

УДК 544.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.199>

*Андрій КРУПАК*

## **ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ ТА ТЕРМОМЕХАНІЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ ЕД-20**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: andriy.krupak@gmail.com*

*Методами диференціальної термогравіметрії (ДТГ) та термомеханічного аналізу (ТМА) вивчено термічну стійкість та термомеханічні властивості композиту на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, отвердженого поліаніліном, допованим тетрафторборатною кислотою (РАп-ВF<sub>3</sub>). Як наповнювач використовували багатостінні вуглецеві нанотрубки з немодифікованою (ВНТ) та модифікованою фенілдіазоній тетрафторборатом поверхнею (мВНТ). Результати термомеханічного аналізу досліджених епоксиполімерних композитів свідчать про те, що введення нанорозмірного наповнювача призводить до помітного покращення термомеханічної стійкості полімерної матриці. Пониження термічної стійкості епоксидних композитів, наповнених мВНТ, має хімічну природу і пов'язано з термодесорбцією модифікатора – фенілдіазоній тетрафторборату з поверхні ВНТ.*

*Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, полімерний композит, поліанілін, диференціальна термогравіметрія, термомеханічний аналіз.*

### **Вступ**

Сучасні тенденції науково-технічного розвитку стимулюють пошук і створення матеріалів, які би поєднували високу технологічність з широким набором функціональних властивостей [1, 2]. Ці питання тісно пов'язані з однією з нагальних задач сьогодення, яка полягає у зменшенні споживання та заміні традиційних конструкційних матеріалів на основі металів, все зростаючі масштаби споживання яких зумовлює серйозні екологічні проблеми щодо обмеженості природних ресурсів і високих затрат на їхнє добування й обробку.

З іншого боку, широке використання полімерних матеріалів у техніці та побуті ставить нові завдання, що пов'язані з підвищенням стійкості цих матеріалів стосовно зовнішнього впливу природних та експлуатаційних чинників. Особливо перспективним з погляду фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів є використання наповнених епоксидних полімерів, які характеризуються унікальним комплексом фізичних, механічних, електричних, оптичних і адгезивних властивос-

тей, і сьогодні є одними з найбільш ефективних конструкційних матеріалів органічної природи [3].

Вплив наповнювачів на формування сітчастих структур реакційноздатних олігомерів має неоднозначний, часто суперечливий характер і багато в чому визначається особливостями взаємодії компонентів олігомерної композиції з поверхнею наповнювача. Здебільшого цей вплив має адсорбційну природу і пов'язаний з утворенням міжфазових шарів, властивості яких відрізняються від властивостей об'ємної фази. Є переконливі дані, що свідчать про хімічний вплив поверхневих груп наповнювача на процес формування та на властивості епокси-полімерної матриці [4, 5].

### Експериментальна частина

Наведено результати вивчення термічної стійкості епоксидного нанокompозита на основі епоксидної смоли ЕД-20 і нанорозмірного мінерального наповнювача, який використовували як багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) з товщиною стінки ~8 нм, зовнішнім діаметром ~55–65 нм та довжиною ~40 мкм. ВНТ були синтезовані в інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України [7]. Вміст наповнювача становив 0,5–2,5 % мас стосовно епоксидного олігомеру ЕД-20.

Крім того, як наповнювач використовували також вуглецеві нанотрубки, поверхня яких була модифікована прививкою фенільних груп (мВНТ). Як модифікатор використовували фенілдіазоній тетрафторборат (мВНТ) [7, 8].

Модифікація поверхні ВНТ шляхом прививки активних фенільних груп сприяє покращенню сумісності компонентів композиції. Загальновідомо, що поліпшення взаємодії між частинками сприяє рівномірному розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці, запобігає її розшаруванню і є ефективним чинником покращення всього комплексу технологічних та експлуатаційних характеристик наповнених полімерних матеріалів.

Як епоксидний олігомер використовували епоксидну смолу ЕД-20, продукт поліконденсації епіхлоргідрину та дифенілолпропану. Вміст епоксидних груп – 21,4%, гідроксильних груп – 1,5%, М.м – 380–420 г/моль.

Як отверджувач наповненої епокси-олігомерної композиції використовували комплекс поліаніліну, допованого тетрафторборатною кислотою (PAni-BF<sub>3</sub>). Підтверджено, що поєднання в комплексі (PAni-BF<sub>3</sub>) властивостей отверджувача та електропровідного компонента дає змогу отримати епоксидно-поліаніліновий композит з питомою електропровідністю на рівні 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> См/см та високими фізико-механічними властивостями [9]. Для отримання досліджуваних зразків епоксидно-поліанілінового композита використовували комплекс PAni-BF<sub>3</sub> зі ступенем легування 30%. PAni-BF<sub>3</sub> отримували шляхом обробки емеральдинової основи поліаніліну водним розчином HBF<sub>4</sub> [10]. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> в олігомерній композиції становив 10% мас. Затверднення наповнених олігомерних композицій проводили за температури 80 °С протягом 60 хв.

Дослідження термічної стійкості одержаних епоксидно-поліанілінових композитів виконували за допомогою дериватографа Q-1500D (система Паулік-Паулік-Ердей, Угорщина) в температурному інтервалі 20–700 °С та швидкості нагріву 10 К/хв у корундових тиглях. Як еталон використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Вимірювання термомеханічних властивостей проводили методом одновісного стиснення на приладі для вивчення теплостійкості полімерних матеріалів фірми

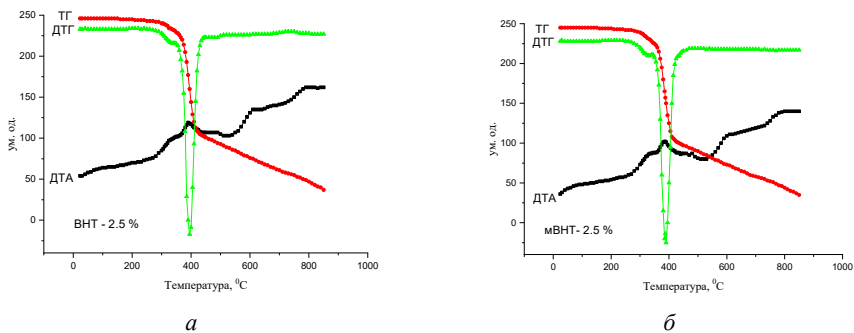
Heckert у температурному інтервалі 20–300 °С за швидкості нагріву 1,5 К/хв та навантаженні  $1 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Температуру зразка у вигляді циліндра діаметром 9 мм вимірювали низькоінерційною термопарою ХК. Деформацію зразка вимірювали за допомогою нуль-індикатора з точністю 0,01 мм.

### Результати досліджень та обговорення

Результати, які отримали під час вивчення термічної стійкості епоксидно-поліанілінових композитів, наповнених нанорозмірним мінеральним наповнювачем, – вуглецевими нанотрубками – наведені нижче.

На рис.1 (як ілюстрації) зображено термограми, які одержали під час вивчення термічної деструкції досліджуваних композитів методом диференціальної термогравіметрії. Отримані термограми характерні для просторово зшитих епоксидних полімерів, затверднених PAni-BF<sub>3</sub> при стехіометричному співвідношенні функціональних груп олігомерної композиції отверджувача й олігомеру ЕД-20 [9].

Зображені на рис. 1 ТГ-криві характеризують зміну маси композита залежно від температури. ДТГ-криві (диференціальні термогравіметричні криві) характеризують швидкість втрати маси зразка залежно від температури. ДТГ-крива дає змогу характеризувати стадійність процесу, визначити температурні інтервали перебігу окремих стадій. ДТА – диференціальна крива нагрівання фіксує різницю температур зразка й еталона, відображає характер теплових ефектів у зразку порівняно з еталоном.



**Рис. 1.** Типові термограми епоксидного композита ЕД-20 – PAni-BF<sub>3</sub>, наповненого немодифікованими (а) та модифікованими (б) вуглецевими нанотрубками. Вміст нанотрубок у композиті 2,5 % мас.

**Fig. 1.** Typical thermograms of the ED-20 – PAni-BF<sub>3</sub> epoxy composite filled with unmodified (a) and modified (b) carbon nanotubes. The content of nanotubes in the composite is 2.5% by mass.

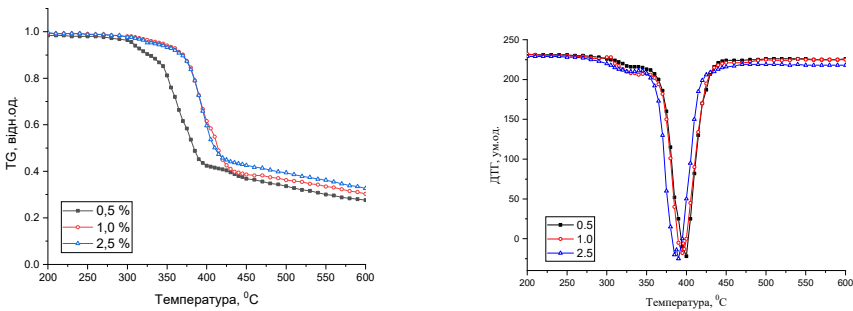
У температурному інтервалі до 250–300 °С на ТГ- та ДТГ-кривих досліджених композитів не спостерігається практично ніяких змін. Це область прогріву, область термічної стабільності полімеру. В цій області фіксуються лише деякі зміни на ДТА-кривій, зумовлені різним впливом температури на теплофізичні характеристики полімеру та еталона.

Температурний інтервал 300–450 °С – це область глибоких термохімічних перетворень полімерної матриці під впливом температури. Підвищення температури спричинює інтенсифікацію процесів розриву стосовно слабких хімічних зв'язків

полімерної матриці, зокрема C–O, C–N, N–H, C–H. Це супроводжується утворенням і виділенням низькомолекулярних продуктів деструкції та утворенням глибоко карбонізованого залишку. Цій області відповідає чітко виражена «сходінка» на ТГ-кривій і глибокий максимум на ДТГ-кривій. Втрата маси зразка в цьому температурному інтервалі становить 50–60% від початкової маси полімеру.

Подальше підвищення температури понад 600 °С, як видно з наведених даних, супроводжується різким зменшенням інтенсивності термодеструкційного процесу. Характер термодеструкційних процесів у цій області пов'язаний з хімічними перетвореннями глибоко карбонізованого залишку полімеру і загалом суттєво залежить від особливостей проведення самого процесу в інертній чи окиснювальній атмосфері. Оскільки в нашому випадку дослідження проводили в атмосфері повітря, то маємо справу з термоокиснювальною деструкцією досліджених полімерів. Тому можна вважати, що втрата маси зразка на заключному етапі термодеструкції пов'язана з високотемпературним окисненням карбонізованої полімерної матриці. Цей процес локалізується здебільшого в поверхневому шарі і має дифузійну природу. Цим пояснюється аномально низька швидкість втрати маси та лінійний характер ТГ-кривої на цій стадії процесу.

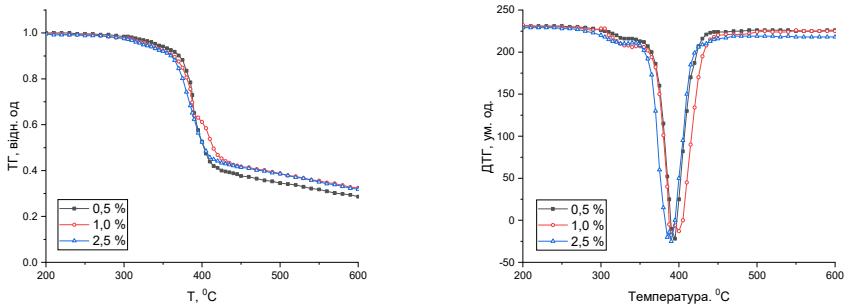
Порівняльний аналіз отриманих ТГ- та ДТГ- кривих всього масиву експериментальних результатів (рис. 2, 3) дає підстави зробити певні висновки щодо впливу природи та вмісту вуглецевих нанотрубок на процес термодеструкції епоксидно-поліанілінових композитів.



**Рис. 2.** ТГ- та ДТГ-криві композитів ЕД-20–PANi-BF<sub>3</sub> залежно від вмісту ВНТ (% мас).

**Fig. 2.** TG and DTG curves of ED-20 - PANi-BF<sub>3</sub> composites depending on the content of CNT (% by mass).

Результати аналізу отриманих ТГ- та ДТГ-кривих наведено в табл. 1 у вигляді конверсійних і температурних характеристик, а саме:  $T_{\text{п}}$  – температура початку стадії швидкої деструкції;  $T_{\text{к}}$  – температура кінця стадії швидкої деструкції;  $T_{\text{max}}$  – температура максимальної швидкості деструкції;  $\alpha_{\text{к}}$  – відносна втрата маси полімеру за  $T_{\text{к}}$ ;  $\alpha_{\text{max}}$  – відносна втрата маси полімеру за  $T_{\text{max}}$ ;  $\alpha_{600}$  – відносна втрата маси полімеру за 600 °С;  $\alpha_{800}$  – відносна втрата маси полімеру за 800 °С.



**Рис. 3.** ТГ- та ДТГ-криві композитів ЕД-20 - PAI-BF<sub>3</sub> залежно від вмісту мВНТ (% мас.).

**Fig. 3.** TG and DTG curves of ED-20 - PAI-BF<sub>3</sub> composites depending on the mCNT content (% by mass).

Наведені в табл. 1 дані свідчать про неоднозначний вплив нанорозмірного мінерального наповнювача – вуглецевих нанотрубок на термічну стійкість композита ЕД-20 - PAI-BF<sub>3</sub> в усьому досліджуваному температурному інтервалі. Зокрема, на заключних стадіях термічної деструкції за  $T > T_k$  характер термогравіметричних кривих і масові характеристики полімерів  $\alpha$  практично не залежать від природи та маси вуглецевих нанотрубок у композиті.

Водночас на початкових стадіях процесу, враховуючи області швидкої деструкції, конверсійні та температурні характеристики термодеструкції свідчать про вплив природи вуглецевих нанотрубок на процес. Якщо у випадку вихідних (немодифікованих) ВНТ значення  $T_n$  та  $T_k$  практично не залежать від вмісту ВНТ, то у випадку модифікованих ВНТ (мВНТ) втрата маси композита спостерігається за значно нижчих температур, порівняно з композитами на основі немодифікованих ВНТ. Підвищення вмісту мВНТ до 2,5 % мас спричинює подальше зниження температури  $T_n$  (табл. 1).

Ми вважаємо, що пониження термічної стійкості епоксидних композитів, наповнених мВНТ, має хімічну природу і пов'язано з термодесорбцією модифікатора – фенілдіазоній тетрафторборату з поверхні ВНТ. У працях [7, 13] методами термогравіметрії та термостимульованої десорбції продемонстрували, що термодесорбція модифікатора з поверхні ВНТ супроводжується утворенням летких продуктів у вигляді окремих атомів і фрагментів молекул модифікатора. Вони можуть відігравати роль центрів генерації вільних радикалів, здатних ініціювати процес руйнування полімерної матриці.

На рис. 4 і 5 зображено результати термомеханічного аналізу епоксидно-поліанілінових композитів у вигляді термомеханічних (ТМА) кривих – залежності відносної деформації  $\epsilon$  від температури ( $\epsilon = \Delta h/h_0$ , де  $\Delta h$  – деформація зразка,  $h_0$  – початковий розмір зразка). Для порівняння на рис. також зображена ТМА-крива для ненаповненого композита ЕД-20 - PAI-BF<sub>3</sub>. Одержані криві мають вигляд,

який типовий для просторово зшитих епоксидних полімерів, затверднених комплексом PAni-BF<sub>3</sub> [6,10].

На одержаних ТМА-кривих можна виділити три типи для просторово зшитих полімерів температурні ділянки, які характеризують особливості термодформації полімеру залежно від температури: початкова ділянка склоподібного стану, ділянка високоеластичності та заключна ділянка термомеханічної деструкції. На початкових стадіях прогріву на ТМА-кривих простежується деяке збільшення лінійних розмірів зразка (від'ємна деформація), що пов'язано з температурним ефектом лінійного розширення зразка.

Таблиця 1

**Конверсійні та температурні характеристики термічної деструкції епоксидного композита ЕД-20 - PAni-BF<sub>3</sub> з різним вмістом вуглецевих нанотрубок**

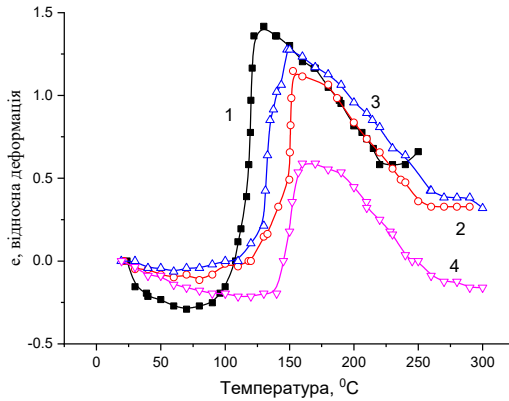
Table 1

**Conversion and temperature characteristics of thermal destruction of epoxy composite ED-20 - PAni-BF<sub>3</sub> with different content of carbon nanotubes**

Вміст нано- трубок, %	T <sub>п</sub> , °C	T <sub>к</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	α <sub>к</sub>	α <sub>max</sub>	α <sub>600</sub>	α <sub>800</sub>
ЕД-20 - PAni-BF <sub>3</sub> - ВНТ							
0,5	362	410	394	0,54	0,37	0,72	0,79
1,0	362	411	394	0,58	0,40	0,69	0,80
2,5	363	415	394	0,54	0,43	0,67	0,78
ЕД-20 - PAni-BF <sub>3</sub> - мВНТ							
0,5	309	416	401	0,53	0,41	0,71	0,80
1,0	298	412	394	0,55	0,45	0,68	0,77
2,5	275	410	389	0,55	0,47	0,67	0,80

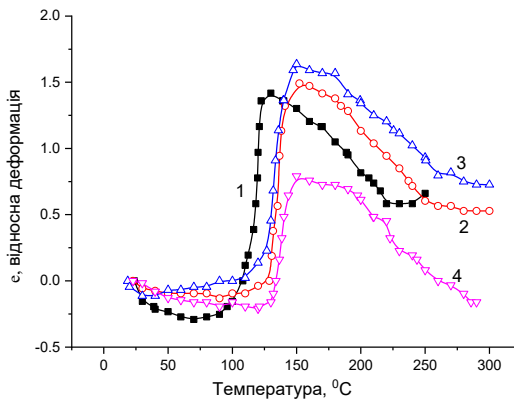
*Примітка.* Значення втрати маси α розраховано щодо вмісту полімерної компоненти ЕД-20 - PAni-BF<sub>3</sub> в композиті.

Крута висхідна ділянка термомеханічної кривої відповідає структурному переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний і є результатом розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці (α-релаксаційний процес). Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на Т-вісь за умови  $\epsilon = 0$  можна оцінити одну з важливих структурно-релаксаційних характеристик полімеру – температуру склування T<sub>c</sub>. Знайдені значення T<sub>c</sub> для досліджених композитів записано в табл 2. У табл 2. також наведено значення температури переходу епоксидно-поліанілінових композитів у високоеластичний стан T<sub>вс</sub>.



**Рис. 4.** ТМА – криві епоксидного полімеру ЕД-20-Пані-ВФ<sub>3</sub> з різним вмістом вуглецевих нанотрубок ВНТ, % мас: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5.

**Fig. 4.** TMA – curves of epoxy polymer ED-20-Pani-BF<sub>3</sub> with different content of CNT carbon nanotubes, mass %: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.5.



**Рис.5.** ТМА – криві епоксидного полімеру ЕД-20-Пані-ВФ<sub>3</sub> з різним вмістом вуглецевих нанотрубок мВНТ, % мас: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5.

**Fig. 5.** TMA – curves of epoxy polymer ED-20-Pani-BF<sub>3</sub> with different content of mCNT carbon nanotubes, mass %: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.5.

Спостережуване зменшення величини деформації  $\epsilon$  в області високоеластичності з підвищенням температури має ентропійну природу [9], а саме: підвищення кінетичної рухливості полімерних сегментів під впливом температури спричинює посилення опору полімерної матриці прикладеному навантаженню. Можливо, певну роль у посиленні жорсткості полімеру в цій області відіграють процеси

дозатвердження, що супроводжується формуванням додаткових вузлів зшивки полімерної матриці [12].

Крім характеристичних температур  $T_c$  та  $T_{ve}$ , метод ТМА дає змогу оцінити також міцнісні та структурно-молекулярні характеристики полімеру у вигляді рівноважного модуля високоеластичності  $E_\infty$  (Н/м<sup>2</sup>) та довжини міжвузлового сегмента  $M_c$  (кг/кмоль) просторової сітки. Статистичний підхід до описання пружності полімерних сіток призводить до такого виразу між  $M_c$  та  $E_\infty$  [12]:

$$M_c = 3\rho RTv/E_\infty v_0, \quad (1)$$

де  $\rho$  – густина полімеру;  $T$  – температура виходу у високоеластичний стан  $T_{ve}$ ;  $R$  – універсальна газова стала;  $v$ ,  $v_0$  – відповідно, загальна та фізично активна кількість міжвузлових зв'язків, які утворюють просторову сітку (приймається, що  $v = v_0$ ).  $E_\infty$  розраховували за формулою

$$E_\infty = F/\varepsilon_0 S. \quad (2)$$

Тут  $F$  – навантаження, що діє на зразок;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка;  $\varepsilon_0$  – величина високоеластичної деформації. Температуру  $T_{ve}$  оцінювали методом дотичних області виходу полімеру у високоеластичний стан. Значення характеристичних параметрів досліджених епоксидно-поліанілінових композитів  $T_c$ ,  $T_{ve}$ ,  $E_\infty$  та  $M_c$  наведені в табл.2.

Аналіз даних, зображених на рис 4, 5 і табл. 2, свідчить про неоднозначний вплив ВНТ та мВНТ на термодформаційну поведінку епоксидного полімеру ЕД-20-Пані-ВФ<sub>3</sub>. Зокрема, збільшення вмісту наповнювача призводить до помітного, порівняно з ненаповненим полімером, зміщення температури переходу полімеру зі склоподібного у високоеластичний стан. Значення  $T_c$  та  $T_{ve}$  у цьому випадку зростають, що особливо помітно для полімерних композитів з немодифікованими нанотрубками і у високих (2,5 %) ступенях наповнення.

Таблиця 2

**Термохімічні параметри епоксидних композитів ЕД-20-Пані-ВФ<sub>3</sub> залежно від природи та вмісту вуглецевих нанотрубок**

Table 2

**Thermochemical parameters of ED-20-PAni-BF<sub>3</sub> epoxy composites depending on the modification and content of carbon nanotubes**

Вміст наповнювача % мас.	$T_c$ , °C	$T_{ve}$ , °C	$E_\infty$ , Н/м <sup>2</sup> *10 <sup>7</sup>	$M_c$ , г/моль
0	109	121	6,6	165
ВНТ - 0,5 %	119	146	6,58	176
ВНТ- 1,0 %	126	151	7,65	153
ВНТ- 2,5 %	146	158	16,2	72
м-ВНТ- 0,5 %	123	143	6,32	181
м-ВНТ- 1,0 %	129	141	5,97	192
м-ВНТ- 2,5 %	134	146	12,4	93

Загалом термомеханічна поведінка просторово зшитих полімерів визначається особливостями структурної організації полімеру, концентрацією вузлів зшивки та природою міжвузлових зв'язків [12]. У цьому випадку термомеханічна поведінка



досліджених полімерів значною мірою буде визначатись можливістю формування додаткової просторової сітки фізичної природи з частинок наповнювача.

Формування суцільної просторової сітки фізичної природи, яка вносить помітний позитивний вплив на термомеханічний поведінку полімеру, досягається за достатньо високої концентрації наповнювача – 2,5% у нашому випадку. Про це свідчить, зокрема, різке зростання модуля високоеластичності  $E_{\infty}$  (табл. 2). Водночас недореформування суцільної фізичної структури може чинити негативний, розрихлювальний вплив на структурну організацію полімерної матриці, як це спостерігається для епоксидних полімерів з вмістом наповнювача 0,5 – 1,0 %. Це може виявлятися передусім у створенні дифузійних обмежень взаємодії функціональних груп епоксидного олігомеру та отверджувача через значне зростання в'язкості вихідної олігомерної композиції, що відбувалось у нашому випадку. З іншого боку, введення адсорбційно-активного наповнювача, зокрема модифікованих вуглецевих нанотрубок мВНТ, може призводити до пониження ефективної об'ємної концентрації функціональних внаслідок адсорбційного зв'язування їх з поверхнею. Відтак накладання факторів кінетично-дифузійної та адсорбційної природи спричинює пониження ступеня конверсії функціональних груп у процесі завершення. Це призводить до пониження концентрації ефективних вузлів зшивки та формування дефектної полімерної матриці з пониженою об'ємною концентрацією ефективних вузлів зшивки.

#### Подяка

Автор статті висловлює щирю подяку к.х.н., доценту Закардонському Віктору Панасовичу за цінні зауваження під час написання статті.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Volkov S.V., Kovalchuk E.P., Ohenko V.M., Reshetnyak O.V.* Nanochemistry Nanosystems Nanomaterials. Kyiv: Naukova dumka, 2008. (in Ukraine).
2. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline research. Polymerisation, mechanism, structural aspects, properties and application. Synthetic Metals. 2013. Vol. 177. P. 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
3. *Zaitsev Yu.S., Kochergin Yu.S., Pakter M.K., Kucher R.V.* Epoxy oligomers and adhesive compositions. Kyiv: Naukova dumka, 1999. – 198 p. (in Ukraine).
4. *Garton A., Stevenson W., Wang S.P.* The crosslinking of epoxy resins at the interface. V. Amine curing resins at carbon and graphite surface. J. Polymer Sci. 1988. Vol. 26A(5). P. 1377–1391. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260511>
5. *Zakordonskyi V., Hnatyshyn S., Skladanyuk R.* Some aspects of the influence of highly dispersed fillers on the thermal stability of epoxy polymer ED-20. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem. 2007. Vol. 43. P.119–131 (in Ukraine).
6. *Zakordonsky V., Krupak A., Aksimentyeva O.* Thermal stability of epoxy-polyaniline composites. Visnyk Lviv. Uni. 2009. Ser. Chem. Vol. 50. P. 271–279 (in Ukraine).
7. *Kovalchuk E.P., Tomilov A.P., Krupak A.I., Kovalishyn Y.S.* Synthesis and electrochemical properties of composites based on carbon nanotubes and polyaniline. Russ. J. Electrochem. 2011. Vol. 47(10). P. 1125–1128. <https://doi.org/10.1134/S1023193511100077>.
8. *Kovalchuk E.P., Krupak A.I.* Modification of benzenediazonium carbon nanotubes with tetrafluoroborate. Proc. Conf. "Applied Physical Chemistry and Nanochemistry, 2009. C.34. (Sudak 2009)" (in Ukraine).

9. *Zakordonskiy V. P., Aksimenteva O. I., Krupak A. I.* Epoxy–Polyaniline Composites: Synthesis. Structure. Properties. Computational and experimental analysis of functional materials. Apple Academic Press Inc. Canada. 2017. P. 179–219. <https://doi.org/10.1201/9781315366357-5>.
10. *Zakordonskiy V., Krupak A., Aksimentyeva O., Martyniuk G.* Synthesis and physicochemical properties of epoxy-polyaniline composites. *Visnyk Lviv. Univ.* 2008. Ser. Chem. Vol. 49(2). P. 118–125 (in Ukraine).
11. *Zakordonskiy V.P., Hnatyshyn S.Ya., Soltys M.M.* The effect of highly dispersed fillers on the thermal stability of polymers. *J. App. Chem.* 1998. Vol. 71(9). P. 1480–1484.
12. *Trostyanskaya E.B., Babaevskii P.G.* Formation of Network Polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1971. Vol. 40(1). P. 64–77. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n01ABEH001896>.
13. *Kovalchuk E.P., Krupak A.I., Ogenko V.M.* Structure and electrochemical activity of polyaniline nanocomposite - multi-walled carbon nanotubes. *Nanostructural material vision*, 2011. Vol. 3. P. 67–88 (in Ukraine).

## SUMMARY

*Andrii KRUPAK*

### THERMAL STABILITY AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The thermal stability and thermomechanical properties of an epoxy composite based on ED-20 epoxy oligomer cured with a polyaniline complex doped with tetrafluoroboric acid (PAN-BF<sub>3</sub>) The thermal stability and thermomechanical properties of an epoxy composite made from the ED-20 epoxy oligomer, cured with a polyaniline complex doped with tetrafluoroboric acid (PAN-BF<sub>3</sub>), were examined using differential thermogravimetry (DTG) and thermomechanical analysis (TMA). Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with unmodified (MWNT) and phenyl diazonium tetrafluoroborate-modified surfaces (mMWNT) were used as fillers.

At the final stages of thermal degradation at  $T > 600$  °C, the nature of the thermogravimetric curves and the conversion characteristics of polymer thermal degradation are virtually independent of the nature and mass of carbon nanotubes in the composite. At the initial stages of the process, including the region of rapid degradation, the conversion and temperature characteristics of thermal degradation indicate the influence of the nature of carbon nanotubes on the process. While in the case of pristine (unmodified) MWCNTs, the temperature of the onset of polymer mass loss  $T_p$  is practically independent of the MWCNT content, in the case of modified mMWNTs, mass loss of the composite is observed at significantly lower temperatures. An increase in the mMWNT content to 2.5 wt% causes a further decrease in the temperature  $T_p$ . The reduction in the thermal stability of epoxy composites filled with mMWNTs is chemical. It is associated with the thermal desorption of the modifier - phenyl diazonium tetrafluoroborate from the surface of MWCNTs.

The results of the thermomechanical analysis of the studied epoxy polymer composites show that the introduction of a nanoscale filler leads to a significant improvement in the thermomechanical stability of the polymer matrix. This is shown by an increase in the glass transition temperature ( $T_g$ ), the temperature of the polymer transition to a highly elastic state ( $T_{hes}$ ), and the high elasticity modulus. This effect is most significant for composites containing 2.5 wt.% carbon nanotubes.

*Keywords:* carbon nanotubes, polymer compound, polyaniline, differential thermogravimetry, thermomechanical analysis.

Стаття надійшла: 06.08.2024.  
Після доопрацювання: 08.09.2024.  
Прийнята до друку: 04.10.2024.