

ХІМІЯ

УДК. 544.23+544.032

**ВПЛИВ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧІВ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ  
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ**

<sup>1</sup> О. В. Гнесь, <sup>2</sup> Т. А. Зубик

студентки <sup>1</sup> групи ХБ-1 та <sup>2</sup> групи 9 ХТ-4

Наукові керівники: к.х.н., доцент Г. В. Мартинюк, к.т.н., професор М. В. Яцков

*ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету водного господарства та природокористування», м. Рівне, Україна*

Вивчено мікротвердість досліджуваних зразків, що містили епоксидну смолу (ЕД-20), як полімерну матрицю та мінеральні: графіт, слюда, ферум (ІІІ) оксид і полімерні наповнювачі-поліанілін (ПАН), легований тетрафторборатною кислотою (ТФБК) за їх вмісту (0–30 % мас.). Встановлено, що введення наповнювачів суттєво впливає на мікротвердість утворених композитів. Причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту.

**Ключові слова:** високодисперсні та полімерні наповнювачі, мікротвердість, епоксидні композити, фізико-хімічні властивості.

Исучена микротвердость исследуемых образцов, содержащих эпоксидную смолу (ЕД-20), как полимерную матрицу и минеральные: графит, слюда, железа(ІІІ) оксид и полимерные наполнители-полианилин (ПАН), легированный тетрафторборатной кислотой (ТФБК) по их содержанию (0–30% масс.). Установлено, что введение наполнителей существенно влияет на микротвердость образованных композитов. Причем характер этого влияния во многом зависит от типа наполнителя, так и от его содержания.

**Ключевые слова:** высокодисперсные и полимерные наполнители, микротвердость, эпоксидные композиты, физико-химические свойства.

We investigated microhardness of investigated samples, which contained as a polymeric matrix epoxy resin (ED- 20) and mineral fillers: graphite, mica, iron(ІІІ) oxide and polymer filler – polyaniline (PANI) polyaniline doped with tetrafluoroboric acid (TFBA) at their content (0–30% mass). It is established that the introduction of fillers significantly affects the microhardness of the formed composites. Moreover, the nature of this effect largely depends on the type of filler and its content.

**Keywords:** physical-chemical properties, microhardness, mineral and polymeric fillers, epoxy resin (ED- 20), polymeric matrix

Сучасний стан розвитку науки і промисловості обумовлює потребу у створенні нових полімерних композиційних матеріалів, які мали б комплекс необхідних властивостей (тепло- й електропровідність, термічна стабільність, цікаві оптичні властивості). Саме епоксидна смола, властивості якої перевершують характеристики всіх інших матеріалів на основі синтетичних смол, використовується в будь-якій галузі промисловості. Забезпечити необхідні експлуатаційні характеристики епоксидних матеріалів можна досягти шляхом введення до

їхнього складу наповнювачів неорганічної чи органічної (полімерної) природи. Особливо це стосується мікротвердості полімерних композитів на основі епоксидних смол [1].

**Метою даної роботи** стало вивчення впливу мінеральних (неорганічних) (слюда, графіт,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та полімерних (ПАН-ТФБК) наповнювачів на мікротвердість полімерних композитів, сформованих на основі епоксидного олігомеру.

Як матеріал основи використано епоксидно-діанову смолу промислового виробництва, марки ЕД-20 (відносна молекулярна маса 380–400, вміст епоксидних груп 21,2%), амінний отвердник – поліетиленполіамін (ПЕПА) в кількості 12% мас. та неорганічні (графіт, слюда,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а також полімерні (ПАН-ТФБК) наповнювачі, які відрізняються хімічною природою і розміром частинок [2]. Вміст наповнювачів варіювався в межах 0–30% мас. Композити отверджували 120 хвилин при температурі 373–378К.

Високодисперсний магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) синтезували за відомою методикою лужного гідролізу солей ферум (II) і ферум (III) і стабілізований натрій олеатом [3].

Для отримання полімерної композиції на основі епоксидного олігомери було запропоновано використати поліанілін, легований тетрафторборатною кислотою (ПАН-ТФБК), що діє як кислотний отвердник і одночасно як полімерний наповнювач [4]. Використання полімерного комплексу ПАН-ТФБК дозволяє суттєво спростити склад вихідної епоксидної композиції (до двох компонентів), і надати утвореним композитам комплексу нових властивостей.

Полімер-полімерні композити на основі епоксидної смоли ЕД-20 у формі циліндричних зразків розміром 0,5 x 0,8 см синтезували методом механічного або ультразвукового диспергування компонентів із наступним пресуванням за підвищених температур [1].

Механічні властивості (мікротвердість) полімерних плівок досліджували за допомогою консистометра Хепплера [5] (рис. 1).



Рис. 1. Консистометр Хепплера

Мікротвердість, визначали виходячи з проникнення ( $S$ ) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і розраховували за рівнянням

$$F_p = \frac{G}{F} = \frac{4 * G * 10^4}{\pi * S^2} \quad (1)$$

де  $F_p$  – мікротвердість,  $\text{H}/\text{m}^2$ , при даному навантаженні  $G$ ;  $F$  – площа опорної поверхні зануреного у зразок конуса,  $\text{m}^2$ ;  $S$  – глибина проникнення,  $\text{m}$ .

На рис. 2–5 зображено типові залежності мікротвердості зразків ( $F_p$ ) від навантаження ( $G$ ) для композитів різного складу зі збільшенням вмісту полімерного наповнювача. На основі отриманих результатів можна прийти до висновку, що мікротвердість утворених композитів неоднозначно залежить від вмісту наповнювачів.

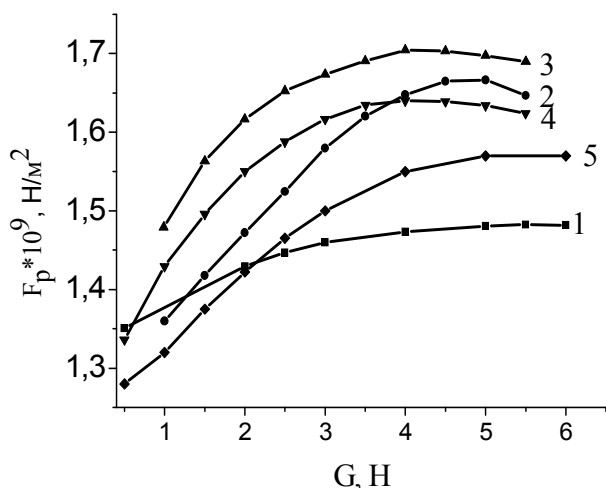


Рис. 2. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів, наповнених графітом в кількості % мас.: 1 – ненаповнена композиція; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 30

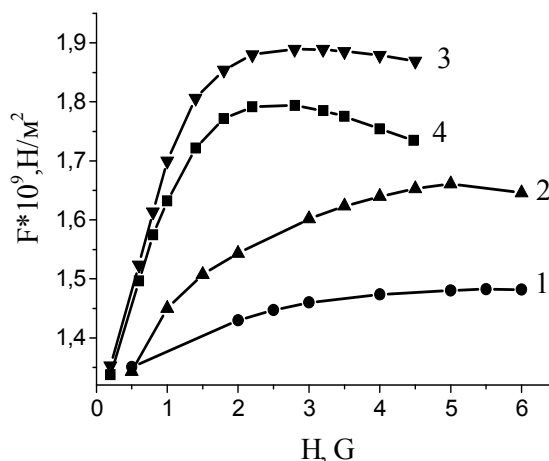


Рис. 3. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів, наповнених слюдою в кількості % мас.: 1 – ненаповнена композиція; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25

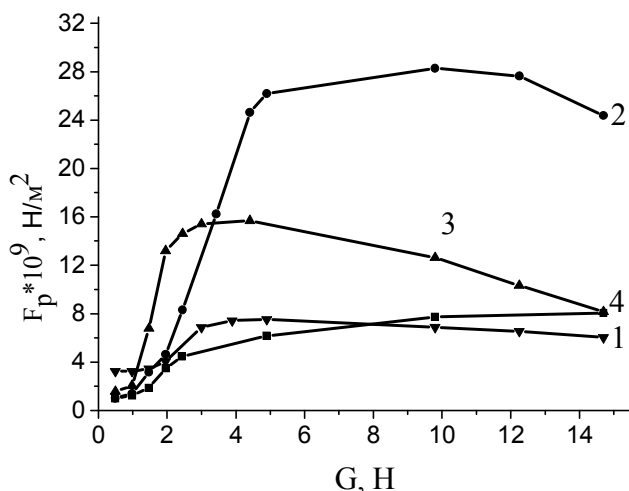


Рис. 4. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів, наповнених Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в кількості % мас.: 1 – ненаповнена композиція; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25

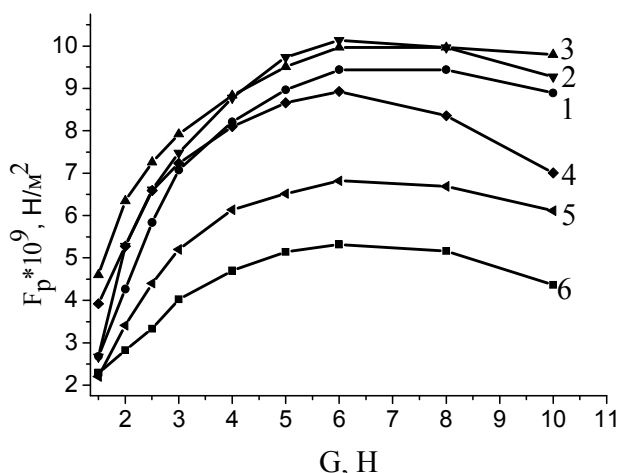


Рис. 5. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів ЕД-20-ПАН-ТФБК. Вміст ПАН-ТФБК % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30

Встановлено, що в усіх досліджуваних композитах при невеликому вмісті наповнювача до 5% мікротвердість  $F_p$  практично не залежить від його кількості. Для композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 після зростання мікротвердості при невеликих вмістах слюди, графіту, магнетиту, а також полімерного наповнювача ПАН-ТФБК спостерігається поступове її зменшення зі зростанням вмісту наповнювачів до 25% (рис. 2–5). При подальшому зростанні вмісту наповнювачів мікротвердість зменшується. Це можна пояснити тим, що рівень в'язкості наповненого зв'язуючого тим нижчий, чим більше дисперговано в ньому частинок наповнювача і за помірною наповнення, в'язкість композиту підвищується, а за високого

наповнення зменшується міцність контактів між частинками. Водночас підвищення вмісту наповнювача до 30% приводить в усіх випадках до зміщення максимуму кривих області більшого навантаження. За великого вмісту зв'язуючого спостерігається порушення цілісності самого зразка [6].

Незначне збільшення мікротвердості зразків за наповнення графітом (рис. 2) обумовлене, напевно, малою концентрацією гідроксильних груп, що адсорбуються поверхнею графіту, переважанням груп – COOH, які малоактивні при каталізі реакцій епоксидна смола – затверджувач – наповнювач [7].

Аналогічні результати можна спостерігати і для композитів наповнених слюдою та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Так, збільшення вмісту магнетиту до 10% мас. призводить до зростання  $F_p$  (рис. 3, 4). Подальше збільшення наповнювача призводить до зниження мікротвердості майже вдвічі.

Для композитів на основі полімерного наповнювача ПАН-ТФБК після зростання мікротвердості при невеликих вмістах ПАН спостерігається поступове її зменшення зі зростанням вмісту електропровідного наповнювача. Можливо в цьому випадку формується окрема мікрофаза ПАН, що спричиняє розпушуючу дію і тому мікротвердість зменшується. Введення наповнювача ПАН збільшує мікротвердість до  $8,9,2 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> за 20% вмісту струмопровідного полімеру, що свідчить про дію ПАН як активного наповнювача, що підсилює механічну міцність отриманих композитів.

**Як показали наші дослідження**, введення наповнювача в загальному приводить до збільшення мікротвердості або кінчної точки текучості ( $F_p$ ) утворених композитів при малих вмістах наповнювача, що пояснюється існуванням певної взаємодії наповнювач-епоксидна смола. Особливо це помітно для композитів, наповнених магнетитом. Це означає, що існує оптимальний вмісту зв'язуючого в композиті, який зумовлює його ущільнення і зростання механічної міцності.

1. Мартинюк Г. В. Наповнені епоксидні компаунди: фізико-хімічні властивості. Рівне : О. Зень, 2016. 111 с.
2. Мартинюк Г. Закардонський В. Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 528–533.
3. Спосіб синтезу високодисперсного магнетиту : пат. № 62416А Україна. Опубл. 15.12.03. Бюл. № 12. 6 с.
4. Спосіб отримання струмопровідної епоксидної композиції : пат. № u 200613971 Україна; заяв. 28.12.06; опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9.
5. Мартинюк Г., Аксіментьєва О. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на мікротвердість композитів з діелектричними полімерними матрицями. *Праці НТШ. Хім. науки*. 2020. Т. LX. С. 14–21. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.014>.
6. Закардонський В. П., Аксіментьєва О. І., Мартинюк Г. В. та ін. Синтез та фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів. *Вісник Львівського університету. Сер. Хім.* 2008. Вип. 49. Ч. 2. С. 118–125.
7. Закардонський В. П., Складанюк. Р. В. О ролі фізического структурирования в процессах формирования наполненного эпоксидного поли мера. *Высокомолекул. соед.* 2001. Т. 43. № 7. С. 1173–1181.