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

У роботі наведено технологічні аспекти модифікації епоксидного олігомера DER-331, що забезпечує високі показники надійності та довговічності розроблених полімерів. Досліджено зміну структури адгезійних і фізико-механічних властивостей композитного матеріалу залежно від вмісту модифікатора фталевого ангідриду (2-бензофуран-1,3-діон). Модифікатор вводили в епоксидний олігомер DER-331 за вмісту – $q = 0,10 \dots 3,00$ мас.ч. Для зшивання епоксидної композиції використовували твердник холодного тверднення триетилентетрамін ТЕТА, температура полімеризації становила $T = 393 \pm 2$ К. За результатами експериментальних досліджень встановлено оптимальний уміст модифікатора 2-бензофуран-1,3-діону в епоксидній матриці з полішеними адгезійними властивостями, який складає $q = 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера DER-331. Водночас адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 40,0$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_z = 1,1$ МПа. Підвищення адгезійних характеристик пов'язано із активацією сегментів макромолекул епоксидного олігомера до взаємодії з C=O групами модифікатора, що на початковому етапі під час фізико-хімічного зшивання забезпечує впорядкованість структури полімеру. Досліджено вплив вмісту модифікатора на значення руйнівних напружень при згинанні (σ_{z2}), модуля пружності при згинанні (E) та ударної в'язкості (W). Показано, що значення руйнівних напружень суттєво залежать від вмісту модифікатора в епоксидному зв'язувачі. Введення незначного вмісту модифікатора до $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч. у епоксидний зв'язувач забезпечує формування полімерних матеріалів з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{z2} = 92,8$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,35$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 17,5$ кДж/м². Підвищення показників механічної міцності пов'язано із частковою пластифікувальною дією модифікатора, що забезпечує підвищену рухливість і деформацію макроланцюгів епоксидного олігомера і дозволяє рівномірно розподіляти ударне навантаження по об'єму полімеру.

Ключові слова: епоксидна матриця, модифікатор, твердник, адгезія, фізико-механічні властивості, модуль пружності, ударна в'язкість.

DOI: 10.33815/2313-4763.2021.1.24.118-128

Постановка проблеми. Щороку зростає потреба у розробці нових матеріалів, що характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками, високими показниками надійності та довговічності. Така тенденція зумовлена досить стрімким розвитком технічного прогресу багатьох галузей промисловості, умов експлуатації технологічного устаткування, режимів його роботи. Для забезпечення вищенаведеного перспективним є використання епоксидних зв'язувачів при формуванні нових полімерних матеріалів з комплексом полішених властивостей [11]. Епоксидна смола є найбільш поширеною як на території України, так і за її межами, та характеризується широким комплексом фізико-механічних, теплофізичних, адгезійних властивостей. Однак постійне

зростання вимоги, які висувають до вже наявних полімерних матеріалів та покриттів на їх основі, спонукають до вдосконалення та підвищення їх експлуатаційних характеристик [1].

Аналіз останніх публікацій та досліджень. Епоксидна смола та її похідні завдяки своїм властивостям, забезпечують різноманітні напрями застосування. Але структура композитів на основі епоксидних зв'язувачів є неоднорідною, тому, незважаючи на певні переваги, не завжди вдається забезпечити високі показники надійності при експлуатації устаткування в умовах впливу навантажень, агресивних середовищ, впливу температури [15]. Саме тому одним з важливих завдань при розробці композитів на основі епоксидних зв'язувачів є застосування модифікаторів та наповнювачів різної фізико-хімічної природи. Введення таких компонентів забезпечує перебіг фізико-хімічних процесів з утворенням надмолекулярних структур при зшиванні композитного матеріалу, що також дозволяє поліпшити експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів [2]. Водночас оптимальне співвідношення всіх компонентів полімерної системи дозволяє формувати матеріали з прогнозованими властивостями. Враховуючи вищевказане, актуальним є дослідження впливу нового модифікатора на адгезійні та фізико-механічні властивості композитного матеріалу.

Мета роботи – дослідити вплив модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на структуру і властивості епоксидних композитів.

Матеріали та методика дослідження. Для формування полімерних матеріалів використовували епоксидний зв'язувач DER-331. Для зшивання епоксидного зв'язувача використано твердник холодного тверднення триетилентетрамін ТЕТА (ТУ 6 – 02 – 1099 - 83), вміст якого становив $-q = 10$ мас.ч. (указано на 100 мас.ч. епоксидної смоли DER-331). Структурну формулу компонентів наведено на рис. 1 та 2 відповідно [4].

Для поліпшення структури і властивостей композитів використовували модифікатор 2-бензофуран-1,3-діон – фталевий ангідрид (далі за текстом ФА), який вводили у зв'язувач за вмісту від $q = 0,10 \dots 3,00$ мас.ч. (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомера DER-331). Молекулярна формула цього модифікатора – $C_8H_4O_3$. Структурну формулу модифікатора наведено на рис.3.

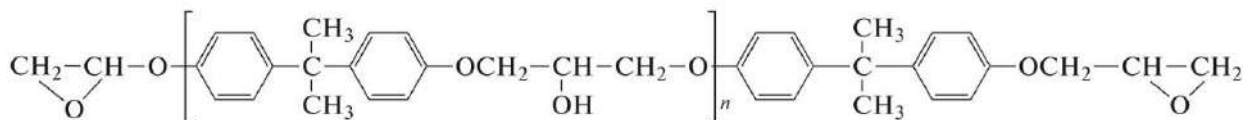


Рисунок 1 – Загальна структурна формула епоксидного олігомера DER-331

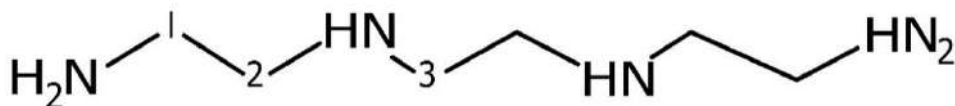


Рисунок 2 – Фрагмент структурної формули ТЕТА

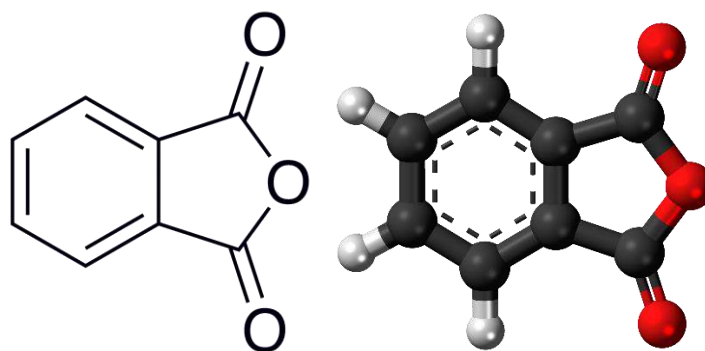


Рисунок 3 – Структурна формула модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон ($C_8H_4O_3$)

Формування модифікованої епоксидної матриці виконували у послідовності, описаній у працях [7, 16].

У роботі досліджували: адгезійну міцність; руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні; ударну в'язкість; структуру композитів, аналізуючи характер їх руйнування, за методиками, описаними у працях [7, 9, 12, 14, 16].

Результати дослідження та їх обговорення. Для визначення впливу вмісту модифікатора ФА в епоксидному олігомері DER-331 проведено комплексні дослідження. Треба зазначити, що значення адгезійних та фізико-механічних властивостей [6] вихідної (не модифікованої) епоксидної матриці становили: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 36,9$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 80,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 2,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 13,5$ кДж/м², залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,40$ МПа.

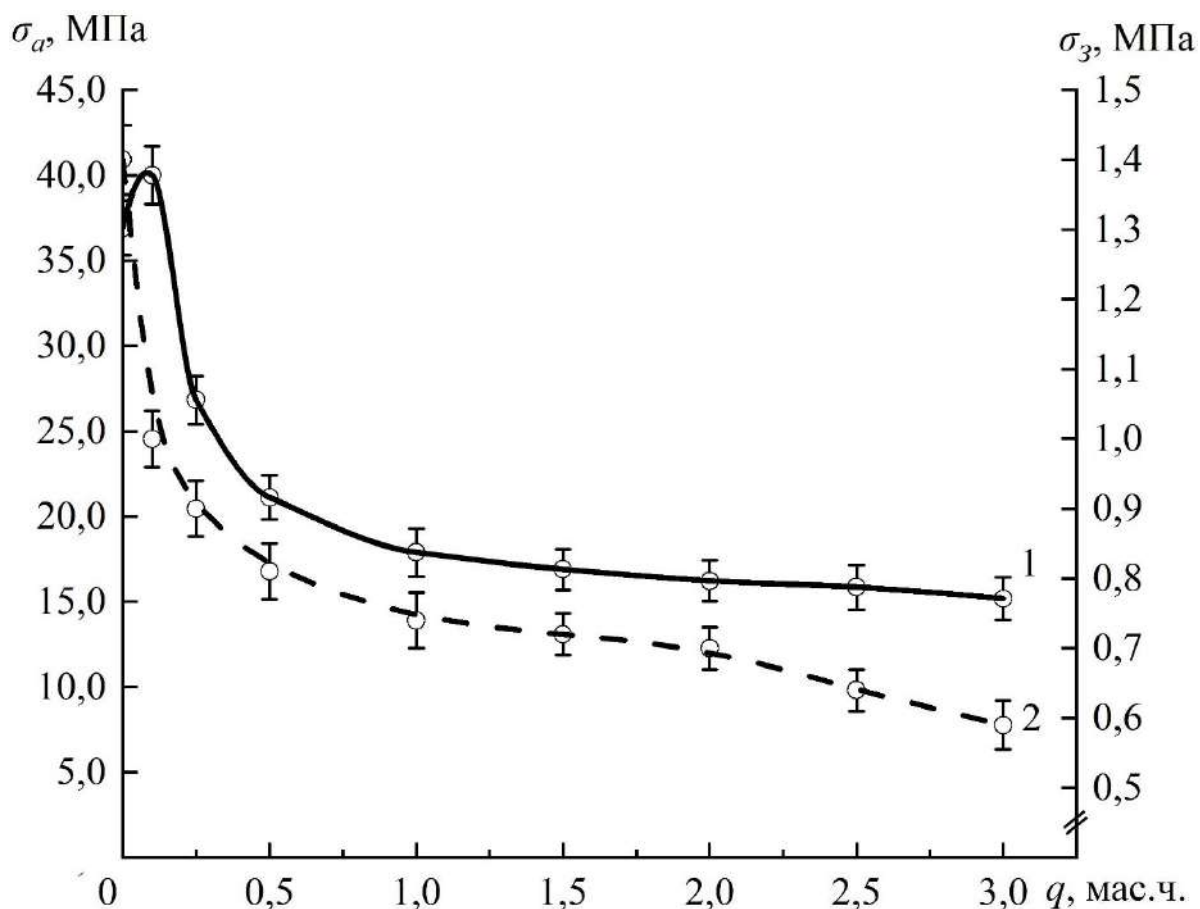


Рисунок 4 – Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) та залишкових напружень (σ_3) від вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон:
1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3)

Установлено, що при введенні модифікатора у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,10$ мас.ч., спостерігали максимальне значення адгезійної міцності, що становить – $\sigma_a = 40,0$ МПа (рис. 4, крива 1). Уважали, що за такого вмісту активуються до взаємодії сегменти макромолекул епоксидного олігомера з активними до взаємодії С=О групами модифікатора, що на початковому етапі під час фізико-хімічного зшивання забезпечує впорядкованість структури [14]. При збільшенні вмісту модифікатора з $q = 0,25$ мас.ч. до $q = 3,00$ мас.ч. спостерігали монотонне зниження адгезійної міцності до $\sigma_a = 15,18 \dots 27,5$ МПа. Уважали, що зниження показників адгезійної міцності при відриві, можна пояснити дефектною структурою полімеру, яка сформувалася за недостатньої взаємодії епоксидних груп [9] через перенасичення вмісту модифікатора в епоксидній системі «матриця-модифікатор».

Одним з важливих показників при розробці захисного покриття є значення залишкових напружень як основної характеристики довговічності матеріалу. Показано, що введення модифікатора за вмісту $q = 0,10 \dots 3,00$ мас.ч. призводить до зниження значень залишкових напружень порівняно із вихідною матрицею з $\sigma_3 = 1,40$ МПа до $\sigma_3 = 0,59 \dots 1,00$ МПа (рис. 4, крива 2).

В результаті експериментальних досліджень було визначено оптимальний вміст модифікатора 2-бензофуран-1,3-діону в епоксидній матриці з поліпшеними адгезійними властивостями, який складає $q = 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера DER-331. Водночас адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 40,0$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1$ МПа.

Далі досліджували вплив модифікатора ФА на значення руйнівних напружень при згинанні (σ_{3z}), модуля пружності при згинанні (E) та ударної в'язкості (W). Доведено, що значення руйнівних напружень суттєво залежать від вмісту модифікатора в епоксидному зв'язувачі (рис. 5, крива 2). Зазначимо, що при введенні незначного вмісту модифікатора – $q = 0,10$ мас.ч., спостерігали максимальне значення руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{3z} = 92,8$ МПа), що в 1,1 раза є більшим за встановлене значення цієї характеристики для вихідної матриці ($\sigma_{3z} = 80,0$ МПа). Уважали, що це зумовлено хімічною взаємодією функціональних груп епоксидного зв'язувача та модифікатора при їх зшиванні [12]. При подальшому збільшенні вмісту модифікатора ФА в епоксидному зв'язувачі до $q = 0,25 \dots 3,00$ мас.ч. спостерігали монотонне зниження показників руйнівних напружень, які коливаються в межах $\sigma_{3z} = 74,4 \dots 80,5$ МПа.

Аналіз впливу вмісту модифікатора на модуль пружності (рис. 5, крива 1) дозволяє стверджувати, що при введенні ФА за вмісту $q = 0,10 \dots 0,25$ мас.ч. значення модуля пружності знаходяться в межах $E = 2,9 \dots 3,0$ ГПа, що на $\Delta E = 0,2$ ГПа перевищують початкові значення вихідної матриці. Максимум на кривій залежності модуля пружності від вмісту ФА встановлено при введенні $q = 0,50$ мас.ч. модифікатора. У такому випадку модуль пружності модифікованої матриці становить – $E = 3,35$ ГПа. Можна припустити, що підвищення пружних характеристик композиту пов'язано із частковою пластифікувальною дією модифікатора, що забезпечує підвищену рухливість і деформацію макроланцюгів олігомера [8]. Однак збільшення вмісту ФА до $q = 1,00 \dots 3,00$ мас.ч. призводить до перенасичення системи модифікатором та характеризується погіршеними когезійними властивостями матеріалу. За такого вмісту ФА спостерігали значення модуля пружності при згинанні $E = 2,9 \dots 3,2$ ГПа. Треба зазначити, що навіть при максимальному вмісті модифікатора отримані показники модуля пружності є більшими, порівнюючи з вихідною матрицею.

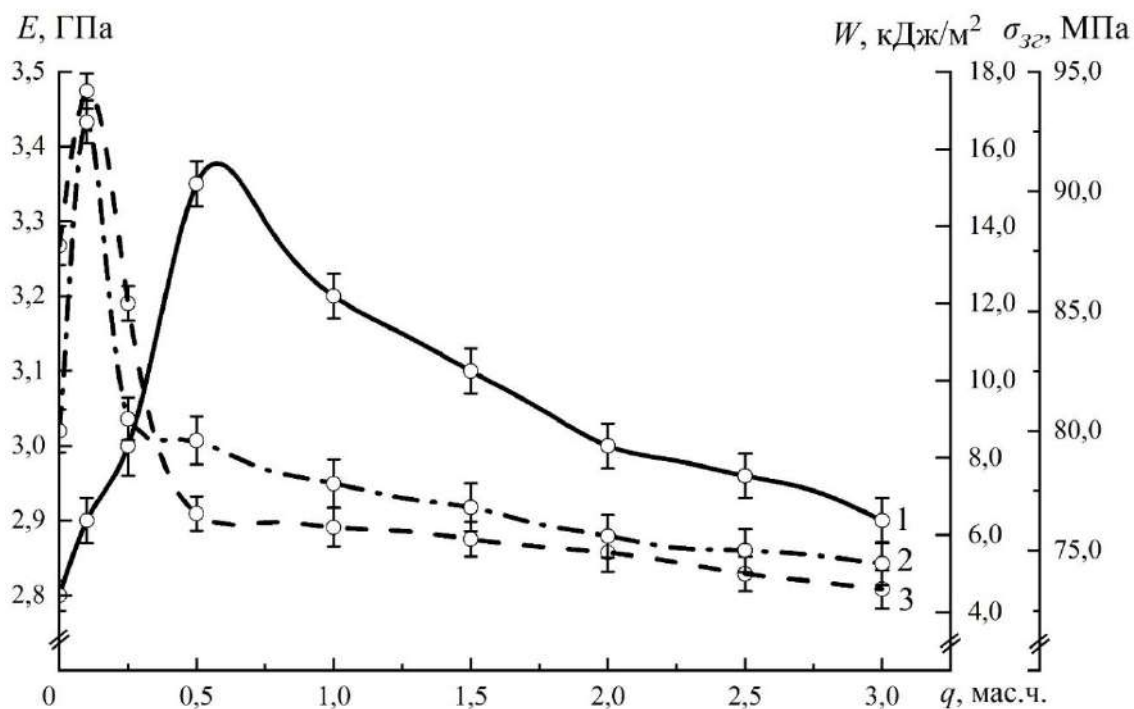


Рисунок 5 – Залежність модуля пружності при згинанні (E), руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{3\varepsilon}$) та ударної в'язкості (W) від вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні ($\sigma_{3\varepsilon}$); 3 – ударна в'язкість (W)

Загальновідомо [7], що при експлуатації деталей або покриттів на епоксидній основі в умовах впливу різноманітних фізико-хімічних та механічних факторів відбувається поширення тріщиноподібних дефектів, зниження когезійних властивостей та в подальшому руйнування матеріалу. Тому додатково проведено випробування ударної в'язкості розроблених модифікованих матриць та дослідження характеру їх руйнування.

Експериментально встановлено, що при введенні модифікатора за вмісту $q = 0,10$ мас.ч., спостерігали максимальне значення ударної в'язкості, яке становить – $W = 17,5$ кДж/м², що також перевищує значення немодифікованої матриці на $\Delta W = 4$ кДж/м². Аналіз поверхні руйнування модифікованої матриці (рис. 6, б) після ударного руйнування дозволив виявити рівномірне поширення тріщин (з точки удару) по всій площині полімеру. Це свідчить про рівномірний розподіл навантаження ударного характеру по об'єму полімеру завдяки високому ступеню зшивання. Тоді як для вихідної матриці (рис. 6, а) спостерігали початкову траєкторію тріщин подібного характеру, де тріщини переходять у рельєфні заглиблення [13].

При збільшенні вмісту ФА до $q = 0,25$ мас.ч. значення ударної в'язкості зменшується до $W = 12,0$ кДж/м² (коливається в межах вихідної епоксидної матриці). Характер руйнування матриці (рис. 6, в) з досить яскраво вираженими глибокими та розгалуженими тріщинами. Додатково можна спостерігати рівномірні по всій площині заглибини, що свідчать про підвищений рівень концентраторів напружень в об'ємі полімеру [10].

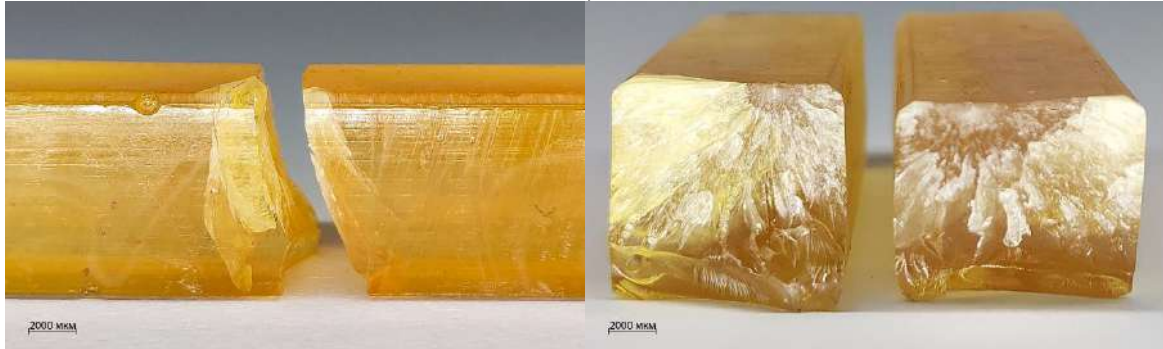
Подальше збільшення вмісту модифікатора в епоксидному зв'язувачі до $q = 0,50 \dots 3,00$ мас.ч. призводить до монотонного зниження показників ударної в'язкості, які становлять – $W = 4,60 \dots 6,58$ кДж/м². Імовірно, отриманий результат можна пояснити надлишковим вмістом частинок ФА, що підвищує крихкість полімерної системи та водночас сповільнює утворення зв'язків між полімерними ланцюгами. У результаті цього утворюються концентратори напружень, що забезпечують формування дефектів (точкових і лінійних пор) у об'ємі полімеру і, як результат, збільшення золь-фракції. Аналіз наведених світлин зламу (рис. 6, г-е) дозволяє підтвердити наведені припущення. Зі збільшенням вмісту модифікатора поверхня характеризується дефектною структурою з великою площею

хаотичних тріщин, пологих поверхонь, точкових та лінійних дефектів, що призводить до зниження показників міцності модифікованих полімерних матриць [5].

Отже, можна зробити висновок, що введення модифікатора за мінімального ($q = 0,10$ мас.ч.) вмісту забезпечує формування модифікованої матриці з підвищеними значеннями ударної в'язкості. Це можна пояснити здатністю модифікатора (за мінімального вмісту) рівномірно й однорідно розподілятися у об'ємі композиції, що також призводить до швидкої реакційної здатності молекул взаємодіяти між собою і, як наслідок, утворення міцно зшитої тривимірної полімерної сітки, що формує матеріал з підвищеними фізико-механічними властивостями [3].



a)



б)



в)



г)

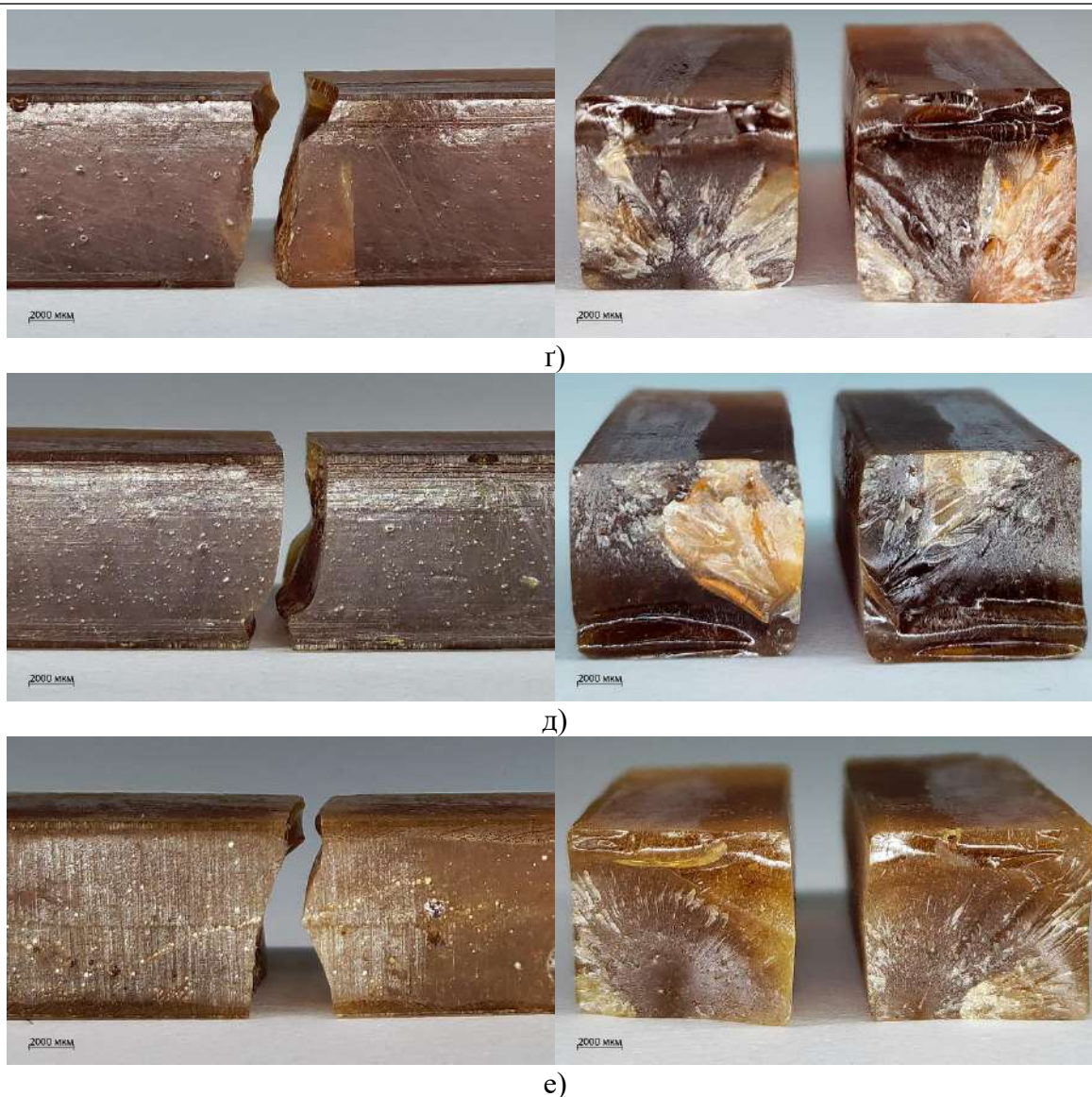


Рисунок 6 – Вигляд поверхні зламу, модифікованих частинками 2-бензофуран-1,3-діон (указано на 100 мас.ч. епоксидної смоли DER-331) епоксидних матриць:
а) вихідна матриця; б) 0,10; в) 0,25; г) 0,50; г) 1,00; д) 2,00; е) 3,00

Висновки. На основі проведених комплексних досліджень установлено наступне:

1. Для отримання матриці з підвищеними адгезійними властивостями необхідно у епоксидний зв'язувач уводити модифікатор 2-бензофуран-1,3-діон за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера DER-331 та 10 мас.ч. твердника ТЕТА, що забезпечує взаємодію активних С=О груп модифікатора до фізико-хімічної взаємодії із епоксидним олігомером ЕД-20. Такий матеріал характеризується наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 40,0$ МПа, залишкові напруження $\sigma_z = 1,1$ МПа.

2. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно у епоксидний олігомер DER-331 (100 мас.ч.) уводити модифікатор 2-бензофуран-1,3-діон за вмісту $q = 0,10 \dots 0,50$ мас.ч., що забезпечує підвищену рухливість і деформацію макроланцюгів олігомера, внаслідок чого підвищуються пружні характеристики композиту. У такому випадку при полімеризації твердником ТЕТА (10 мас.ч.) формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{ze} = 92,8$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,35$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 17,5$ кДж/м².

3. На основі представлених світлин зламу модифікованих матриць показано, що раціональне введення модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон дозволяє рівномірно

розподіляти ударне навантаження по об'єму полімеру, про що свідчить однорідний характер руйнування матеріалу без різнорідних дефектів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Chistyakov E. M., Terekhov I. V., Shapagin A. V., Filatov S. N., Chuev, V. P. Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis (4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition. *Polymers*. 2019. Vol. 11 (7), 1191. DOI:10.3390/polym11071191.
2. Elmore J. D., Kincaid D. S., Komar P. C., Nielsen, J. E. Waterborne epoxy protective coatings for metal. *Journal of Coatings Technology*. 2002. 74 (8), P. 63–72. DOI:10.1007/bf02697969.
3. Kausar A. Performance of corrosion protective epoxy blend-based nanocomposite coatings: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2020. 59 (6). P 658–673. DOI: 10.1080/25740881.2019.1673410
4. Mochalova E. N., Limarenko N. A., Galikhanov M. F., Deberdeev R. Y. Effect of the amount of curing agent, curing temperature, and polarization on physicomechanical characteristics of epoxyamine adhesive compositions based on DER-331 oligomer. *Polymer Science Series D*. 2016. Vol. 9(4), P. 396–401. DOI:10.1134/s1995421216040122.
5. Odarczenko M., Thakare D., Li W., Yang K., Tang S., Venkateswaran S. P., White S. R. Self-Protecting Epoxy Coatings with Anticorrosion Microcapsules. *ACS Omega*. 2018. 3 (10). P. 14157–14164. DOI:10.1021/acsomega.8b01950.
6. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., De Deus A. B. D. G., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2020. Vol. 8 (7). P. 527. DOI:10.3390/jmse8070527.
7. Stukhlyak D. P., Yakushchenko S. V. Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2018. Vol. 5, № 1. P. 14–21.
8. Букетов А. В., Кулініч В. Г., Сметанкін С. А., Букетова Н. М., Яцюк В. М. Вплив модифікаторів $C_{13}H_{12}Cl_2N_2TA$ $C_{13}H_{14}N_2$ на механічні властивості епоксидної матриці. *Наукові нотатки*. 2019. Вип. 66. С. 37–45.
9. Елбакієва А. В., Трегубенко М. В., Костромина Н. В., Івашкіна В. Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилалем. *Успехи в химии и химической технологии : сб. научных трудов*. Москва, 2018. Том 32. № 6. С. 202.
10. Захаров Н. М., Алушкіна Т. В. Оптимизация состава защитных покрытий на основе эпоксидных смол. *Нефтегазовое дело : электронный научный журнал*. Уфа : Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2002. URL : http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Zakharov/zak_2.pdf
11. Сметанкін С. О., Нігалатій В. Д., Букетов А. В., Шарко О. В., Скірденко О. І., Баглюк Г. А. Розробка модифікованих полімерних композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортних систем. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2016. № 1 (14). С. 252–261.
12. Ходаковський О. В., Амелін М. Ю., Букетова Н. М., Сапронов О. О., Яцюк В. М. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих парааміноазобензолом епоксидних композитів для ремонту засобів транспорту. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2017. № 1 (16). С. 113–120.
13. Якущенко С. В., Гусев В. М., Стухляк Д. П. Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень епоксидних нанокompозитів. *Вісник ХНТУ*. 2018. № 3 (66). Том 2. С. 326–331.

14. Яцишин О. І., Червінський Т. І., Братичак М. М. Вивчення структуривання епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів. *Вісник Львівської політехніки «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. 2012. № 726. С. 467–471.

15. Saprnov O. O., Sotsenko V. V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K. Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2020. Vol. 7 (2). P. 54–60.

REFERENCES

1. Chistyakov E. M., Terekhov I. V., Shapagin A. V., Filatov S. N. & Chuev V. P. (2019). Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis (4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition. *Polymers*, Vol. 11 (7), 1191. DOI:10.3390/polym11071191.

2. Elmore J. D., Kincaid D. S., Komar P. C., Nielsen J. E. (2002). Waterborne epoxy protective coatings for metal. *Journal of Coatings Technology*, 74 (8), 63–72. DOI:10.1007/bf02697969.

3. Kausar A. (2020). Performance of corrosion protective epoxy blend-based nanocomposite coatings : a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2020. 59 (6). P 658–673. DOI: 10.1080/25740881.2019.1673410.

4. Mochalova E. N., Limarenko N. A., Galikhanov M. F. & Deberdeev R. Y. (2016). Effect of the amount of curing agent, curing temperature, and polarization on physicomechanical characteristics of epoxyamine adhesive compositions based on DER-331 oligomer. *Polymer Science Series D*, Vol. 9 (4), 396–401. DOI:10.1134/s1995421216040122.

5. Odarczenko M., Thakare D., Li W., Yang K., Tang S., Venkateswaran S. P. & White S. R. (2018). Self-Protecting Epoxy Coatings with Anticorrosion Microcapsules. *ACS Omega*, 3(10), 14157–14164. DOI:10.1021/acsomega.8b01950.

6. Saprnov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., De Deus A. B. D. G., Saprnova A. & Prentkovskis O. (2020). Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *Journal of Marine Science and Engineering*, Vol. 8 (7), 527. DOI:10.3390/jmse8070527.

7. Stukhlyak D. P., Yakushchenko S. V. (2018). Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*, Vol. 5, 1, 14–21.

8. Buketov A. V., Kulinich V. H., Smetankin S. A., Buketova N. M. & Yatsiuk V. M. (2019). Vplyv modyfikatoriv C13H12CL2N2TA C13H14N2 na mekhanichni vlastyivosti epoksydnoi matrytsi. *Naukovi notatky*, 66, 37–45.

9. Elbakieva A. V., Tregubenko M. V., Kostromina N. V. & Ivashkina V. N. (2018). Svoystva ehpoksidnykh svyazuyutikh, modifitsirovannykh polivinilformaljehtilalem. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii : sb. naukovykh trudov*, 32,6, 202. Moskva.

10. Zakharov N. M., Alushkina T. V. (2002). Optimizatsiya sostava zathitnykh pokrihtiy na osnove ehpoksidnykh smol. *Neftegazovoe delo : ehlektronnnyy nauchnyy zhurnal*. Retrived from http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Zakharov/zak_2.pdf

11. Smetankin S. O., Nihalatii V. D., Buketov A. V., Sharko O. V., Skyrdenko O. I. & Bahliuk H. A. (2016). Rozrobka modyfikovanykh polimernykh kompozytiv dlia remontu detalei enerhetychnykh ustanovok transportnykh system. *Naukovyi visnyk Khersonskoi derzhavnoi morskoi akademii*, 1 (14), 252–261.

12. Khodakovskiy O. V, Amelin M. Yu., Buketova N. M., Saprnov O. O. & Yatsiuk V. M. (2017). Doslidzhennia fizyko-mekhanichnykh vlastyvostei modyfikovanykh paraaminoazobenzolom epoksydnykh kompozytiv dlia remontu zasobiv transportu. *Naukovyi visnyk Khersonskoi derzhavnoi morskoi akademii*, 1 (16), 113–120.

13. Yakushchenko S. V., Husiev V. M., Stukhliak D. P. (2018). Doslidzhennia adheziinoi mitsnosti i zalyshkovykh napruzhen epoksydnykh nanokompozytiv. *Visnyk KhNTU*, 3 (66), 2, 326–331.
14. Yatsyshyn O. I., Chervinskyi T. I., Bratyshchak M. M. (2012). Vyvchennia strukturuvannia epoksydnoi smoly ED-20 u prysutnosti reaktsiinozdatnykh olihomeriv. *Visnyk Lvivskoi politekhniki «Khimii, tekhnolohiia rechovyn ta yikh zastosuvannia»*, 726, 467–471.
15. Sapronov O. O., Sotsenko V. V., Antonio B., Smetankin S.O. & Yurenin K. Yu. (2020). Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*, 7(2), 54–60.

Сапронов А. А., Соценко В. В., Сапронова А. В., Воробьев П. А., Яцюк В. Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОДИФИКАТОРА 2-БЕНЗОФУРАН-1,3-ДИОН НА АДГЕЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

В работе приведены технологические аспекты модификации эпоксидного олигомера DER-331, что обеспечивает высокие показатели надежности и долговечности разработанных полимеров. Исследовано изменение структуры, адгезионных и физико-механических свойств композитного материала в зависимости от содержания модификатора фталевого ангидрида (2-бензофуран-1,3-дион). Модификатор вводили в эпоксидный олигомер DER-331 в количестве – $q = 0,10...3,00$ масс.ч. Для сшивания эпоксидной композиции использовали отвердитель холодного отверждения триэтиленetetрамин ТЭТА, температура полимеризации при этом составляла $T = 393 \pm 2$ К. По результатам экспериментальных исследований установлено оптимальное содержание модификатора 2-бензофуран-1,3-диона в эпоксидной матрице с улучшенными адгезионными свойствами, который составляет $q = 0,10$ масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера DER-331. При этом адгезионная прочность при отрыве составляет $\sigma_a = 40,0$ МПа, а остаточные напряжения – $\sigma_z = 1,1$ МПа. Повышение адгезионных характеристик связано с активацией сегментов макромолекул эпоксидного олигомера к взаимодействию с $C = O$ группами модификатора, что на начальном этапе при физико-химическом сшивании обеспечивает упорядоченность структуры полимера. Исследовано влияние содержания модификатора на значение разрушающих напряжений при изгибе ($\sigma_{из}$), модуля упругости при изгибе (E) и ударной вязкости (W). Показано, что значение разрушающих напряжений существенно зависят от содержания модификатора в эпоксидном связующем. Введение незначительного содержания модификатора до $q = 0,10...0,50$ масс.ч. в эпоксидное связующие обеспечивает формирование полимерных материалов со следующими свойствами: разрушительные напряжения при изгибе $\sigma_{из} = 92,8$ МПа, модуль упругости при изгибе – $E = 3,35$ ГПа, ударная вязкость – $W = 17,5$ кДж/м². Повышение показателей механической прочности связано с частичным пластифицирующим действием модификатора, обеспечивает повышенную подвижность и деформацию макроцепи эпоксидного олигомера и позволяет равномерно распределять ударную нагрузку по объему полимера.

Ключевые слова: эпоксидная матрица, модификатор, отвердитель, адгезия, физико-механические свойства, модуль упругости, ударная вязкость.

Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Sapronova A.V., Vorobiov P.O., Yatsyuk V.M. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MODIFIER 2-BENZOFURAN-1,3-DIONE ON ADHESIVE AND PHYSICAL/MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES

The technological aspects of epoxy oligomer DER-331 modification have been given in the work. It provides high reliability and durability of the developed polymers. The influence of the phthalic anhydride (2-Benzofuran-1,3-dione) modifier content on the structure changing, adhesive and physical/mechanical properties of the composite material has been studied. The modifier was introduced into the epoxy oligomer DER-331 at the content of $q = 0.10...3.0$ wt%. The cold-curing hardener triethylenetetramine TETA was used for the epoxy composition crosslinking. The polymerization temperature was $T = 393 \pm 2$ K. Based on the results of experimental studies, the optimal content of the modifier 2-Benzofuran-1,3-dione in the epoxy matrix with improved adhesive properties has been determined. It was $q = 0.10$ wt% per 100 wt% of oligomer DER-331. The adhesion strength at separation was $\sigma_a = 40.0$ MPa, and residual stresses were $\sigma_{res} = 1.1$ MPa. The increase in adhesion properties was associated with the activation of segments of epoxy oligomer macromolecules for interaction with $C=O$ groups of the modifier, which at the initial stage during physicochemical crosslinking ensures the orderliness of the polymer structure. The influence of the modifier content on the values of fracture stresses during the flexion (σ_{fl}), flexural modulus (E) and impact strength (W) has been investigated. It has been shown, that the values of fracture stresses significantly depend on the

modifier content in the epoxy binder. The introduction of a small amount of the modifier of $q = 0.10...0.5$ wt% in epoxy binder provides the formation of polymeric materials with the following properties: fracture stresses were $\sigma_{fl} = 92.8$ MPa, flexural modulus was $E = 3.35$ GPa, impact strength was $W = 17.5$ kJ/m². The increase in mechanical strength is due to the partial plasticizing action of the modifier, which provides increased mobility and deformation of the macro chains of the epoxy oligomer and allows to evenly distribute the impact load over the volume of the polymer.

Keywords: epoxy matrix, modifier, hardener, adhesion, physical and mechanical properties, flexural modulus, impact strength.

© Сапронов О. О., Соценко В. В., Сапронова А. В., Воробйов П. О., Яцюк В. М.

Статтю прийнято
до редакції 11.05.21