

Г. Мартинюк<sup>1</sup>, В. Закодонський<sup>2</sup>, Н. Скорейко<sup>1</sup>, О Аксіментьєва<sup>2</sup>

## Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів

<sup>1</sup>Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна, e-mail: [galmart@ukr.net](mailto:galmart@ukr.net);

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, e-mail: [aksimen@ukr.net](mailto:aksimen@ukr.net)

Досліджено вплив мінеральних наповнювачів на процеси водопоглинання, хімічну стійкість та мікротвердість плівкових зразків епоксидних композитів, що містили як полімерну матрицю епоксидну смола УП-655 та як наповнювачі дисперсний графіт, слюду, алюміній оксид при їх вмісті 0 - 30 %. Встановлено, що введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс експлуатаційних характеристик плівок. Підвищення вмісту наповнювача, особливо слюди, до 20%, приводить до уповільнення процесу і зниження кількості поглинутої плівками вологи. При дослідженні фізико-механічних властивостей наповнених епоксидних композитів встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість, причому характер цього впливу визначається типом і вмістом наповнювача.

Ключові слова: водопоглинання, хімічна стійкість, мікротвердість, епоксидні композити, фізико-хімічні властивості.

Стаття поступила до редакції ; прийнята до друку 15.06.2015.

### Вступ

Серед великої кількості полімерних матеріалів, які здавна використовувала людина спочатку у вигляді виробів зі шкіри, дерева, а потім – синтетичних пластмас та волокон, важливе місце належить епоксидним смолам та їх композитам з мінеральними неорганічними наповнювачами. Епоксидним полімерам властивий комплекс таких властивостей (адгезійних, механічних, електричних та інших), які в багатьох випадках роблять їх незамінними як основи клеїв, лакофарбових покриттів, струмопровідних адгезивів, герметиків. Епоксидні композиції використовуються в електротехнічній, електронній, радіотехнічній галузях виробництва, а також в біології та медицині [1, 2].

Забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів досягається шляхом введення до їхнього складу мінеральних чи органічних наповнювачів різного типу [1-3], однак механізм їхнього впливу на фізико-хімічні властивості композитів залишається до кінця не з'ясованим. Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але й суттєво впливає на водостійкість,

мікротвердість, електропровідність і інші показники композиційних матеріалів [4-8]. При цьому важливим аспектом їх застосування є стійкість до дії вологи та агресивних середовищ, а також механічних навантажень.

Метою даної роботи стало вивчення впливу мінеральних наповнювачів (слюда, графіт, алюміній оксид) на хімічну стійкість та мікротвердість полімерних плівок; сформованих на основі епоксидно-амінних композитів, та встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями отриманих плівок та хімічною природою і вмістом наповнювачів.

### I. Експериментальна частина

Полімерні композити отримували на основі епоксидної смоли УП-655 (вміст епоксидних груп 23 %). Як амінний отвердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА) в кількості 12 % по відношенню до епоксидної смоли. Як наповнювачі застосовували графіт, слюду, алюміній оксид, що відрізняються хімічною природою і розміром частинок. Характеристики наповнювачів наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1**  
Фізико-хімічні характеристики мінеральних наповнювачів

Наповнювач	Густина, кг/м <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup>	Розмір частинок, мкм	Середня питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
Слюда молота типу СМФ-125 (мусковит)	3,4	80 ± 30	0,18
Графіт (колоїдний) марки С-1	1,65	45 ± 26	0,32
Алюміній оксид "ADS-3"	3,97	40 ± 15	0,36

Вміст наповнювачів варіювався в межах 0 - 30 мас.%. Композити отверджували при температурі 373 - 378 К протягом 120 хвилин.

Для визначення впливу наповнювачів на фізико-хімічні характеристики отриманих полімерних плівок були досліджені процеси водопоглинання, хімічної стійкості (дія кислот), мікротвердість епоксидних композицій. Водопоглинання наповнених епоксидних композицій досліджували в умовах витримки останніх в атмосфері з підвищеною вологістю. Зразки плівокових композитів розміром 30x15x2 мм витримувались 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.

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

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} 100\%$$

$H$  - водопоглинання (%);  $m_2$  - маса вологого зразка (г);  $m_1$  - маса сухого зразка (г).

Дія мінеральних і органічних кислот на наповнені епоксидні композити вивчалась з використанням ацетатної (оцтової) і хлоридної кислот як типових представників даного класу сполук. Масова частка ацетатної кислоти становила 9 % і 30 %; хлоридної кислоти – 35 %.

Механічні властивості (мікротвердість) полімерних плівок вивчали за допомогою консистометра Хепплера [9]. Мікротвердість визначали виходячи з проникнення ( $S$ ) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і розраховували за рівнянням:

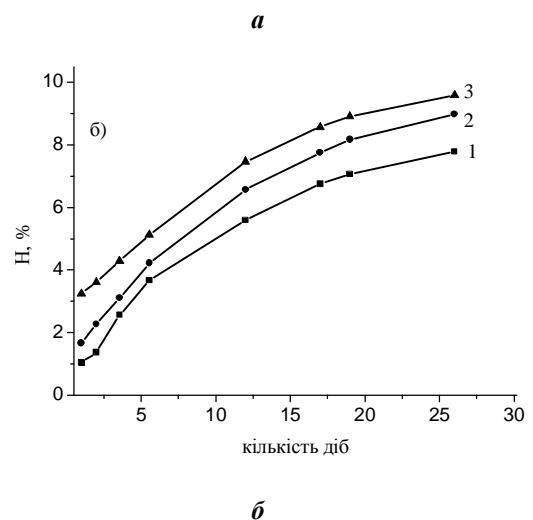
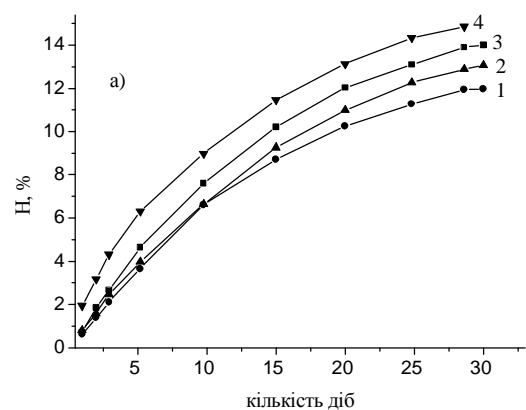
$$F_p = \frac{G}{F} = \frac{4 * G * 10^4}{p * S^2}$$

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.

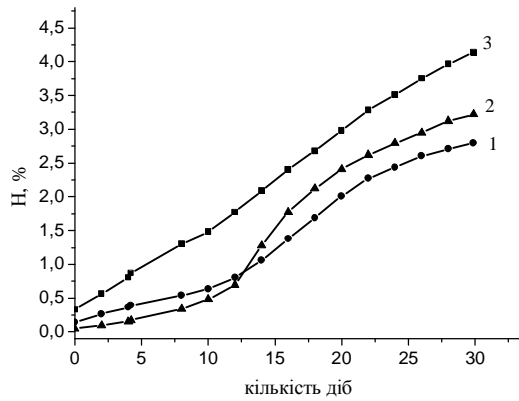
## II. Результати та обговорення

Типові кінетичні криві водопоглинання зразків наведені на рисунку 1. Як видно з представлених залежностей, протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається підвищення вмісту води у зразках з поступовим виходом кривої в область насичення. Введення наповнювача здійснює помітний вплив на швидкість водопоглинання і на кількість поглинутої води. В загальному підвищення вмісту наповнювача приводить до зниження кількості поглинутої води і до сповільнення цього процесу. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на її поверхні (рис. 1).

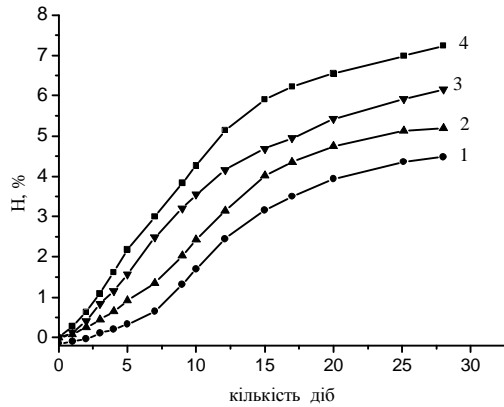
Молекули води, дифундуючи в полімер, захоплюються гідрофільними групами на поверхні частинок, що сповільнює дифузію молекул води в полімерну матрицю. Встановлено, що крім гідроксильних груп, значну роль у зв'язуванні води можуть відігравати і продукти побічних реакцій складу епоксид-епоксид, епоксид-спирт, особливо для систем з відносно низькою концентрацією отверджувача [10]. Аміни також можуть здійснювати



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



**Рис. 2.** Кінетичні криві поглинання 9 % розчину ацетатної кислоти композиційними епоксидними плівками при 30 % наповненні: 1 – графіт, 2 – алюміній оксид, 3 – слюда.



**Рис. 3.** Кінетичні криві поглинання 35% розчину хлоридної кислоти композиційними епоксидними плівками, при 5% наповненні: 1 - алюміній оксид; 2- графіт; 3- слюда; 4 – ненаповнена композиція.

вплив на гідрофільність епоксидних сполук [11].

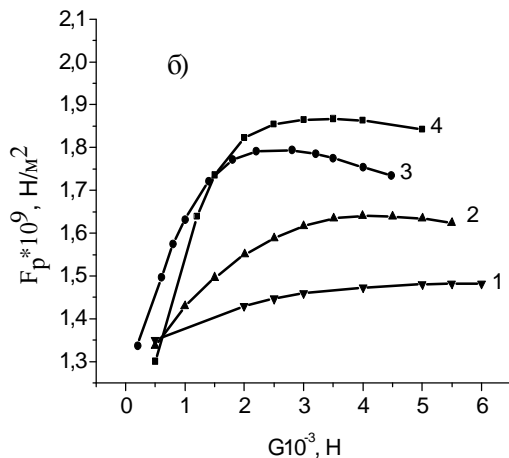
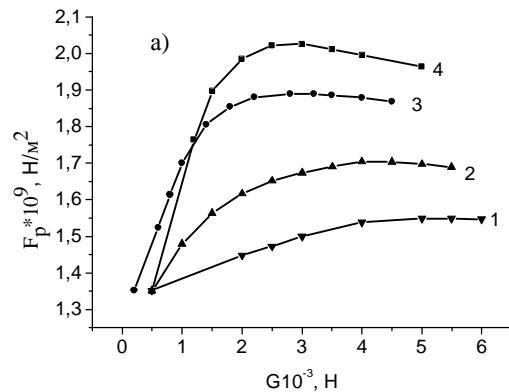
Процеси водопоглинання (сорбції води) та кислот епоксидними композиціями впливають на експлуатаційні властивості, довговічність покриттів, адгезивів, виробів, що їх містять. Крім ефекту пластифікації сорбція води приводить до зниження фізико-механічних властивостей, збільшення деформації і виникнення мікродфектів. Встановлено, що процес об'ємного водонасичення епоксидних плівок носить стадійний характер і визначається часткою вільного об'єму і його розподілом за шириною зразка. Змінюючи умови отвердіння можна отримати епоксидні композиції з оптимальним режимом вільного об'єму, що забезпечує високу водостійкість [12]. Водночас збільшення вмісту наповнювача понад 20 - 25 % спричиняє деяку «розпушувальну» дію, і сорбція води зростає.

Хімічна стійкість до дії кислот і лугів епоксидних композитів залежить від типу отверджувача, ступеня отвердіння, а також і природи наповнювача [13]. Нами було досліджено відношення наповнених

епоксидних композитів до дії мінеральних і органічних кислот. При цьому встановлено, що найбільше кислотопоглинання відбувалось протягом 24 годин витримки зразків у розчинах кислот. На рис. 2 і 3 приведені кінетичні криві хемостійкості (9 % розчину ацетатної та 35 % хлоридної кислоти) зразків, що містять 30 та 5 % наповнювача (слюда, графіт, алюміній оксид (рис 2, 3)).

Отримані залежності свідчать, що протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається поступове підвищення вмісту кислоти в плівці з поступовим виходом кривої  $H = f(\%)$  в область насичення. Швидкість поглинання більш помітна при використанні хлоридної кислоти, що можна пояснити більшою її хімічною активністю. З іншого боку слід зазначити, що в отверджених системах етерні зв'язки досить стійкі до дії органічних і мінеральних кислот і лугів [1, 2]. Зв'язки між атомами Карбону і Нітрогену амініної групи досить стійкі до дії органічних кислот. Естерні зв'язки стійкі до дії органічних кислот і менш стійкі до дії неорганічних кислот і лугів. Такі зв'язки швидше гідролізують порівняно з зв'язками C-N в смолах, які отверджені амінами [8].

Аналогічно до кривих водопоглинання, можна



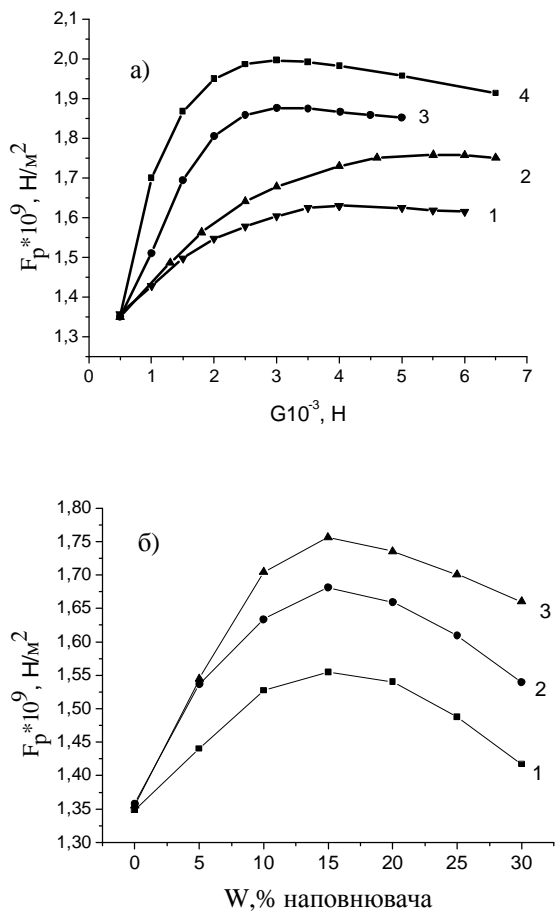
**Рис. 4.** Залежність мікротвердості від навантаження для епоксидних плівок при вмісті наповнювача а – 15 %, б – 25 % (мас). 1 - ненаповнений композит; 2 - графіт; 3 - слюда; 4 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

зробити висновок, що введення наповнювача в загальному знижує швидкість проникнення кислоти, тобто наповнена епоксидна композиція більш стійка. При цьому найменш стійка до дії кислот є плівка, наповнена слюдою.

При дослідженні фізико-механічних властивостей утворених полімерних плівок було встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість і характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. Встановлено, що при введенні наповнювачів до епоксидних композитів відбуваються зміни граничного значення кінчної точки текучості ( $F_{\text{ж}}$ ) або мікротвердості (типіві залежності наведено на рис. 4 і 5).

Введення наповнювача приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид (рис. 5, б).

Характер впливу компонентів значною мірою визначається хімічною будовою епоксидної матриці і



**Рис. 5.** (а). Залежність мікротвердості від навантаження для композитів УП-655 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при різному вмісті алюміній оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): 1 - 0; 2 - 2; 3 - 5; 4 - 20; (б) Залежність граничної мікротвердості епоксидної композиції від вмісту полімерного наповнювача 1 - графіт; 2 - слюда; 3 - алюміній оксид.

мінеральних наповнювачів. При великому вмісті наповнювача (більше за 20 %) в епоксидній матриці відбувається зменшення граничного значення кінчної точки текучості ( $F_{\text{ж}}$ ) або мікротвердості (рис. 4, 5) а при 25 – 30 % вмісті наповнювача мікротвердість падає внаслідок порушення цілісності самого зразка. Це можна пояснити тим, що рівень в'язкості наповненого зв'язуючого тим нижчий, чим більше дисперговано в ньому частинок наповнювача і при помірному ступені наповнення, в'язкість композиту підвищується, а при високому наповненні зменшується міцність контактів між частинками. В той же час підвищення вмісту наповнювача до 30 % приводить в усіх випадках до зміщення максимуму кривих області більшого навантаження. Отримані дані підтверджують припущення про наявність певної взаємодії наповнювач-епоксидна смола, що виявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах наповнювача

Як показали наші дослідження, введення наповнювача в загальному приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид.

Основним типом адсорбційних центрів на поверхні алюміній оксиду і слюди є гідроксильні групи. Їх кількість буде залежати від умов термічної обробки. Гідроксильні групи можуть існувати на поверхні адсорбента у вигляді асоційованих і ізованих ОН-груп [3]. Хімічна взаємодія епоксидної смоли з наповнювачем може протікати згідно механізму взаємодії поверхневих ОН-груп з епоксидними. При адсорбції на слюді і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вирішальну роль відіграє сильна специфічна взаємодія поверхневих ОН груп і епоксидних груп молекул олігомерів з утворенням водневих зв'язків.

Необхідно передбачити, що істотний внесок в адсорбційну взаємодію у випадку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вносять іони Al<sup>3+</sup>. Наявність їх на поверхні приводить до прояву сильного орієнтаційного ефекту, а також до можливості зв'язування молекул олігомеру з поверхнею за рахунок утворення координаційного Al...O зв'язку [14-15]. При підвищенні температури адсорбційні ефекти менш виражені і їхній вплив на мікротвердість буде менш помітним. Цей факт підтверджує думку про наявність взаємодії компонентів отверджуваної системи з поверхнею високодисперсних наповнювачів (слюда, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [13]. В той же час відомо, що епоксидні групи можуть хімічно взаємодіяти з металами або їх оксидами. Зв'язування епоксидних груп приводить до зменшення швидкості реакції при великому вмісті Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 20 %), що може привести до зростання мікротвердості. При вмісті наповнювача більше за 20 %, він виступає як хемосорбент, вибірково сорбент, речовина, що викликає деструкцію смоли. Цим можна пояснити зменшення мікротвердості у всіх випадках, та порушення цілісності самого зразка при 25-30 % вмісті наповнювача.

Незначне збільшення мікротвердості зразків у випадку наповнення графітом обумовлене, напевно, малою концентрацією гідроксильних груп, що

адсорбуються поверхнею графіту, переважанням груп -COOH, які малоактивні при каталізі реакцій епоксидна смола– отверджувач – наповнювач.

## Висновки

Отже, введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс властивостей епоксидних плівок. З досліджених мінеральних наповнювачів найбільший вплив на водопоглинання та хімічну стійкість до дії кислот спричиняє слюда, що пов'язано, ймовірно, з високою концентрацією поверхневих гідроксильних груп, що діють як “пастки” для молекул води. При зростанні вмісту слюди водопоглинання і здатність до поглинання кислот зменшується, можливо за рахунок нейтралізації її поверхневих гідроксильних груп.

Введення мінерального наповнювача суттєво впливає і на мікротвердість композитів. При цьому характер впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. При малих вмістах наповнювачів мікротвердість зростає. Найбільш суттєво це помітно при використанні як наповнювача алюміній оксиду.

**Мартинюк Г.** - кандидат хімічних наук, доцент кафедри методики викладання фізики та хімії;  
**Закодонський В.** - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;  
**Скорейко Н.** - здобувач кафедри фізики  
**Аксіментьєва О** - доктор хімічних наук, головний науковий співробітник кафедри фізичної і колоїдної хімії.

- [1] H. Li, K. Nevill, Dovidkove kerivnictvo po epoksidnih smol. Per.z angl./Pod red. N.V. Aleksandrova (Energija, Moskva, 1973).
- [2] Ju.S. Li-patov / Pod obshh. red. Fiziko-himija mnogokomponentnyh polimernyh sistem (Naukova dumka, Kiev, 1986).
- [3] T.E. Lipatova, L.S. Shejnina, Mineral'nye napolniteli i ih rol' v processe formirovanija polimerov. V kn.: Kataliz i mehanizm reakcii obrazovanija polimerov (Naukova dumka, Kiev, 1980).
- [4] Ju.S. Zajcev, Ju.S. Kochergin, M.K. Pakter, R.V. Kucher, Jepoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii (Naukova dumka, Kiev, 1990).
- [5] Jenciklopedija polimerov: V 3 t.- M.: Sov. Jencikl. 1-3, (1972-1977).
- [6] I.G. Thir, T.V. Gumenec'kij, Fiziko-himija polimeriv: Navch.posibnik (Vid.NU "L'viv's'ka politehnika", L'viv, 2005).
- [7] A. Vorobjov, Komponenti ta tehnologii (8), 25( 2003).
- [8] A.V. Buketov, Fiziko-himichni procesi pri formuvanni epoksikompozitnih materialiv / Buketov A.V., Stuhljak P.D., Kal'ba Є.M. (Zbruch.Ternopil', 2005).
- [9] V.P. Zakordons'kij, Zhurn. prikl. himii (68), 9 (1995).
- [10] A. Budnicki, The influence of water on some properties of epoxy composites. – Crosslinked E poxides. Prag. Meet. Macromol. 9 th Discuss. Conf (Prag.1986), r.20.
- [11] Ju.S. Kochergin, T.A. Kulik, A.F. Predko, Plast. massy (11), 29 (1985).
- [12] V.A. Lipskaja, A.M Ustinova, O.V. Goncharova i dr. Plast. Massy (8), 9 (1986).
- [13] Ju.A. Anisimov, Ju.N. Anisimov, Plasticheskie massy (2), 47 (2007).
- [14] G.I. Artemova, V.V. Matjuhin, V.A. Talynov, Vlijanie granicy razdela polimer-napolnitel' na process otverzhenija sljudosoderzhashhих jepoksidnyh kompaundov.- V kn."Rabotosposobnost' polimernyh materialov dlja nizkovol'noy izoljaccii. Materialy seminaru".Moskva, 46 (1985).
- [15] V.P. Zakordonskij, R.V. Skladanjuk, Vysokomolekul. soed. 43(7), 1173 (2001).

G. Martinyuk<sup>1</sup>, V. Zakordonskyi<sup>2</sup>, N. Skoreiko<sup>1</sup>, O. Aksimentyeva<sup>2</sup>

## Effect of Filler Nature on Chemical Resistance and Microhardness of Epoxy Composite Films

<sup>1</sup>Rivne State Humanitarian University, Ostafova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla&Mefodiya Str.,79005 Lviv, Ukraine

We investigated the processes of water absorption, chemical stability and microhardness of films of epoxy composites that contained as the polymer matrix the epoxy resin UP-655 and mineral fillers: graphite, mica, aluminum oxide at their content (0 - 30 % mass). It found that introduction of mineral fillers significantly affects on all complex of operating characteristics of the films. Increase of filler content, especially mica, to 20 %, resulting in slower process and reducing the quantity of absorbed moisture by films. In the study of physical and mechanical properties of filled epoxy composites was established that the introduction of mineral filler significantly affects their microhardness, and the nature of the exposure is determined by the type and filler content.

## Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість...

**Key words:** water absorption, chemical stability microhardness, epoxy composites, physical – chemical properties.