

**О. І. Аксіментьєва** – доктор хімічних наук, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Г. В. Мартинюк** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри методики викладання фізики та хімії Рівненського державного гуманітарного університету;  
**І. В. Мартинюк** – здобувач Львівського національного університету імені Івана Франка, вчитель хімії Рівненського економіко-правового ліцею;  
**С. С. Скорейко** – студентка Буковинського державного медичного університету

## Фізико-хімічні властивості наповнених епоксидних композитів

*Роботу виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ЛНУ ім. І. Франка*

Досліджено вплив високодисперсних мінеральних та органічних електропровідних наповнювачів на процеси водопоглинання, мікротвердість, електропровідність епоксидних композитів. Встановлено, що введення наповнювача суттєво впливає на фізико-хімічні властивості утворених композитів, причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту.

**Ключові слова:** водопоглинання, мікротвердість, електропровідність.

**Аксиментьєва Е. И., Мартинюк Г. В., Мартинюк И. В., Скорейко С. С. Физико-химические свойства наполненных эпоксидных композитов.** Исследуется влияние высокодисперсионных минеральных и органических электропроводимых наполнителей на процессы водопоглощения, микротвердость, электропроводимость эпоксидных композитов. Устанавливается, что введение наполнителя существенно влияет на физико-химические свойства созданных композитов, причем характер этого влияния существенно зависит как от типа наполнителя, так и от его содержания.

**Ключевые слова:** водопоглощение, микротвердость, электропроводимость.

**Aksimentieva O. I., Martiniuk G. V., Martiniuk I. V., Skoreiko S. S. Physical-Chemical Properties of the Filler Epoxy Composites.** The complex investigation influence of highdispersson of mineral and organic electrically conductive fillers on water absorption processes, microhardness, electrical conductivity of epoxy composites has been carried out. The introduction of which significantly affects the physical-chemical properties of the formed composites, and the nature of this influence is largely depends on the type of filler and its content.

**Key words:** water absorption processes, microhardness, electric conductivity.

**Постановки наукової проблеми та її значення.** Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але і суттєво впливає на водостійкість, мікротвердість, електропровідність й інші показники композиційних матеріалів [1]. Тому для визначення впливу наповнювачів на фізико-хімічні характеристики отриманих матеріалів було досліджено процеси водопоглинання, мікротвердість, електропровідність епоксидних композицій.

**Об'єкт дослідження** – епоксидна смола ЕД-20, отверджена як амініми (основними), так і кислотними отверджувачами. Як наповнювачі використовували високодисперсні мінеральні (слюда, графіт, титан (IV) оксид) та органічні електропровідні – солі поліаніліну з різними легуючими йонами. Вміст отверджувача обирався на основі попередніх досліджень і становив 12 % мас.

Нами було досліджено водопоглинання наповнених епоксидних композицій в умовах витримки останніх в атмосфері з підвищеною вологістю. Зразки композитів розміром 30×15×2 мм, були отверджені при 100 °С протягом 2 год і витримані протягом 30 діб в атмосфері насичених парів води над 12 % розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Відносна вологість повітря становила 95 % і не залежала від температури [4].

Масову частку поглинутої води у (%) знаходили згідно формули:

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \%, \quad (1)$$

де  $H$  – водопоглинання, %;  $m_2$  – маса зразка вологого;  $m_1$  – маса зразка сухого.

Для дослідження електричних властивостей композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та ПАН-ТФБ, що одночасно діє як отвердник і наповнювач епоксидної композиції, використано стандартний двозондовий метод [1; 7]. Для виготовлення зразків наважку дрібнодисперсного ПАН-ВФ<sub>4</sub> (0,2 г) при інтенсивному перемішуванні додавали до 0,8 г епоксидної смоли ЕД-20, витримували 5 хв під дією ультразвука. Після цього заливали у циліндричну скляну ємність діаметром 1,2 см. Отвердіння композиції проводили при температурі 70 °С протягом години. З отриманого композиту формували зразки у вигляді таблеток висотою 3–5 мм, які використовували для вимірювання питомого опору і мікротвердості. Мікротвердість (конічну точку текучості) визначали, зважаючи на проникнення ( $S$ ) конусоподібного стержня у зразок під певним навантаженням (консистометр Хепплера [3]) і розраховували за рівнянням:

$$F_p = -\frac{G}{F} = \frac{4G10^4}{\pi S^2}, \quad (2)$$

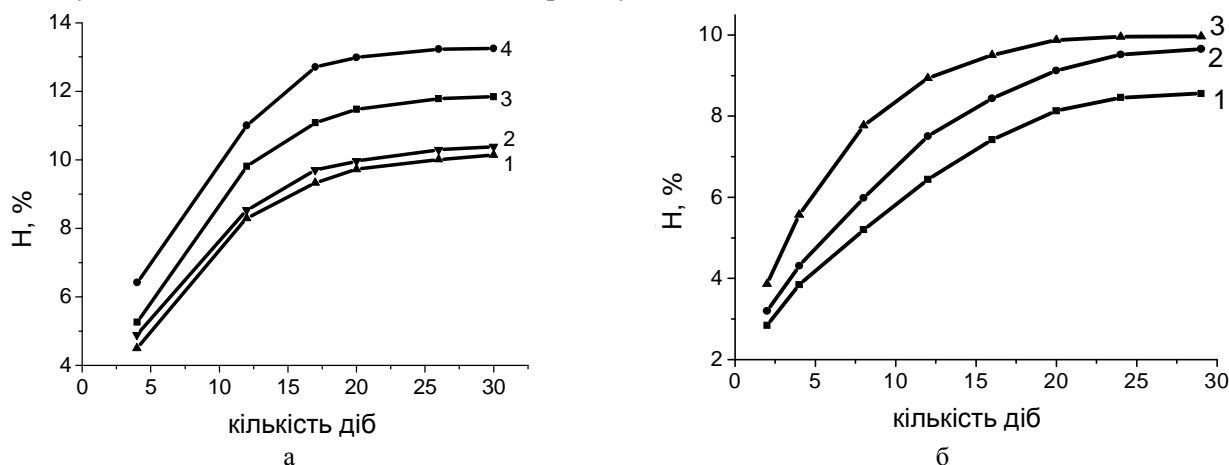
де  $F_p$  – мікротвердість, Н/м<sup>2</sup>, при даному навантаженні  $G$ ;  $F$  – площа опорної поверхні зануреного у зразок конуса, м<sup>2</sup>;  $S$  – глибина проникнення.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Процеси водопоглинання (сорбції води) епоксидними композиціями здійснюють помітний вплив на експлуатаційні властивості, довговічність покриття, адгезивів, виробів, що містять епоксидні компоненти. Крім ефекту пластифікації [8], сорбція води призводить до зниження фізико-механічних властивостей [4; 8], збільшення деформації і виникнення мікрodefektів. На основі експериментальних даних, показано, що вода, яка була сорбована полімером, пов'язана в основному водневими зв'язками.

Встановлено, що процес об'ємного водонасичення епоксидних смол, носить стадійний характер [4] і визначається часткою вільного об'єму та його розподілом за шириною зразка. Змінюючи умови отвердіння можна отримати епоксидні композиції з оптимальним режимом вільного об'єму, що забезпечує високу водостійкість.

На рисунку 1 наведено кінетичні криві водопоглинання зразків, що містять наповнювачі (слюда, графіт, титан (IV) оксид), у кількості 5 % криві 1, 2, 3 і 30 % відповідно криві 4, 5, 6, а також ненаповнена композиція. На основі цих даних можна зробити висновок, що протягом досліджуваного періоду (~ 30 діб) відбувається поступове підвищення вмісту вологи з поступовим виходом кривої  $H = f(\%)$  в область насичення.

Отримані дані підтверджують висновок про те, що водопоглинання має об'ємний характер і пов'язане з дифузиею води із поверхні досліджуваного зразка в об'єм. Згідно з наведеними даними (рис. 1), введення наповнювача здійснює помітний вплив на швидкість водопоглинання і на кількість поглинутої води. Підвищення вмісту наповнювача загалом призводить до зниження кількості поглинутої вологи і до сповільнення цього процесу.



**Рис. 1.** Кінетичні криві водопоглинання зразків, що містять: 1 – слюда, 2 – графіт, 3 – титан (IV) оксид, 4 – ненаповнену композицію при: а) 5 %, б) 30 % наповненні

У таблиці 1 наведено максимальні величини водопоглинання, які були отримані при витримці досліджених зразків в атмосфері насиченої пари води протягом 30 діб.

Таблиця 1

Водопоглинання отверджених зразків при відносній вологості повітря  $H = 95 \%$

| Вміст наповнювача,<br>% мас. | Водопоглинання (H), % мас. |        |                  |
|------------------------------|----------------------------|--------|------------------|
|                              | слюда                      | графіт | титан (IV) оксид |
| 0                            | 13,6                       | 13,6   | 13,6             |
| 5                            | 12,7                       | 12,6   | 13,0             |
| 10                           | 12,2                       | 11,5   | 13,3             |
| 15                           | 11,5                       | 11,4   | 11,9             |
| 20                           | 10,4                       | 11,1   | 11,4             |
| 25                           | 8,7                        | 10,5   | 9,5              |
| 30                           | 8,5                        | 9,6    | 9,9              |

Отримані результати вказують на помітне зниження водопоглинання зразків при підвищенні вмісту наповнювача. При недостатньому отвердженні процеси зшивки, що протікають у полімері збільшують сорбцію води завдяки ОН-груп, які є активними центрами адсорбції. Встановлено, що крім гідроксильних груп, значну роль у зв'язуванні води можуть відігравати і продукти побічних реакцій складу епоксид-епоксид, епоксид-спирт, особливо для систем із відносно низькою концентрацією отверджувача. Як показали наші дослідження, введення наповнювача в загальному знижує швидкість проникнення води. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо, внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на поверхні наповнювача, що діють як «пастки» для молекул води. Молекули води, дифундуючи в полімер, захоплюються гідрофільними групами на поверхні частинок, що сповільнює дифузію молекул води у полімерну матрицю.

Електричні властивості традиційних полімерних композитів із металічними або вуглецевими наповнювачами визначаються переважно величиною та типом провідності неорганічної дисперсної фази, при концентраціях, що перевищують порогову, питомий опір композиту визначається опором електропровідного наповнювача [1; 7]. При формуванні полімерних композитів методом пресування двох дисперсних полімерних фаз (провідної і непровідної) питома провідність композиту, як і з неорганічними наповнювачами, може мати перколяційний характер [2; 9]. При вивченні електричних властивостей композитів поліаніліну, сформованих у вигляді плівки, наприклад, із матрицею полікарбонату, спостерігається значна анізотропія провідності [6]. Проте електричні властивості полімер-епоксидних композитів, за винятком процесів легування епоксидних плівок [5], майже не вивчені.

Як видно з рисунка 2, характер залежності провідності від концентрації ПАН досить складний. Значення питомої електропровідності зростають на 3–4 десяткових порядки при вмісті наповнювача від 10 до 20 % мас. Такі високі значення питомої провідності зумовлені з одного боку, малим опором ПАН-ТФБ, а з іншого – формуванням структури, подібної до формування ВПС [5], де поряд із зшитою полімерною матрицею формується власна сітка полімерного наповнювача. При збільшенні вмісту ПАН-ТФБ значення питомої провідності дещо зменшується, що, можливо, пов'язано з погіршенням механічних властивостей композиту.

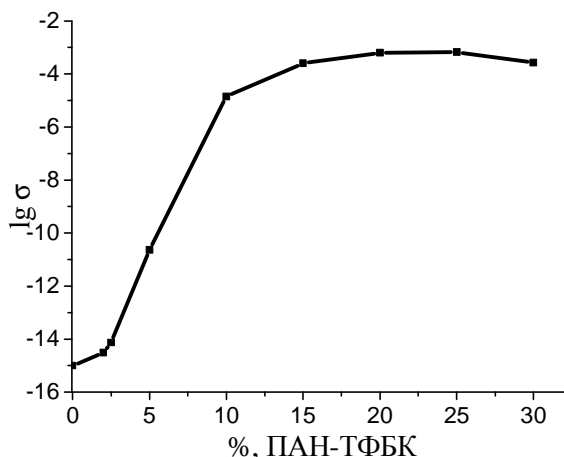


Рис. 2. Залежність логарифму питомої провідності полімер-епоксидної композиції від вмісту ПАН-ТФБК як електропровідного наповнювача і отвердника

Дослідження мікротвердості згаданих композитів проводилось згідно методу Хепплера [4], відповідні дані наведені на рисунку 3.

Дослідження показали, що введення полімерного наповнювача суттєво впливає на мікротвердість, причому характер цього впливу значною мірою залежить від вмісту ПАН-ТФБ. За наявності полімеру в епоксидній матриці відбувається зменшення граничного значення кінчної точки текучості ( $F_{\text{г}}$ ) або мікротвердості (рис. 3) при великому вмісті ПАН-ТФБ (більше 20 %), а при 25–30 % вмісті наповнювача порушується цілісність самого зразка.

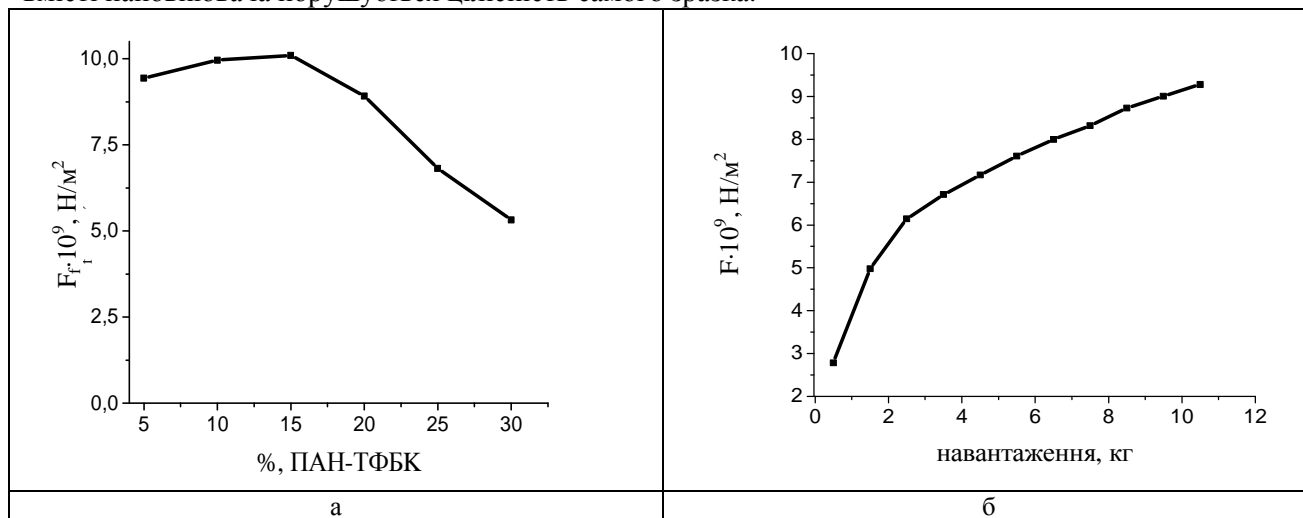


Рис. 3. Залежність граничної мікротвердості полімер-епоксидної композиції від навантаження ЕД-20-ПАН (б) та від вмісту ПАН-ТФБ (а)

**Висновки.** Отримані дані підтверджують припущення про наявність сильної взаємодії ПАН-епоксидна смола, що виявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах ПАН-ТФБ. При досягненні порогу перколяції ( $\phi = 5\%$ ) можливе утворення власної електропровідної сітки (нескінченного кластера провідності) всередині епоксидної матриці. При великому вмісті наповнювача (понад 20–25 %) формується окрема фаза ПАН, тому погіршуються показники міцності (мікротвердості). Можливо, внаслідок цього і відбувається зменшення питомої провідності композиту.

#### Список використаної літератури

1. Аксіментьева О. І. Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості електропровідних полімерів в тонкому шарі : дис. ... д-ра хім. наук : 02.00.04 / О. І. Аксіментьева. – Львів, 2000. – 347 с.
2. Анізотропія провідності і перколяційні явища в плівкових композитах на основі спряжених поліаміноаренів / [О. І. Аксіментьева, О. І. Конопельник, М. Я. Гриців, А. М. Українець, Г. В. Мартинюк] // Фізика і технологія тонких плівок : матеріали ІХ Міжнар. конф. (19–14 трав. 2003 р., Івано-Франківськ). – Івано-Франківськ : [б. в.], 2003. – Т. 2. – С. 88–89.
3. Загордонський В. П. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів / [В. П. Загордонський, Р. П. Марковська, А. М. Українець]. – Львів : ЛДУ, 1988. – 16 с.
4. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 963 с.
5. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы : пер. с англ. / Л. Сперлинг. – М. : Мир, 1984. – С. 12–27.
6. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / [Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, Н. К. Пактер, Р. В. Кучер]. – К. : Наук. думка, 1990. – 198 с.
7. Heeger A. J. Conducting Polymers / A. J. Heeger, P. Smith ; eds. J. L. Bredas, R. Silbey // Kluger Academic Publishers. – 1991. – 236 p.
8. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A. J. Heeger // Synth. Metals. – 2002. – Vol. 123. – P. 23–42.
9. Percolation phenomena and spin dynamics PANI-PMMA blends / [О. І. Аксіментьева, О. І. Конопельник, В. А. Шаповалов, В. В. Юрків, Г. В. Мартинюк] // Int. Conf. «ICEPOM-6» (Gurzuf, Crimea, Ukraine, 26–30 September 2006). – Abstracts, Nauk. Svit, 2006. – P. 143–144.

Ел. адреси: [galmart@ukr.net](mailto:galmart@ukr.net), [aksimen@ukr.net](mailto:aksimen@ukr.net),  
[skoreiko@ukr.net](mailto:skoreiko@ukr.net)

Статтю подано до редколегії  
25.10.2011 р.