

УДК 541.64

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-1-6>

Галина МАРТИНЮК

кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри екології, географії та туризму, Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Пластова, 31в, Україна, Рівне, 33000

ORCID: 0000-0001-6842-5601

Олена АКСІМЕНТЬЄВА

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6/8, м Львів, Україна, 79005

ORCID: 0000-0003-3836-9607

Бібліографічний опис статті: Мартинюк, Г., Аксіментьєва, О. (2022). Дослідження мікротвердості гібридних органо-неорганічних полімерних композитів. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 40–45, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-1-6>

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОТВЕРДОСТІ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Проаналізовано результати визначення мікротвердості гнучких плівкових гібридних органо-неорганічних полімерних матеріалів на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, амінного отверджувача ПЕПА (поліетиленполіаміну), мінеральних (неорганічних) та органічних (полімерних) наповнювачів, а також їх суміші: електропровідного – поліаніліну (ПАН), легованого толуолсульфокислотою (ТСК) з додатковою магнетною домішкою – високодисперсним магнетитом (Fe_3O_4), які вирізняються будовою і властивостями.

Механічні властивості композитів та термореактивної полімерної суміші вивчали методом вимірювання мікротвердості та граничної мікротвердості на консистометрі Хепплера.

З'ясовано, що введення наповнювачів різної природи, а також їх суміші суттєво впливає на мікротвердість утворених полімер-полімерних композитів, причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу полімеру, так і від його вмісту.

Введення в склад реакційної суміші наповнювачів в кількості по 5 % мас. кожного призводить до утворення гібридної структури, доказом якої є виникнення синергетичного ефекту, який полягає в тому, що дія одного компонента підсилюється іншим.

Ключові слова: гібридні композити полімер-магнетит, органо-неорганічні полімерні матеріали, епоксидний композит, термореактивна суміш, мікротвердість.

Galyna MARTYNIUK

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor at Department of Ecology, Geography and Tourism, Rivne State Humanities University, 31 Plastova str., Rivne, Ukraine, 33000

ORCID: 0000-0001-6842-5601

Olena AKSIMENTYIEVA

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla and Mefodia str., Lviv, Ukraine, 79005

ORCID: 0000-0003-3836-9607

To cite this article: Martyniuk, G., Aksimentyeva, O. (2022). Doslidzhennya mikrotverdosti gibrydnykh organo-neorganichnykh polimernykh kompozytiv [Investigation of microhardness of hybrid organic-inorganic polymeric composites]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 40–45, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-1-6>

INVESTIGATION OF CONDITIONS OF FORMATION AND MICROHARDNESS OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES

In this paper presents the results of studying the regularities of formation of flexible film hybrid organo-inorganic polymeric materials based on epoxy oligomer ED-20, amine hardener PEPA (polyethylene polyamine) and a mixture of fillers: conductive - polyaniline (PANI), doped with toluenesulfonic acid (TSA) with an additional magnetic impurity - highly dispersed magnetite (Fe_3O_4), which differ in structure and properties.

The mechanical properties of composites and thermosetting polymer blends were studied by measuring the microhardness and ultimate microhardness on a HEPPLER consistometer.

It was found that the introduction of fillers of different nature, as well as their mixtures significantly affects the microhardness of the formed polymer-polymer composites, and the nature of this effect depends largely on both the type of polymer and its content.

Introduction to the reaction mixture of fillers in an amount of 5% of the mass, each leads to the formation of a hybrid structure, as evidenced by the emergence of a synergistic effect, which is that the action of one component is enhanced by another.

Key words: polymer-magnetite hybrid composites, organo-inorganic polymeric materials, epoxy composite, thermosetting mixture, microhardness.

Сучасні тенденції розвитку науки і техніки в галузі фізико-хімії наповнених полімерних компаундів зумовлюють пошук і створення нових матеріалів, які б поєднували високу технологічність (process ability) та широкий набір унікальних функціональних властивостей (Rincón, 2016), (Cheng 2014). Одним із шляхів розв'язання даної проблеми є широке використання гібридних матеріалів на основі створення композитів синтетичних полімерів з іншими добавками, як органічної, так і та мінеральної природи.

Серед полімер-гібридних матеріалів особливо виділяються гібридні полімер-магнетні системи (Sawada 2005), завдяки комплексу корисних і цікавих властивостей, що і зумовлює їх важливе значення у розвитку сучасної науки та промисловості (Aksimentyeva 2020). Особливого важливого значення сьогодні, в умовах бойових дій, набувають поверхневі покриття щодо захисту військового обладнання, екологічного захисту, в стелс-технологіях, а також в сонячній енергетиці (Dhawan 2005), (Aksimentyeva 2020).

Встановлено (Aksimentyeva 2020), (Ye 2010), що для розробки таких технологічних покриттів, зазвичай, використовують термореактивні полімерні компанди на основі епоксидної смоли, отвердника і гібридних органо-неорганічних наповнювачів, які являють собою різноманітні форми магнетного наповнювача (нанорозмірний магнетит, карбонільне залізо), а також електропровідної карбонової складової (карбонні нанотрубки та вуглецеві волокна, та ін.).

Проте поєднання таких складових не повністю забезпечує необхідні властивості

утворених композитів. Альтернативою таким гібридним наповнювачам в полімерних композиціях є використання електропровідного спряженого полімеру, а саме: поліаніліну та його похідних, який здатний зменшувати інтенсивність ІЧ- випромінювання, а також поліпшувати основні фізико-хімічні властивості (Aksimentyeva 2020), (Aksimentyeva 2020), (Аксиментьева 1992).

Одне з нерозв'язаних до кінця питань у розробці гібридних магнетовмісних полімерних композитів, є питання впливу хімічної структури і вмісту електропровідного наповнювача та магнетної складової на фізико-хімічні властивості композитів, зокрема їхня міцність та мікротвердість.

В даній роботі вивчались полімерні композити, отримані на основі епоксидної смоли ED-20, як високополімерної матриці, аміного отверджувача – поліетиленполіаміну (ПЕПА) (Мартинюк 2016), (та наповнювачів як мінеральних: магнетит (Fe_3O_4) з розмірами частинок $1,2-1,6 \pm 0,5$ нм (Опайнич, 2003), так і органічних (полімерних): поліаніліну (ПАН)] (Закордонський 2014), легованого толуолсульфо кислотою (ТСК), які вирізнялися різною будовою і властивостями. В якості електропровідних полімерного наповнювача використовували органічні напівпровідники на основі спряжених поліаміноаренів: поліаніліну, легованого толуенсульфо кислотою (ТСК). Об'єкти дослідження одержували за відомими методиками (Аксиментьева 1992), (Мартинюк 2016), (Опайнич, 2003), (Закордонський 2014). Очистка вихідних та допоміжних речовин проводилась за стандартними методиками, фізико-хімічні

їх характеристики відповідали літературним даним (Гороновський, 1997).

Були синтезовані термореактивні полімер-полімерні композити на основі епоксидної смоли ЕД-20, полімерного отвердника ПЕПА (вміст 12 % по відношенню до епоксидної смоли) та наповнювачів різної природи, мінеральних, полімерних, а також гібридних органо-неорганічних (ПАН+ Fe_3O_4). Вміст наповнювачів був обраний за теоретичними обрахунками і становив 5 % 10 % та 15 % (Aksimentyeva 2020), (Ye 2010), (Filipsonov 2019), (Orainych 2008). Типові світлини представлені на рис. 1, 2.

Слід зазначити, що фізико-хімічні властивості гібридних нанокompозитних матеріалів суттєво залежать від природи і кількості, як неорганічного (магнетного), так органічного

(електропровідного) наповнювачів, методу їх приготування, ступеня легування поліаніліну.

Суттєвим питанням щодо застосування полімерних композитів є вплив наповнювачів на механічні властивості гібридних органо-неограничних покриттів, зокрема їх мікротвердості, яка є однією з основних експлуатаційних характеристик, які визначають області їх застосування (Aksimentyeva 2020), (Ye 2010).

Механічні властивості композитів та термореактивної полімерної суміші вивчали методом вимірювання мікротвердості та граничної мікротвердості на консистометрі Хепплера (рис. 2) (Aksimentyeva 2020), (Мартинюк 2016). Мікротвердість визначали, враховуючи проникнення (S) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і обчислювали за рівнянням

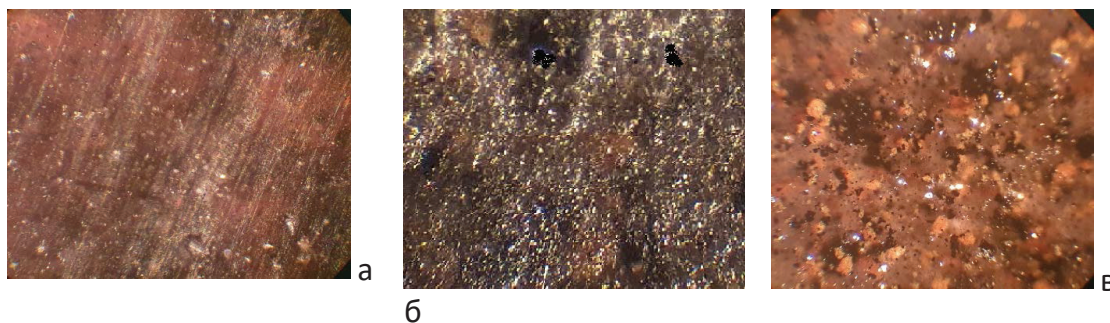


Рис. 1. Світлини полімерних композиційних плівок на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 та а) 5% (мас.) магнетної складової (Fe_3O_4); б) 5% електропровідної складової ПАН/ТСК (% мас.); в) термореактивна полімерна суміш (2,5% ПАН+2,5% Fe_3O_4)

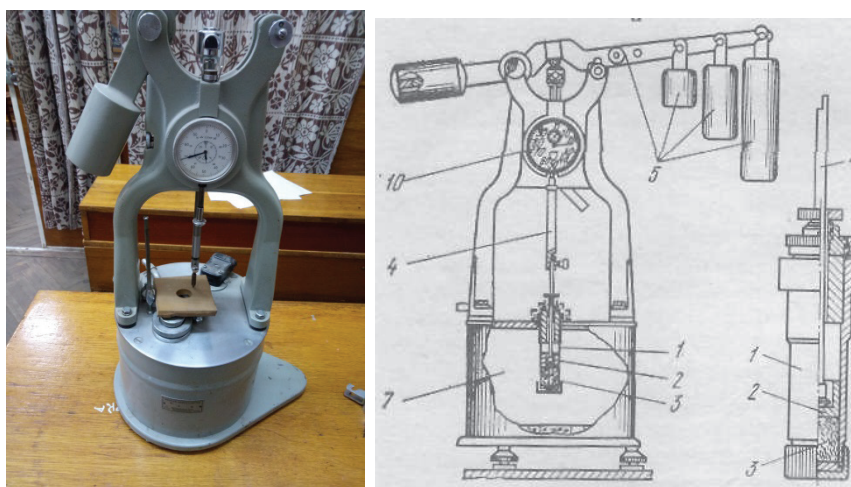


Рис. 2. Зовнішній вигляд та схематична будова консистометра Хепплера (Мартинюк 2016), (Закордонський 2014)

$$F_p = -\frac{G}{S} = \frac{4G \cdot 10^4}{\pi \cdot h^2}$$

де F_p – мікротвердість, H/m^2 , у цьому навантаженні G , H ; S – площа опорної поверхні зануреного у зразок конуса, m^2 ; h – глибина проникнення, m .

Зразки для досліджень готували методом заливки рідкого композиту в циліндричну тефлонову форму розмірами $0,5 \times 0,8 \text{ см}$ і отверджували протягом 1 години за температури 50°C . згідно з (Закордонський 2014).

Досліджуючи мікротвердість, як було встановлено (Мартинюк 2020) ненаповнена композиція, на основі епоксидної смоли ЕД-20 і отверджника ПЕПА за невеликого навантаження (до $G > 5 \text{ Н}$) характеризується невисокими показниками мікротвердості (F_∞), на рівні $7,8 \cdot 10^8 \text{ H}/\text{m}^2$. Додавання до реакційної неорганічних та органічних наповнювачів, а також їх суміші призводить до різкої зміни граничного значення кінчної точки текучості (F_∞) або мікротвердості (Aksimentyeva 2020), (Закордонський 2016), (Мартинюк 2020).

На рис. 3 зображено типові залежності мікротвердості зразків (F_p) від навантаження (G) для композитів різного складу на основі епоксидної матриці ЕД-20 зі збільшенням вмісту полімерних наповнювачів. Як можна бачити, що за малого вмісту наповнювача (до 5 % мас.), мікротвердість зростає до певного граничного значення, а залежність $F_p=f(G)$ виходить на

ділянку “плато”, де спостерігається гранична мікротвердість F_∞ за певного навантаження. (Aksimentyeva 2020),

Аналізуючи одержані результати, можна побачити, що значення мікротвердості залежить від природи та вмісту полімерного наповнювача. Для композитів, наповнених ПАН/ТСК, залежність мікротвердості від вмісту наповнювача більш складна порівняно з ненаповненою композицією. Так, за малого вмісту наповнювача (рис. 3.а, крива 1) кінчна точка текучості (мікротвердість) зростає, досягаючи максимального значення $6,63 \cdot 10^9 \text{ H}/\text{m}^2$ за 5 % наповнення ПАН/ТСК. Проте це значення є меншим порівняно з мікротвердістю ненаповненої композиції (Aksimentyeva 2020), (Ye 2010).

Тобто за такого вмісту електропровідний полімер (кислотно-легований ПАН) діє як активний наповнювач, а саме – ущільнює структуру композитів і підвищує їхню міцність. За зростання кількості наповнювача мікротвердість навіть зменшується (рис. 3.а, крива 2,3). Цей факт можна пояснити тим, що в сформованому композиті утворюється власна полімерна сітка, утворена молекулами полімерної матриці.

Введення в реагуючу суміш неорганічного наповнювача Fe_3O_4 призводить до зростання мікротвердості майже вдвічі порівняно з ПАН/ТСК, досягаючи значення $16,1 \cdot 10^9 \text{ H}/\text{m}^2$ за 5 % наповнення (рис. 3.б, крива 1.).

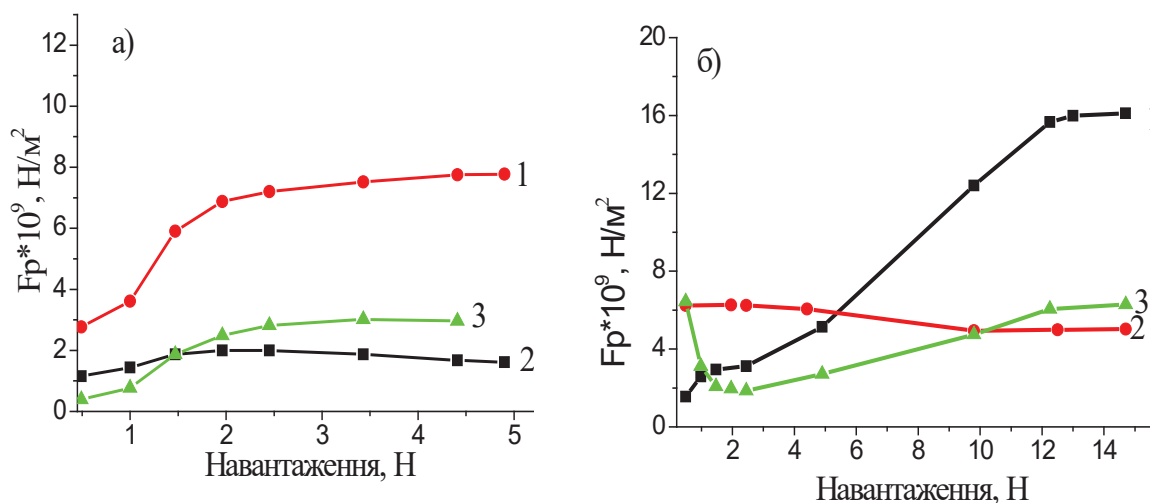


Рис. 3. а) Залежність мікротвердості композитів від навантаження для композитів ЕД-20/ ПЕПА за різного вмісту ПАН/ТСК (% мас.) 1–5; 2– 10; 3–18; б) за різного вмісту Fe_3O_4 (% мас.): 1–5; 2– 10; в–15 відповідно.

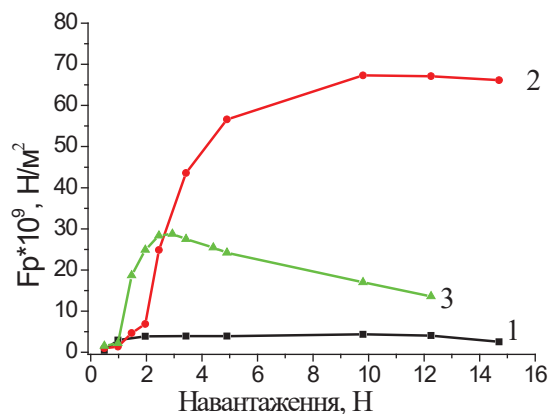


Рис. 4. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів складу ЕД-20– ПЕПА– Fe_3O_4 – ПАН/ТСК за різного вмісту наповнювачів. Сумарний вміст наповнювачів (% мас.): 1–5; 2–10; 3–15 відповідно

Дещо інша картина спостерігається за сумісного використання обох наповнювачів (ПАН/ТСК + Fe_3O_4). Як можна бачити (рис. 4), найбільше зростання мікротвердості (F_p) до $67,2 \cdot 10^9$ Н/мм² спостерігається за наявності суміші неорганічного та органічного наповнювачів в кількості по 5 % (мас.) кожного. Ймовірно в цьому випадку проявляється синергетичний ефект, суть якого полягає в тому, що за таких умов дія одного компоненту підсилюється іншим, що є доказом утворення гібридної структури. За зростання вмісту наповнювачів мікротвердість зменшується (рис 4. крива 3). Можна припус-

тити, що за концентрацій магнетиту, вищих за 10 %, частина неінкапсульованого Fe_3O_4 адсорбується на поверхні гранул полімерних оболонок, що призводить до їх відштовхування і утворення неоднорідного композиту. Це і зумовить зменшення мікротвердості утворених зразків. Експериментально встановлено, що найвища мікротвердість спостерігається за сумарного наповнення в кількості 5 % кожного компоненту, що є оптимальним вмістом для створення композиційних покриттів із захисними та міцнісними характеристиками запропонованих полімерних покриттів (Ye 2010), (Filipsonov, 2019)

ЛІТЕРАТУРА:

1. Rincón P. O. Palacios. Plasticizers. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. 2016. pp. 1–13.
2. Cheng S. Y., Liu Z. H., Deng Z. P., Ye S. T. *Infrared Technology*. 2014. 36(7), 577 p.
3. Sawada H., Yoshioka H., Kawase T. et al. Preparation of magnetic nanoparticles by the use of self-assembled fluorinated oligomeric aggregates. A new approach to the dispersion of magnetic particles on poly(methyl methacrylate) film surface. *J. Fluorine Chem.* 2005. 345 p.
4. Aksimentyeva O.I., Chepkov I.B., Filipsonov R.V., Malynych S.Z., Gamernyk R.V., Martyniuk G.V. Hybrid Composites with Low Reflection of IR Radiation *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 4. pp. 764–770. DOI: 10.15330/pcss.21.4.764-770.
5. Dhawan S. K., Singh N., Rodrigues D., J. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2003. 4(2), 105. [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(02\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(02)00053-0).
6. Aksimentyeva O., Martyniuk G., Horbenko Yu., Malynych S., Filipsonov R. Polymer-magnetite thermosetting composites with protective and antiradar functions. *Special issue of the journal «Physical and chemical mechanics of materials»*, Lviv. 2020. pp. 137–140.
7. Z. Ye, Z. Li, J. A. Roberts, P. Zhang, J. T. Wang, and G. L. Zhao, *J. Appl. Phys.* 2010. 108 (5), 054315-1-7. (<https://doi.org/10.1063/1.3477195>).
8. Спосіб получения полианилина А.С.1772110. СССР, МПК C08G73/00 / Аксиментьева Е.И., Закордонский В.П., Ковальчук Е.П. и др. Заяв. 0.1.07.90. Опубл.30.10.92. Б.И.№40. 3 с.
9. Мартинюк Г.В. Наповнені епоксидні компаунди: фізико-хімічні властивості : монографія. Рівне: О. Зень, 2016. 132 с.
10. Опайнич І. Є., Малєєв І. Й. Спосіб синтезу високодисперсного магнетиту. Патент України № 62416А . Опубл. 15.12.03. Бюл. № 12. 6 с.

11. Загордонський В. П., Аксіментьєва О. І., Крупак А. І. Синтез і властивості епоксидно-поліанілінових композитів. *Праці НТШ. Хім. науки*. 2014. Т XL. С. 9–32.
12. Гороновський І.Т., Назаренко Ю.П., Непряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев : Наукова думка. 1997. 473 с.
13. Filipsonov R., Malynych S., Aksimentyeva O., Martynyuk G. Composite polymer coatings for special purpose. Book of abstracts: VII International scientific-technical conference «The modern technologies of polymer materials obtaining and processing». Lviv, November 06–08, 2019. 42 p.
14. Opainych I. Ye., Aksimentyeva O. I., Szymczak H. et al. Polymer Assisted Fabrication and Properties of Nanocomposites with Non-Aggregated Magnetic Particles. 5th Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 31 August – 6 Sept. 2008, Lviv, Ukraine. Abstract Book. 2008. pp. 122–124.
15. 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.

REFERENCES:

1. Rincón P.O. (2016). Palacios. Plasticizers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series [in English].
2. Cheng S. Y., Liu Z. H., Deng Z. P., Ye S. T. (2014). Infrared Technology. 36(7), 577 p. [in English].
3. Sawada H., Yoshioka H., Kawase T. et al. (2005). Preparation of magnetic nanoparticles by the use of self-assembled fluorinated oligomeric aggregates. A new approach to the dispersion of magnetic particles on poly(methyl methacrylate) film surface. *J. Fluorine Chem.* 345 p. [in English].
4. Aksimentyeva O.I., Chepkov I.B., Filipsonov R.V., Malynych S.Z., Gamernyk R.V., Martyniuk G.V. (2020). Hybrid Composites with Low Reflection of IR Radiation Physics and chemistry of solid state. Vol. 21, No. 4. P. 764-770. DOI: 10.15330/pess.21.4.764-770. [in English].
5. Dhawan S.K., Singh N., Rodrigues D., J. Science and Technology of Advanced Materials. 2003. 4(2), 105 p. ([https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(02\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(02)00053-0)) [in English].
6. Aksimentyeva O., Martyniuk G., Horbenko Yu., Malynych S., Filipsonov R. (2020). Polymer-magnetite thermosetting composites with protective and antiradar functions. Special issue of the journal «Physical and chemical mechanics of materials», Lviv. P. 137–140. [in English].
7. Z. Ye, Z. Li, J. A. Roberts, P. Zhang, J. T. Wang, and G. L. Zhao, J. Appl. Phys. 2010. 108 (5), 054315-1-7. (<https://doi.org/10.1063/1.3477195>) [in English].
8. Aksimentyeva E.Г., Zakordonskyj V.P., Kovalchuk E.P. y dr. Sposob poluchenyya polyanylyna [The method of obtaining polyaniline] A.S.1772110. SSSR, MPK S08G73/00. Zayav. 0.1.07.90.–Opubl.30.10.92. B.Y'.N40.–3 s. [in Russian].
9. G.V. Martynyuk (2016). Napovneni epoksydni kompaundy: Fyzyko-ximichni vlastyvoli. [Filled epoxy compounds: Physico-chemical properties]. Rivne: O. Zen, 132 [in Ukrainian].
10. Opajnych I., Malyeyev I. (2003). Sposib syntezy vysokodispersnogo magnetytu. [Method for synthesis of highly dispersed magnetite]. Patent Ukrainy № 62416A. Opubl. 15.12.03. Byul. № 12. 6 p. [in Ukrainian].
11. Zakordonskyj V.P., Aksimentyeva O.I., Krupak A.I. (2014). Syntez i vlastyvoli epoksydno-polianilinovykh kompozytiv [Synthesis and properties of epoxy-polyaniline composites]. Praci NTSh. Xim.. nauky.T XL. 9–32. [in Ukrainian].
12. Goronovskyj Y.T., Nazarenko Yu.P., Nepryach E.F. (1997) [A brief guide to chemistry] .Kyiv: Naukova dumka, 473. [in Ukrainian].
13. R. Filipsonov, S. Malynych, O. Aksimentyeva, G. Martynyuk (2019). Composite polymer coatings for special purpose. Book of abstracts: VII International scientific-technical conference «The modern technologies of polymer materials obtaining and processing». Lviv, November 06–08, P42. [in English].
14. I. Ye. Opainych, O. I. Aksimentyeva, H. Szymczak et al. (2008). Polymer Assisted Fabrication and Properties of Nanocomposites with Non-Aggregated Magnetic Particles. 5th Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 31 August – 6 Sept. 2008, Lviv, Ukraine. Abstract Book. P. 122–124. [in English].
15. Martyniuk G., Aksimentyeva O. (2020). Vplyv elektroprovodnogo polimernogo napovnyuvacha na mikrotverdist kompozytiv z dielektrychnymy polimernymy matrycyamy. [Influence of the conductive polymer filler on thermomechanical properties of the polymer-polymer composites]. *Praci NTSh. Xim. nauky*. T. LX, 14–21 [in Ukrainian].