

УДК: 541.64:536.678.4

*Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ, Сергій ГНАТИШИН, Руслан СКЛАДАНЮК*

## **ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВПЛИВУ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ ЕД-20**

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

*Проблему термічної стійкості епоксидного полімеру розглянуто з позицій енергетичної неоднорідності хімічних зв'язків полімерної матриці та впливу високодисперсних наповнювачів — аеросилів різної природи на механізм формування і структуру полімерної матриці. Показано, що руйнування епоксидного полімеру під дією високих температур відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, а оксипропіленова ланка є найслабкішою ділянкою полімерної матриці. Введення наповнювача з високою структуруючою здатністю — аеросилу призводить до покращення термічної стійкості епоксидного полімеру, що особливо помітно у випадку гідрофобізованого аеросилу МАС-200. Вплив аеросилу на термічну стійкість епоксидного полімеру загалом має складний характер і можна пояснити в рамках так званого компенсаційного механізму.*

Термічна стійкість полімерної матриці відображає поведінку матеріалу в умовах дії температурного поля і визначається, загалом, особливостями молекулярної структури та природи полімеру, типом хімічних зв'язків та їхнім розподілом за енергіями [1]. Особливий інтерес становить дослідження термічної стійкості просторово зшитих полімерів, оскільки цей показник значною мірою залежить від ступеня зшивки та топології полімерної сітки [1 – 6].

Розмаїтість складу та структури епоксидних олігомерів і отвердників у поєднанні з можливістю їхнього порівняно простого суміщення з різними наповнювачами спричиняє надзвичайно широкий спектр властивостей композиційних матеріалів на основі сітчастих епоксидних полімерів [2, 7–9].

Введення наповнювача в олігомерну композицію надає системі принципово нові властивості, що сприяє появі низки факторів, які суттєво впливають на закономірності формування та структуру епоксидної матриці. Вплив наповнювачів на формування сітчастих структур реакційно-здатних олігомерів носить неоднозначний, часто суперечливий характер і багато в чому визначається особливостями взаємодії компонентів олігомерної композиції з поверхнею наповнювача. Здебільшого цей вплив має адсорбційну природу й пов'язаний з утворенням міжфазових шарів,

властивості яких відрізняються від властивостей об'ємної фази [10–13]. Є переконливі дані, що свідчать про хімічний вплив поверхневих груп наповнювача на процес формування та структуру епоксиолімерної матриці [13–15].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктом дослідження була епоксидіанова смола ЕД-20 зі вмістом епоксидних груп — 22,5%, гідроксильних груп — 1,25%. Як наповнювач використали два зразки пірогенного кремнезему — аеросил А-175 і метилаеросил МАС-200м з питомою поверхнею 175 і 200 м<sup>2</sup>/г (по БЕТ) відповідно. А-175 та МАС-200 у цьому випадку виступають як дисперсні фази з гідрофільною (А-175) та гідрофобною (МАС-200м) поверхнею. Наповнювачі перед використанням піддавали термічній обробці при 373 К у вакуумі для видалення фізично адсорбованої вологи. Масовий вміст наповнювачів у композиції змінювали в межах від 0 до 15% мас. Як зшиваючий агент (отвердник) епоксидних композицій використали м-фенилендіамін (м-ФДА), очищений вакуумною перегонкою (аргон, фракція з  $T_{\text{кип}} = 403 \text{ К}$  при 660 Па). У всіх випадках співвідношення епоксидних і амінічних груп становило 2:1. Дослідження термічної стійкості ненаповненої епоксидної смоли проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на автоматичному спектрофотометрі Specord-80 (ширина щілини — 12 см<sup>-1</sup>, час інтегрування — 1 с). Зразки для досліджень готували у вигляді плівок полімеру на підложці КВr. Для дослідження термічної стійкості наповнених епоксидних композицій було використано метод диференціальної термогравіметрії (дериватограф Q-1500D). Термогравіметричні дослідження проводили в температурному інтервалі 293–773 К (швидкість нагріву 5 К/хв.). Зразки готували шляхом механічного подрібнення отверджених композицій. Масу зразків підбирали, щоб вміст полімеру у всіх випадках був однаковим і становив 250 мг. Термодеструкцію проводили в корундових тиглях у повітряній атмосфері. Обробку одержаних термограм проводили за методикою, описаною в [16].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати ІЧ-аналізу свідчать, що помітні зміни в ІЧ-спектрах епоксидно-амінного полімеру, підданого термообробці, простежуються при температурах 473 К і вище.

На рис. 1 показано ІЧ-спектри плівок епоксидного полімеру (інтервал 1620–1800 см<sup>-1</sup>), які піддали термообробці при 503 К протягом різного часу. Як видно з рисунка, по мірі прогріву в спектрах поступово виникають і чітко виділяються спектральні смуги 1650, 1660 та 1675 і 1690 см<sup>-1</sup>. Зростає інтенсивність і розділеність спектральних смуг в області 1715–1740 см<sup>-1</sup>.

Найсуттєвішими є зміни в спектральних областях 1620–1800 см<sup>-1</sup>, 2800–3000 см<sup>-1</sup> і 1000–1300 см<sup>-1</sup>, які відповідають характеристичним коливанням карбонільної і олефінової груп (1620–1800 см<sup>-1</sup>) і які залежно від замінників можуть давати цілу гаму спектральних смуг (табл. 1), а також метильної (2870–2970 см<sup>-1</sup>), ефірних C<sub>al</sub>-O (1040 см<sup>-1</sup>) та C<sub>ar</sub>-O (1256 см<sup>-1</sup>) груп [17] (табл. 1).





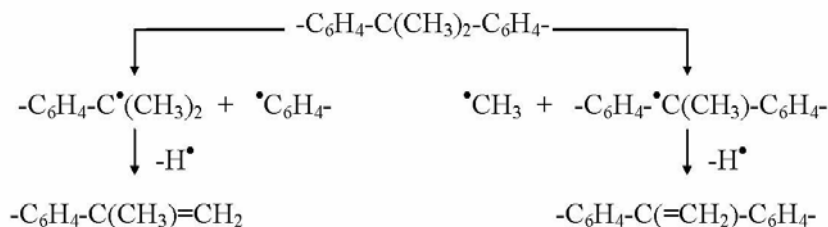
Поява і ріст інтенсивностей смуг поглинання 1630, 1680 і 1650  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають коливанню  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , свідчать про кілька шляхів утворення олефінових структур. Один із можливих шляхів — дегідратація оксипропіленової ланки епоксидного фрагмента полімерної матриці за схемою III:

### Схема III



Цей механізм пояснює спостережуване пониження інтенсивності смуги поглинання 1127  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням групи С-ОН вторинних спиртів. Інший можливий шлях утворення олефінових ланок може бути пов'язаний з руйнуванням зв'язків  $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{al}}$  і  $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{ar}}$  в діановому угрупованні (схема IV). Про високу ймовірність проходження процесу за схемою IV свідчить те, що проміжними продуктами в цьому випадку є стабільні третинні фенілзаміщені радикали, внаслідок чого енергія зв'язку  $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{ar}}$  діанової ланки послаблена на 60–80 кДж/моль порівняно з тим самим зв'язком в алкілбензолах, а енергія зв'язку  $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{al}}$  — на 80–100 кДж/моль порівняно з тим самим зв'язком в аліфатичних вуглеводнях [19].

### Схема IV

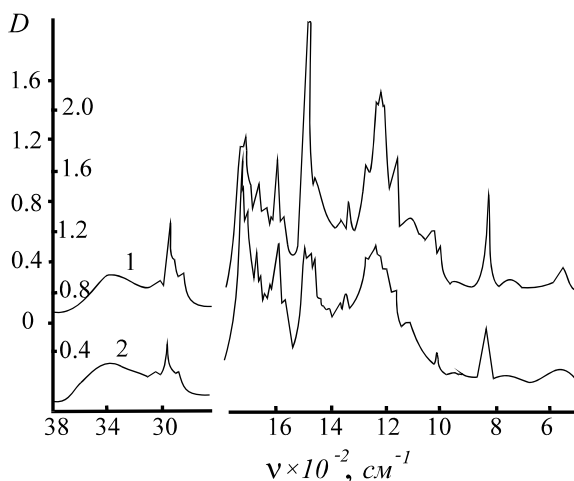


З приводу механізму процесу дегідратації оксипропіленової ланки при 503 К варто зазначити таке. В [23–25] вказується, що відщеплення води може відбуватись через утворення циклічного перехідного стану, що є високотемпературним процесом і вимагає 330–370 кДж/моль. Водночас реакція дегідратації за радикальним механізмом є менш енергоємною (210–250 кДж/моль [20]), і, відповідно, може відбуватись за більш низьких температур. Одержані дані свідчать на користь радикально-ланцюгового механізму.

Поява в ІЧ-спектрах термічно оброблених полімерів смуг 1690–1740  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про те, що радикали, які утворюються в результаті розриву зв'язків, вступають у реакцію внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного заміщення водню в бензоліному ядрі з наступним диспропорціонуванням (схема V):



яких чітко ідентифікуються смуги поглинання, характерні для ОН-груп, фенільних ядер, С-Н та ArO-зв'язків. Серед всієї гама продуктів піролізу в цьому температурному інтервалі утворюються значні кількості фенолу та його похідних [21, 23, 25–26].

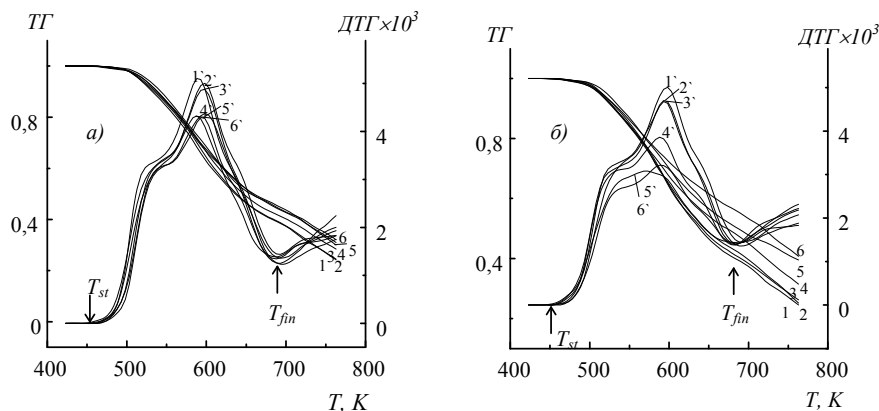


**Рис. 2.** ІЧ-спектри полімерних плівок ЕД-20 після термообробки протягом 1 год. при 530 К (спектр 1) та 573 К (спектр 2).

Процес деструкції композицій ЕД-20-МФДА, наповнених аеросилами А-175 та МАС-200м має деякі свої особливості. На рис. 3 (а, б) показано криві втрати маси (ТГ – криві), які виражають залежність втрати маси зразка в % від температури та диференціальні криві втрати маси зразка (ДТГ – криві), які виражають температурну залежність швидкості втрати маси зразка в % хв<sup>-1</sup>. Як видно, одержані ДТГ – криві термодеструкції в усіх випадках є асиметричними, що свідчить про складний характер деструкційного процесу. В [5] на підставі математичного моделювання процесів термічної деструкції просторово зшитих полімерів показано, що асиметрія ДТГ-максимуму є наслідком одночасного проходження декількох послідовних елементарних процесів, розділених за температурною шкалою, кожен з яких характеризується своїм набором кінетико-активаційних параметрів. У випадку просторово зшитих епоксидних полімерів можна говорити про квазіелементарні процеси, які можна розглядати як сукупність послідовних і паралельних реакцій, що характеризуються близькими кінетичними та активаційними параметрами і які відбуваються в більш-менш вузькому температурному інтервалі. Зокрема, у випадку ненаповненого епоксидного полімеру ДТГ-максимум може бути розділений на три квазіелементарні максимуми, температурне положення яких відповідає 528, 597 та 645 К [16]. Наявність наповнювача певною мірою змінює хід деструкційного процесу полімерної матриці і цей вплив тим помітніший, чим вища концентрація дисперсної фази в системі.

Це виявляється в зниженні інтенсивності ДТГ – максимуму та незначному дрейфі його температурного положення у бік нижчих температур.

У випадку композицій з МАС-200м при  $\varphi = 15 - 20\%$  мас. (рис. 3б; криві 5'-6') можна простежити деяке виродження асиметрії ДТГ - максимуму, що може бути пов'язано з нівелюючим впливом наповнювача на стадійність процесу деструкції та зміною вкладу окремих стадій в сумарний ефект руйнування полімеру. На ТГ - кривих вплив А-175 та МАС-200м виявляється в зменшенні втрати маси системою з температурою при збільшенні концентрації твердої фази (рис. 3, криві 1 - 6).



**Рис. 3.** ТГ - криві (1 - 6) та ДТГ - криві (1' - 6') деструкції епоксидно-амінних композицій з різним вмістом (% мас.) аеросилу А-175 (а) та МАС-200м (б): 1,1' - 0; 2,2' - 2,5; 3,3' - 5; 4,4' - 10; 5,5' - 15 та 6,6' - 20.

Відповідно до уявлень, розвинутих в працях [5, 16], складний характер термогравіметричних кривих деструкції просторово зшитого епоксидно-амінного полімеру, крім суто хімічного аспекту, пов'язаного з поетапним проходженням процесу внаслідок різної енергетичної міцності хімічних зв'язків, відображає також особливості мікроструктурної організації полімерної матриці. Кожна з виділених на ДТГ - кривій квазіелементарних стадій деструкції характеризує певні стадії руйнування структури полімерної матриці (рис. 4).

Області температур 473 - 523 К відповідає переважне руйнування міжглобулярних зв'язків - колоїдно-дисперсний рівень структурної організації полімерної матриці; 523 - 623 К - руйнування глобулярних утворень - глобулярний рівень; температурна область > 623 К - остаточне руйнування фрагментів макромолекулярних утворень, поглиблення окиснювальних процесів - макромолекулярний та молекулярний рівні структурної організації полімерної матриці. Про високу ймовірність такого розвитку деструкції у випадку композицій ЕД-20-МФДА свідчать дані по кінетиці гелеутворення цих систем [27], з яких випливає, що процес формування полімерної матриці відбувається за мікротгелевим механізмом. В рамках цього механізму в процесі тверднення формуються просторово зшиті мікробласти (мікротгель), що є однією з причин гетерофазової мікроструктури матриці.



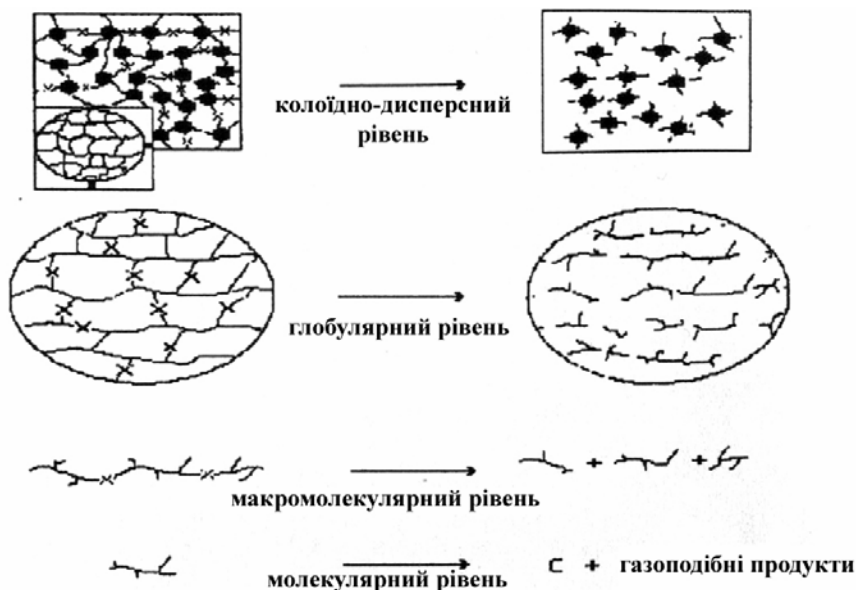


Рис. 4. Структурно-топологічна схема термічної деструкції епоксидного полімеру.

При введенні наповнювача мікротгелевий механізм формування епоксиполімерної матриці поглиблюється, оскільки завдяки фізичному структуруванню роль мікротгелю виконують кластери, утворені наповнювачем. Характеристики квазіелементарних стадій, виділених математичною обробкою ТГ- та ДТГ- кривих за методикою, описаною в [16], для ненаповненого полімеру ЕД-20-МФДА та композицій з аеросилом наведено в табл. 2.

Аналіз наведених у табл. 2 результатів розрахунку показує, що найбільший вклад у деструкційний процес — 63–73% — вносить стадія 2 із максимумом при 590–597 К. Вклад початкової стадії процесу (стадія 1) становить 20–25%, заключної — не більше 14%. У випадку композицій з МАС-200м заключна стадія процесу зі збільшенням концентрації наповнювача поступово вироджується.

Кінетичний порядок першої та другої стадій близький до одиниці. Енергія активації процесу деструкції для першої стадії помітно знижується зі збільшенням концентрації наповнювача. Особливо чітко така тенденція виявляється у випадку МАС-200м: енергія активації тут знижується від 104 кДж/моль для ненаповненої композиції до 31 кДж/моль для композиції при  $\varphi = 20\%$  мас. Для композицій з А-175 енергія активації початкової стадії деструкції знижується до 84 кДж/моль при  $\varphi = 20\%$  мас. Енергія активації процесу деструкції для другої та третьої стадій практично не залежить від вмісту та природи наповнювачів і становить 94–102 та 116–121 кДж/моль відповідно.

Таблиця 2

## Температурно-конверсійні та кінетико-активаційні параметри деструкції наповнених композицій ЕД-20-МФДА

φ, %	T <sub>пр.</sub> , К	Стадії процесу	Вклад стадії, %	T <sub>max</sub> , К	Порядок реакції	Енергія активації, кДж/моль
Ненаповнена композиція						
0	549	1	23.3	528	1.2	104
		2	63.1	597	1.3	94
		3	13.6	645	0.1	119
Наповнювач А-175						
2.5	555	1	23.3	521	0.9	103
		2	63.0	590	1.4	94
		3	13.7	644	0.1	121
5	556	1	21.9	529	1.1	101
		2	64.1	596	1.3	94
		3	14.0	651	0.2	120
10	562	1	23.0	529	0.8	99
		2	62.7	597	1.3	95
		3	14.3	646	0.1	112
15	556	1	20.8	522	1.0	95
		2	67.3	592	1.4	95
		3	11.9	649	0.1	116
20	554	1	24.7	532	0.9	84
		2	64.6	595	1.3	93
		3	10.7	649	0.3	120
Наповнювач МАС-200м						
2.5	549	1	24.1	522	1.2	98
		2	63.1	595	1.4	100
		3	12.8	651	0.6	121
5	550	1	26.2	523	1.2	93
		2	67.8	594	1.3	96
		3	6.0	651	0.2	119
10	560	1	25.1	520	1.2	85
		2	71.4	590	1.2	99
		3	3.5	641	0.1	118
15	565	1	26.2	524	0.8	75
		2	72.0	590	1.2	100
		3	1.8	641	0.1	118
20	574	1	27.1	523	0.8	31
		2	72.9	594	0.1	102
		3	--	--	--	--

Можна припустити, що у випадку наповнених аеросилом епоксидно-амінних полімерів залежність енергії активації процесу деструкції є наслідком впливу наповнювача на процес формування полімерної матриці та

її структуру. На це, зокрема, вказується в роботі [5], де на основі даних малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання встановлена кореляція між величиною енергії активації деструкції та параметрами структури наповнених епоксидних полімерів. Очевидно, що у випадку полімерів, наповнених аеросилом, залежність енергії активації від ступеня наповнення також є відображенням структурного аспекту впливу наповнювача на процес термічної деструкції матриці, з позицій якого перша стадія з максимумом при 525 – 530 К відповідає руйнуванню міжглобулярних зв'язків полімерної матриці, рівень напруженості яких є найвищою. До таких можна віднести хімічні зв'язки C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>N, C-O, C-N, C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>O, які, як свідчать результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, зазнають значних перетворень в інтервалі температур 473 – 530 К. Головно це фрагменти оксипропіленової ланки, яка утворюється в результаті розкриття епоксидного циклу при його взаємодії з амініними групами отвердника. Хоча для низькомолекулярних сполук енергії розриву цих зв'язків значно відрізняються [19], для епоксидно-амінного полімеру ці відмінності нівелюються, причиною чого є напруженість зв'язку, яка у випадку сітчастих полімерів є одним з важливих факторів, який визначає міцність полімерної матриці в цілому [1]. Очевидно, що у випадку наповнених систем ступінь напруженості зв'язків залежатиме від густини хімічних зшивок епоксидно-амінної сітки, з одного боку, а з іншого — від концентрації дисперсної фази в системі.

Результати ТГ – аналізу дають підстави зробити певні висновки щодо впливу природи наповнювача та його вмісту на термічну стійкість епоксидних композитів. Для оцінки термічної стійкості полімерів часто використовують або конверсійні характеристики деструкції α<sub>T</sub>, або значення температур, які відповідають певним характеристичним ділянкам термогравіметричної кривої, зокрема температуру максимальної швидкості деструкції T<sub>max</sub>. Термічну стійкість полімерів можна характеризувати так званою умовною температурою деструкції IPDP, значення якої розраховується за спеціальною графічною процедурою і вимагає строгої стандартизації умов проведення процесу [3]. Враховуючи особливості процесу деструкції для оцінки термічної стійкості просторово зшитих епоксидних полімерів нами запропоновано використати значення так званої приведеної температури деструкції T<sub>пр</sub>, яка оцінюється на основі прямих експериментальних даних згідно з рівнянням [5 – 6]

$$T_{пр} = (1 - \alpha_{кінц})(T_{кін} - T_{поч}) + T_{поч}, \quad (1)$$

де T<sub>поч</sub>, T<sub>кін</sub> — температура початку і кінця області швидкої деструкції; α<sub>кін</sub> — втрата маси полімеру при T<sub>кін</sub>. Значення T<sub>поч</sub>, T<sub>кін</sub> та α<sub>кін</sub> визначаються за ДТГ – та ТГ – кривими (рис. 3). Одночасне використання ТГ – та ДТГ – кривих забезпечує надійну оцінку параметра T<sub>пр</sub>. Значення T<sub>пр</sub> є інтегральним показником, який враховує конверсійні та температурні характеристики деструкційного процесу. Перевагою використання цього параметра перед IPDP є те, що він відноситься до найбільш важливої, з погляду перебігу процесу, області максимальної швидкості деструкції і може бути легко розрахований на основі експериментальних даних. Довірчий інтервал визначення величини T<sub>пр</sub> для досліджених епоксидно-

амінних композицій не перевищував  $\pm 2$  К при рівні значимості 0.95. Розраховані значення  $T_{пр}$  наведені в табл. 2.

Із наведених у табл. 2 даних випливає, що для композицій, наповнених А-175 величина  $T_{пр}$  зі збільшенням концентрації наповнювача в системі змінюється немонотонно. При  $\varphi \leq 10\%$  мас. відбувається зростання  $T_{пр}$  від 549 К для ненаповненої композиції до 562 К при  $\varphi = 10\%$  мас. При подальшому збільшенні концентрації А-175  $T_{пр}$  знижується до 554 К при  $\varphi = 20\%$  мас. У випадку МАС-200м простежується монотонне підвищення  $T_{пр}$  від 549 К для ненаповненої системи до 574 К при  $\varphi = 20\%$  мас. Причиною цього є складний компенсаційний механізм впливу А-175 на структуру полімерної матриці. Передусім це зниження ступеня зшивки в процесі хімічної реакції зі збільшенням концентрації наповнювача [27]. В умовах термічної обробки непрореаговані епоксидні групи виступають як центри генерації активних радикалів та ініціюють процес розриву полімерних ланцюгів епоксидно-амінної матриці [23, 28]. Така картина є типовою для епоксидно-амінних композицій, наповнених оксидними наповнювачами, введення яких призводить до неповної конверсії функціональних груп [5 – 6, 27].

Іншим, протилежним за характером впливу на термічну стійкість полімерної матриці, є фактор структурної стабілізації полімеру наповнювачем. Суть його полягає в тому, що наповнювач в певній мірі може проявляти стабілізуючий вплив на полімерну матрицю, оскільки його введення сприяє збільшенню щільності матриці і зниженню молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксидно-амінної сітки, цим самим знижуючи реакційну здатність полімерних ланцюгів у процесі термічної деструкції [29]. Залежно від того який із цих факторів вносить більший вклад, значення  $T_{пр}$  може як зростати, так і спадати зі збільшенням ступеня наповнення системи. Отже, вплив наповнювача на термічну стійкість епоксидно-амінної матриці визначається низкою факторів, пов'язаних з його впливом на процес одержання та на структуру полімеру.

У випадку композицій з А-175, несприятливим фактором у плані термічної стійкості є неповна конверсія функціональних груп в процесі формування полімеру, оскільки непрореаговані епоксидні й амінні групи при підвищених температурах є центрами генерації радикалів, здатних ініціювати деструкцію макроланцюгів полімеру. Незважаючи на це, вплив А-175 загалом має стабілізуючий характер, оскільки завдяки вираженому структуруючому ефекту, введення його в композицію сприяє збільшенню щільності матриці і зниженню молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксидноамінної сітки, що призводить до зниження реакційної здатності полімерних ланцюгів в процесі термічної деструкції. Очевидний взаємно протилежний характер впливу зазначених факторів може бути однією з причин немонотонної зміни інтегральних показників термічної стійкості полімерної матриці при збільшенні концентрації А-175 в композиції. Для композицій наповнених МАС-200м — наповнювачем, що практично не впливає на глибину отверднення епоксидно-амінної композиції [27], фактор структурної стабілізації полімеру сприяє законотвірному підвищенню термічної стійкості матриці при збільшенні в ній концентрації наповнювача.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. — М.: Химия, 1984. — 1056 с.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства. — М.: Наука, 1979. — 248 с.
3. Sickfeld J., Mielke W. Application of Thermal Analysis for the Investidation of Epoxy Resins // Progr. Org. Coatings. — 1984. — V. 12. — P. 27 – 116.
4. Day R.E. The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilization of polymers in the plastic industry// Polym. Degrad. and Stability. — 1990. — V. 18. — P. 73 – 92.
5. Гнатишин С.Я. Кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних композитів: Дис... канд. хім. наук: — Львів, 1995. — 168 с.
6. Закардонский В.П., Гнатишин С.Я., Солтыс М.Н. Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных полимеров// Журн. прикл. химии. — 1998. — Т. 71, № 9. — С. 1480–1484.
7. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 415 с.
8. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. акад. Липатова Ю.С./ в 2-х томах. — М.: Химия, 1991. — Т. 1. — 375 с.
9. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. — К.: Наук. думка, 1990. — 198 с.
10. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. Исследование процессов, сопровождающих отверждение диглицидиловых эфиров в присутствии порошкообразных наполнителей, и их влияние на физико-механические свойства отвержденных связующих // Высокомолекул. соед. — 1973. — Т.15, А, № 3. — С. 612-620.
11. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. Исследование структуры и свойств эпоксидных смол, отверждаемых аминными отвердителями в присутствии наполнителя // Высокомолекул. соед. — 1973. — Т.15А, №5. — С. 1080 – 1086.
12. Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Попова Н.Г., Носалевич И.М. Исследование молекулярной подвижности в эпоксидных полимерах на различной стадии отверждения в объеме и границе раздела // Высокомолекул. соед. Серия А. — 1971. — Т. 13, № 11. — С. 2601 – 2606.
13. Garton A., Stevenson W., Wang S.P. The crosslinking of epoxy resins at interfaces. V. Amine cured resins at carbon and graphite surfaces // J. of Polym. Sci. — 1988. — Vol. 26A, № 5. — P. 1377 – 1391.
14. Нечитайло Л.Г., Калинин А.С., Петько И.П., Пилипенко Т.И., Чехута О.М. Кинетика отверждения эпоксидных олигомеров ароматическим амином в присутствии углеродного волокна // Композиц. полим. матер. — 1991. — Вып. 39. — С. 7 – 12.
15. Брык И.Т. Химия поверхности дисперсных твердых веществ и ее влияние на процессы синтеза наполненных полимеров // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем (сб. ст). — 1982. — Вып. 14. — С. 64 – 73.

16. *Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M.* Thermal degradation of epoxy polymer. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data // *Polysh. J. Chem.* — 1998. — Vol. 72. — P. 2610 – 2620.
17. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 210 с.
18. *Закордонский В.П., Складанюк Р.В.* Механизм и кинетические особенности начальных стадий низкотемпературной деструкции эпоксиаминного полимера // *Укр. хим. журн.* — 1998. — Т. 64, № 9. — С. 62 – 68.
19. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971. — С. 64.
20. *Зархина Т.С., Зеленецкий А.Н., Зархин Л.С. и др.* Механизм термической деструкции низкомолекулярных соединений, моделирующих строение сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических и алифатических аминов // *Высокомолекул. соед.* — 1982. — Т. 24А, № 3. — С. 584 – 595.
21. *Зархина Т.С., Зархин Л.С., Кармилова Л.В. и др.* Механизм термической деструкции сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических и алифатических аминов // *Высокомолекул. соед.* — 1982. — Т. 24А, № 11. — С. 2429 – 2442.
22. *Кутанов Е.А., Ильченко Л.Г., Гибова С.К., Бычков С.Г.* О термоокислении эпоксидных полимеров, отвержденных *m*-фенилендиамином // *Высокомолекул. соед.* — 1992. — Т. 34Б, № 1. — С. 50 – 56.
23. *Жорина Л.А., Зархин Л.С., Кармилова Л.В. и др.* Термическая и термоокислительная деструкция полимеров на основе эпоксидов и ароматических аминов // *Высокомолекул. соед.* — 1981. — Т. 23А, № 12. — С. 2799 – 2812.
24. *Bellenger V., Fontaine E. Fleishman A. et al.* Thermogravimetric study of amine cross-linked epoxies // *Polym. Degradation & Stability.* — 1984. — Vol. 9, № 4. — P. 195 – 208.
25. *Зархина Т.С., Зеленецкий А.Н., Кармилова Л.В. и др.* Механизм начальных стадий термической деструкции сетчатых полимеров на основе эпоксидов // *Докл. АН СССР.* — 1978. — Т. 239, № 2. — С. 360 – 363.
26. *Сироватка Л.А., Дмитриев Т.В., Бортницкий В.М.* Термо- и механо-деструкция антифрикционного композиционного материала с эпоксидным связующим // *Композит. полим. матер.* — 1988. — Вып. 38. — С. 49 – 53.
27. *Складанюк Р.В., Закордонский В.П.* Влияние физического структурирования на кинетику реакции эпоксид-амин в наполненных системах // *Высокомолекул. соед.* — 2004. — Т. 47А, № 1. — С. 34 – 43.
28. *Петько И.П., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.* Влияние химического строения эпоксиолигомеров на тепло- и термостойкость полимеров // *Композиц. полим. матер.* — 1987. — Вып. 34. — С. 10 – 17.
29. *Деев И.С., Кобец Л.П.* Структурообразование в наполненных терморезистивных полимерах // *Коллоидн. журн.* — 1999. — Т. 61, № 5. — С. 650 – 660.

**SUMMARY****Viktor ZAKORDONSKIY, Sergij HNATYSHYN, Ruslan SKLADANYUK****SOME ASPECTS OF HIGH-DISPERSED FILLERS INFLUENCE ON THERMAL STABILITY OF ED-20 EPOXY POLYMER***Ivan Franko National University of Lviv*

The problem of thermal stability of epoxy polymer was examined from the positions both of the energetic heterogeneity of chemical bonds of polymeric matrix and the influence of high-dispersed fillers (aerosils of different nature) on mechanism of formation and structure of polymeric matrix. It was shown that the destruction of epoxy polymer under the high temperature influence occurs by the chain-radical mechanism and oxypropylene chains are a feeble part of polymeric matrix. Addition of fillers with high structure-forming ability leads to the improvement of thermal stability of epoxy polymer. This appearance is especially noticeable in the case of hydrophobic aerosil MAC-200. In general the influence of aerosil on thermal stability of epoxy polymer has a complicated nature and could be explained in the framework of so called "compensating mechanism".