

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 678.686:678.01.537.63

В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, С.В. Рябов, Т.В. Дмитрієва

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТВЕРДНЕНИХ У СТАЛИХ ФІЗИЧНИХ ПОЛЯХ

By using the methods of DSC, TGA-DTG analysis, we study nanocomposites composition EP-3 % CdO and EP-3 % (CdO + PAn) cured under standard conditions in constant magnetic or electric fields. We show that these factors affect the segmental mobility of interstitial cross-linked polymer fragments and the specific heat jump. The interaction of external magnetic field only with dipole molecules of the sample EP-3 % CdO causes a partial change in its structure. Analytical processing of DSC thermograms showed that introduction of the polyaniline (PAn) and CdO 3 % vol. into epoxy matrix contributes to reduction of the specific heat capacity of epoxy (EP) in the investigated temperature range and thus causes the segmental mobility growth. PAn, introduced into the reagent mixture (EP-CdO) is forced into the interfacial organic-inorganic mixture layers and contributes to their reconciliation. These data correlate with changes in the activation energy depending on the nanocomposites composition and their curing conditions. We discover that the CdO catalytic effect influenced the pyrolysis epoxide matrix.

Вступ

Методи диференційної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметрії (ТГА-ДТГ) досить часто застосовуються для характеристики властивостей полімерів і композитів у широкому температурному інтервалі [1–4]. Важливість досліджень у цьому напрямі полягає в тому, що в інтервалі температур 200–500 К більшість полімерів проходять через певні фізичні стани (склоподібний → високоеластичний → в'язкотекучий/розтоп), а за температур 500–1000 К настають стадія термодеградації полімерної фази і поступова руйнація. Комплексне дослідження полімерів і нанокompозитів дає можливість визначити, по-перше, область їх практичного застосування, а по-друге, закономірності й температурну область їх утилізації. На нашу думку, цей напрям досліджень нанокompозитів є актуальним, тим більше що досліджень нанокompозитів складу терморектопласт–оксид металу, як показав аналіз літературних джерел, дуже мало [4, 5].

Попередніми дослідженнями [6] термомеханічних характеристик нанокompозитів зазначеного складу було встановлено, що особливості їх тверднення відбиваються на релаксаційних і механічних властивостях, що, вірогідно, зумовлено, збурюючим впливом фізичних полів на протікання реакції поліприєднання при формуванні топологічної структури поліепоксиду на основі дигліцидилового ефіру дифенілолпропану (ДЕДФП) за наявності молекул CdO або CdO + поліанілін (ПАН) [7].

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження змін процесів розкльовання та визначення їх енергії активації залежно від складу й умов тверднення нанокompозитів, а також визначення впливу вказаних вище чинників на особливості термостійкості та термодеструкції цих нанокompозитів.

Експериментальна частина

Зразки нанокompозитів епоксиполімеру (ЕП) формували на основі епоксидної смоли ДЕДФП (ГОСТ 10577–84) та твердника – триетилентетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka”. Для наповнення ЕП використовували CdO фірми “Merck Chemicals”. Оцінювання гранулометричного складу CdO виконували методом лазерної гранулометрії на приладі Zetasizer HS1000 фірми Malvern (Великобританія). Порошки досліджували в 0,2 %-ному водному розчині гексаметафосфату натрію; час диспергування CdO на ультразвуковому диспергаторі УЗД-250 становив 15 хв. Результати гранулометричного дослідження показали, що в розподілі дисперсного CdO є один пік із середнім розміром частинок 190 нм.

Наповнювач поліанілін синтезували за методикою праці [8], дисперсні частинки ПАН перед введенням у нанокompозит розтирали в ацетонній суспензії, сушили у вакуумній шафі. Розміри частинок ПАН ($d = 0,9$ мкм, $\gamma_{СКП} = \pm 4$ %), визначали на оптичному мікроскопі

Granum R40 з мікрометричною насадкою і збільшенням Ч750. Електропровідність пресованих зразків ПАН становить 10^{-3} См/см.

Суміщення епоксидної смоли (ЕС) з наповнювачами виконували відповідно до розробленої в [8] методики, коли для покращення змочування поверхні наповнювача та запобігання процесам седиментації наповнювач обробляли 3 %-ним розчином ЕС в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год, після чого додавали розраховану кількість смоли і суміш перемішували ще протягом 60 хв. Потім до суміші додавали стехіометричну до ЕП кількість ТЕТА, композит перемішували ще 30 хв; видаляли повітря вакуумуванням композита протягом 30 хв і виливали його на тефлонові пластини. Зразки отверджували за нормальних умов протягом 24 год за температури 293–297 К, а також в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або постійного електричного поля (ПЕП) $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м за тих же температури та часу. Створені композиції піддавали температурній стабілізації при 333 ± 2 К упродовж 24 год, після чого зразки вважали готовими до досліджень. Вибір для досліджень зразків складу ЕП + 3 об. % CdO або ЕП + 3 об. % (CdO–ПАН) визначався тим, що, як показано в [9], надмолекулярна структура подібних до них нанокompозитів перебуває в перехідному стані, при якому відбувається перехід диспергованого наповнювача через поріг перколяції з утворенням кластера. Зразки, синтезовані в нормальних умовах, позначаються н.у., а синтезовані у постійних магнітному та електричному полях – відповідно аббревіатурами ПМП і ПЕП.

Зразки досліджували методами ДСК і ТГА-ДТГ на складових установках Universal

V4.7A TA Instruments Q2000 (DSC), маса зразка 10–20 мг та TGA Q50 V20.10, маса зразка – 2,5–7 мг, швидкість нагріву зразків 20 К/хв, атмосфера середовища – N_2 .

Результати досліджень і їх обговорення

Дослідження питомої теплоємності нанокompозитів, які різняться складом й умовами їх отвердження, показали, що ці чинники впливають не лише на загальну питому теплоємність (C_p) полімерного матеріалу (рис. 1, а), але й на сегментальну рухливість (T_c) міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого термопласту (рис. 1, б, в). Дійсно, з порівняння термограм зразків ЕП–3 % CdO_{н.у.} та ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{н.у.} (див. рис. 1, а) видно, що заміна дисперсного CdO в епоксидній матриці відповідною кількістю суміші CdO і ПАН сприяє зменшенню питомої теплоємності і, відповідно, зростанню T_c нанокompозита, що пояснюється зростанням щільності пакування макроланцюгів ЕП.

Аналітичне обчислення термограм, результати якого наведено в табл. 1, показує, що такі характеристики релаксаційних переходів, як ΔT_c – інтервал розкльовання й ΔC_p – стрибок теплоємності при розкльованні зразків ЕП–3 % CdO та ЕП–3 % (CdO + ПАН), залишаються практично незмінними, і це вказує на постійну кількість кінетичних сегментів, що беруть участь у релаксаційному процесі. Передбачалося, що зміна теплофізичних характеристик полімерної матриці ЕП внаслідок взаємодії з макромолекулами ПАН впливатиме на властивості нанокompозитів, сформованих у сталих ПЕП і ПМП. Ці очікування підтверджуються порівняльними даними рис. 1, б, в і табл. 1.

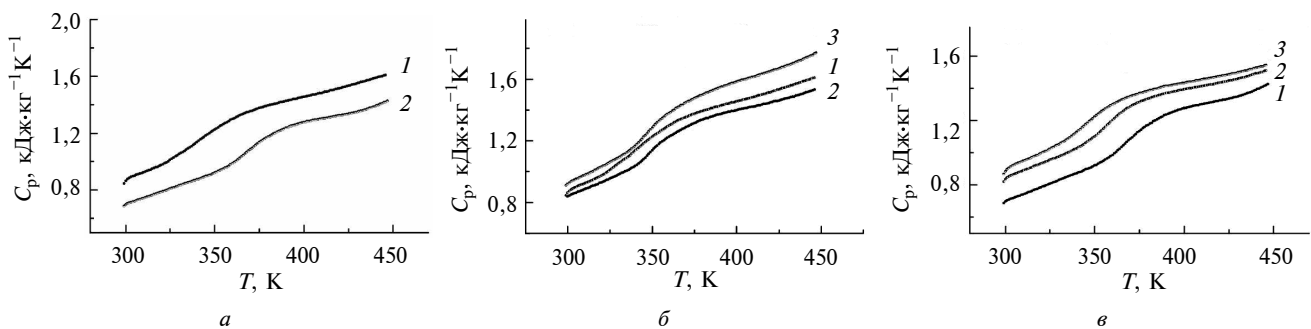


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності композитів від складу й умов їх твердження: а – ЕП–3 % CdO (1); ЕП–3 % (CdO + ПАН) (2); б – ЕП–3 % CdO_{н.у.} (1); ЕП–3 % CdO_{ПЕП} (2); ЕП–3 % CdO_{ПМП} (3); в – ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{н.у.} (1); ЕП–3 % (CdO + АН)_{ПЕП} (2); ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{ПМП} (3)

Таблиця 1. Вплив складу й умов тверднення наноконкомпозитів на їх теплофізичні характеристики, енергію активації процесу розклування

Зразок	Теплофізичні характеристики наноконкомпозитів						
	Склоподібний стан		Високоеластичний стан		Характеристики інтервалів		
	T_{c_n}, K	$C_{p_n},$ кДж/кг·К	C_{p_k}, K	$T_{c_n},$ кДж/кг·К	ΔT	ΔC_p	$\Delta E_a,$ кДж·моль ⁻¹
ЕП–3 % (CdO) _{н.у.}	319	0,974	363	1,325	44	0,35	7,2
ЕП–3 % (CdO) _{ПЕП}	338	1,024	358	1,211	20	0,187	10,0
	358	1,211	379	1,334	19	0,123	
ЕП–3 % (CdO) _{ПМП}	335	1,125	357	1,356	18	0,231	8,9
	357	1,356	372	1,458	15	0,102	
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{н.у.}	352	0,92	397	1,266	45	0,346	8,8
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{ПЕП}	340	1,027	376	1,319	36	0,292	8,6
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{ПМП}	331	1,06	366	1,334	35	0,274	7,5

Слід звернути увагу на те, що під впливом фізичних полів гетерогенність наноконкомпозита ЕП–3 % CdO зростає, що проявляється в існуванні двох температур склування. З рис. 1 і табл. 1 видно, що, на відміну від зразка ЕП–3 % CdO, процес розклування наноконкомпозита ЕП–3 % (CdO + ПАН) описується гладкою кривою, що свідчить про відсутність гетерогенності його складу. Цей результат показує, що термодинамічна несумісність ЕП і наповнювача CdO певною мірою нівелюється особливостями формування наноконкомпозита ЕП–3 % (CdO)_{н.у.} (внаслідок особливостей взаємодії органічної складової ЕП і диполів будови Cd⁺O⁻ з ПЕП або ПМП). Введенням ПАН до складу сполуки ЕП–3 % CdO, що формується в постійному фізичному полі ($|\Phi_P$), як свідчать результати табл. 1 (C_p і ΔT), відтворюються фази ЕП і ПАН + CdO наноконкомпозита складу ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{фп}. Аналіз наведених у табл. 1 значень початку та кінця T_c й відповідних величин C_p наноконкомпозита, а також величин ΔT_i і ΔC_p показує, що не всі міжвузлові сегменти ЕП взаємодіють із фізичними полями. В цьому зв'язку актуальним було оцінювання зміни енергії активації (ΔE_a) процесу розклування в досліджуваних зразках. Релаксацийна природа процесу розклування дала можливість залучити до обчислення ΔE_a рівняння Ареніуса [10]:

$$\tau = A' \exp\left[\frac{\Delta H_2}{RT}\right], \quad (1)$$

де $A' = \left(\frac{1}{A}\right) \exp\left(\frac{-DS_2}{R}\right)$, A – константа, ΔS – ентропія, R – універсальна газова константа.

Відповідно до праці [9] при обчисленні рівняння (1) замість $\tau_i|_{T_i}$ можна використовувати значення поточної теплоємності $C_{p_i}|_{T_i}$ і виконувати заміну $\Delta H_2 \rightarrow \Delta E_a$. За таких підставок у рівняння Ареніуса були обчислені величини ΔE_a як енергетичні характеристики процесів розклування наноконкомпозитів, що мають певні відмінності (див. табл. 1). З табл. 1 видно, величини ΔE_a добре узгоджуються зі змінною гетерогенності середовища кінетичних сегментів ЕП, наслідком чого є зростання енергії активації, необхідної для початку та перебігу релаксацийних процесів, які супроводжують перехід епоксидної матриці у високоеластичний стан.

Роль ПАН як компатібілізатора [10] різних за природою складових наноконкомпозитів підтверджується тим, що в наноконкомпозитах складу ЕП–3 % (CdO + ПАН) процес розклування протікає монотонно, а величина ΔE_a розклування повільно зменшується відповідно до ефективності фізичних полів. На завершення цієї частини досліджень важливо відзначити, що під впливом фізичних полів відбувається формування певної структури наноконкомпозита ЕП–3 % CdO, яку можна змінювати введенням компатібілізатора і залученням певного фізичного поля з метою посилення інтенсивності парних взаємодій складових: (ЕП ↔ CdO), (ЕП ↔ ПАН) і (ПАН ↔ CdO) наноконкомпозита.

Дослідження нанокомпозитів на основі оксидів металів і терморектопластів [10, 12] й аналіз літературних джерел показали, що на сьогодні практично відсутні роботи з пошуку кореляції між теплофізичними властивостями нанокомпозитів на основі терморектопластів і процесами їх термодеструкції. У той же час досить інтенсивно досліджується вплив умов тверднення ТРП систем, що різняться складом, кінетикою процесів тверднення та ΔE_a процесів поточної термоокиснювальної деструкції полі-

мерних матеріалів і їх можливих наповнювачів [4, 5, 11, 13]. Тому стає актуально порівняти наші результати з такими, де основою композита є ЕС [4, 5] або ж подібні до досліджених нами сполуки [11, 13].

На рис. 2 наведено криві ТГА-ДТГ досліджених нанокомпозитів. Головною особливістю цих результатів є те, що вони також свідчать про складний (тристадійний) процес перебігу термодеструкції нанокомпозитів. Для розрахунку енергетичних рівнів початку й перебігу процесів термодеструкції зразків ТРП, наповнених оксидом металу, та спроби ідентифікації максимумів на ДТГ-термограмах необхідно викласти певні теоретичні основи та розрахункові процедури. Це зумовлено насамперед тим, що ми не знайшли аналогів наших нанокомпозитів, для яких були проведені такі розрахунки.

Цілком зрозуміло, що термогравіметричний аналіз базується на особливостях втрати маси (α) зразком за певних температур, яку можна подати відношенням втрати дійсної маси до втрати загальної маси, що кореспондується процесом деградації

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f}, \quad (2)$$

де M , M_0 і M_f – відповідно дійсна, вихідна та кінцева маси зразка. Швидкість термодеградації зразка визначається рівнянням $\beta = d\alpha/dt$ і може бути представлена як залежність певної функції від температури:

$$\beta = \frac{d\alpha}{dt} = k_T f(\alpha), \quad (3)$$

де $f(\alpha)$ – загальний вигляд функції, що залежить від типу реакції термодеструкції, k_T – певна температурозалежна константа швидкості, яка виражається через рівняння Ареніуса для гомогенних реакцій [14, 15]:

$$k_T = A e^{-\Delta E_a / (RT)}, \quad (4)$$

де A – передекспоненційний або частотний фактор. Заміна k_T у рівнянні (3) його значенням (4) дає рівняння

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) e^{-\Delta E_a / (RT)}, \quad (5)$$

яке є фундаментальним виразом для визначення кінетичних параметрів рівняння (3) з даних ДТГ.

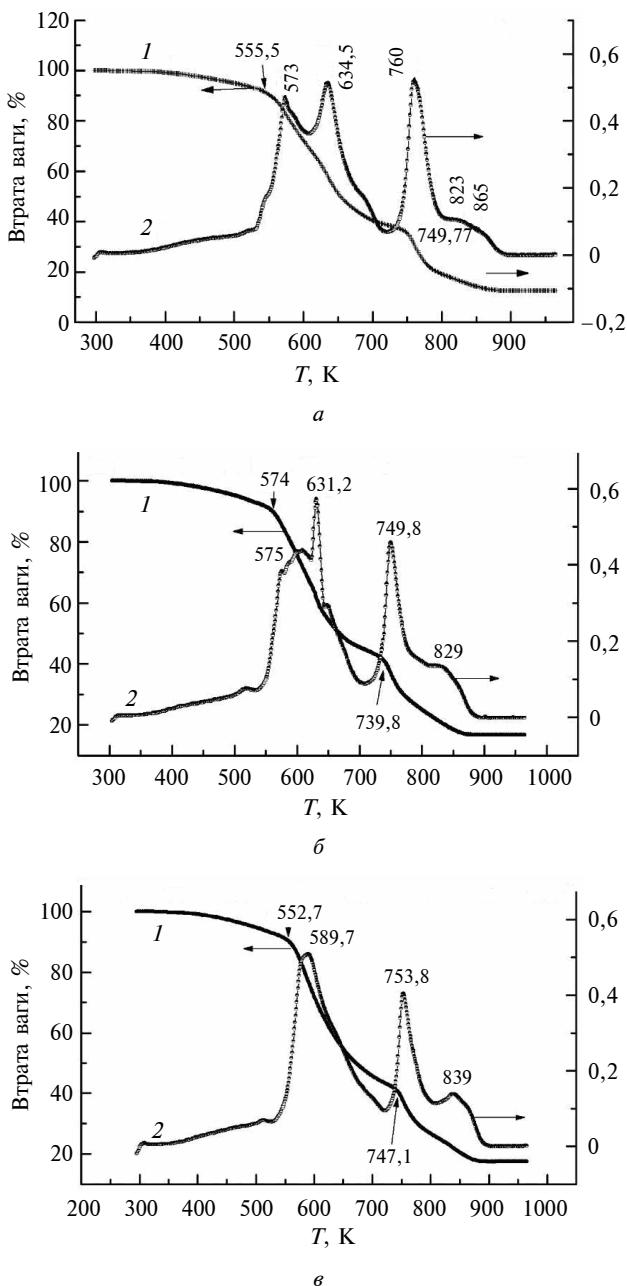


Рис. 2. Криві ТГА та ДТГ композитів ЕП–3% CdO (а), сформованого в ПЕП (б) і в ПМП (в)

Необхідно констатувати, що у дослідженнях, де метою роботи не є фундаментальні вивчення механізмів реакції та порядку реакцій, які мають місце в термодеструкції (в т.ч. із залученням фактора швидкості), функцію $f(\alpha)$ подають виразом $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, де n – порядок реакції. Підставляючи вираз $f(\alpha)$ у (5) і беручи логарифм цього виразу, спрощуємо його відповідно до [16], де запропоновано вираз частотного фактора, представляючи у вигляді лінійної функції від $T(A = A' \times T)$ та вводячи обмеження, що $n \rightarrow 0$. Після цього рівняння (5) набуває кінцевого вигляду:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) \frac{d\alpha}{dT} = \ln A' - \frac{\Delta E_a}{RT}. \quad (6)$$

Відповідно до [16] для неізотермічних вимірів при одній швидкості нагріву зразка (власне наш випадок) енергія активації визначається з нахилу лінійної функції в координатах $X = d\alpha/dt$ і $Y = 1/T$ на зростаючій частині (рис. 2).

Нахил лінійної функції визначає E_a з виразу

$$\Delta E_a = -\text{нахил} \frac{R}{0,457}. \quad (7)$$

У табл. 2 наведено величини енергії активації, обчислені за викладеною вище схемою, та температури максимумів, відповідних стадій термодеструкції нанокompозитів.

Порівняння кривих термодеструкції зразків ЕП–3 % (CdO)_{н.у.}, ЕП–3 % (CdO)_{ПМП} й ЕП–3 % (CdO)_{ПЕП} на рис. 2 та відповідних енергетичних характеристик їх максимумів у табл. 2 дають змогу зробити певні висновки. По-перше, існування дублета максимумів на термограмі вихідного зразка з $T = 573$ і $634,5$ К свід-

чить про наявність двох фаз у поліепоксидній матриці: перехідні шари фази епоксидної матриці з кластером і частина, де дисперговані окремі частинки CdO. Про існування частини хімічної сітки ЕП, яка в процесі мікрофазового розділення виокремилася, свідчить максимум з $T = 760$ К. По-друге, природу прояву дифузного максимуму в інтервалі температур 820–865 К ми пов'язуємо з термодеструкцією епоксидної матриці, що сформувалась на частинках дисперсного наповнювача внаслідок особливостей приготування нанокompозитів (див. експериментальну частину). На підтвердження коректності запропонованої моделі розподілу частинок CdO свідчать зміни в значеннях енергії активації відповідних стадій термодеструкції зразка ЕП–3 % (CdO)_{н.у.} в табл. 2. Особливості механізмів впливу ПМП або ПЕП на формування структури нанокompозитів добре узгоджуються з виглядом термограм ТГА–ДТГ ЕП–3 % (CdO)_{ПМП} та ЕП–3 % (CdO)_{ПЕП} на рис. 2, б, в. Взаємодія зовнішнього магнітного поля тільки з дипольними молекулами зразка ЕП–3 % CdO зумовлює часткові зміни в його структурі, що підтверджується як певними змінами у формі максимумів термодеструкції, так і ΔE_a відповідних максимумів у табл. 2. Вплив поляризаційних ефектів зовнішнього постійного електричного поля на зміну властивостей сполук, у т.ч. і високомолекулярних, добре відомий [17]. У працях [18, 19] також було показано, що ПЕП має більш глобальний вплив на структуру та властивості зразків будови ЕП–MeO. Цей висновок повністю узгоджується зі змінами процесу термодеструкції зразка ЕП–3 % (CdO)_{ПЕП}, що торкаються всіх стадій (рис. 2, в), і підтверджується відповідними порівняннями ΔE_a у табл. 2.

Таблиця 2. Вплив складу нанокompозитів і умов їх тверднення на температуру максимумів термодеструкції та енергії активації

Зразок	E_a (кДж·моль ⁻¹) і $T_{\text{макс}}$ (К) термодеструкції нанокompозитів					
	Стадія 1		Стадія 2		Стадія 3	
	E_a	$T_{\text{макс}}$	E_a	$T_{\text{макс}}$	E_a	$T_{\text{макс}}$
ЕП–3 % (CdO) _{н.у.}	55,8	573,0	61,9	634,5	267,4	760,0
ЕП–3 % (CdO) _{ПЕП}	84,3	574,0	160,1	631,2	244,8	749,8
ЕП–3 % (CdO) _{ПМП}	109,9	589,7	162,7	753,8	16,4	839,0
ЕП–3 % (CdO+ПАн) _{н.у.}	118,3	582,0	452,0	774,0	–	–
ЕП–3 % (CdO+ПАн) _{ПЕП}	97,6	580,7	274,6	750,3	–	–
ЕП–3 % (CdO+ПАн) _{ПМП}	115,9	586,2	325,8	765,8	–	–

Порівняння рис. 2 з рис. 3 відповідно зразків складу ЕП–3 % CdO та ЕП–3 % (CdO + ПАН) показує, що процес термодеструкції останнього нанокompозита стає двостадійним з максимумами при $T = 566$ і 774 К. З форми максимумів та їх температурних положень на рис. 3, б, в не можна зробити висновку про істотний вплив певного із зовнішніх ПМП і ПЕП на термостійкість нанокompозита. Проте

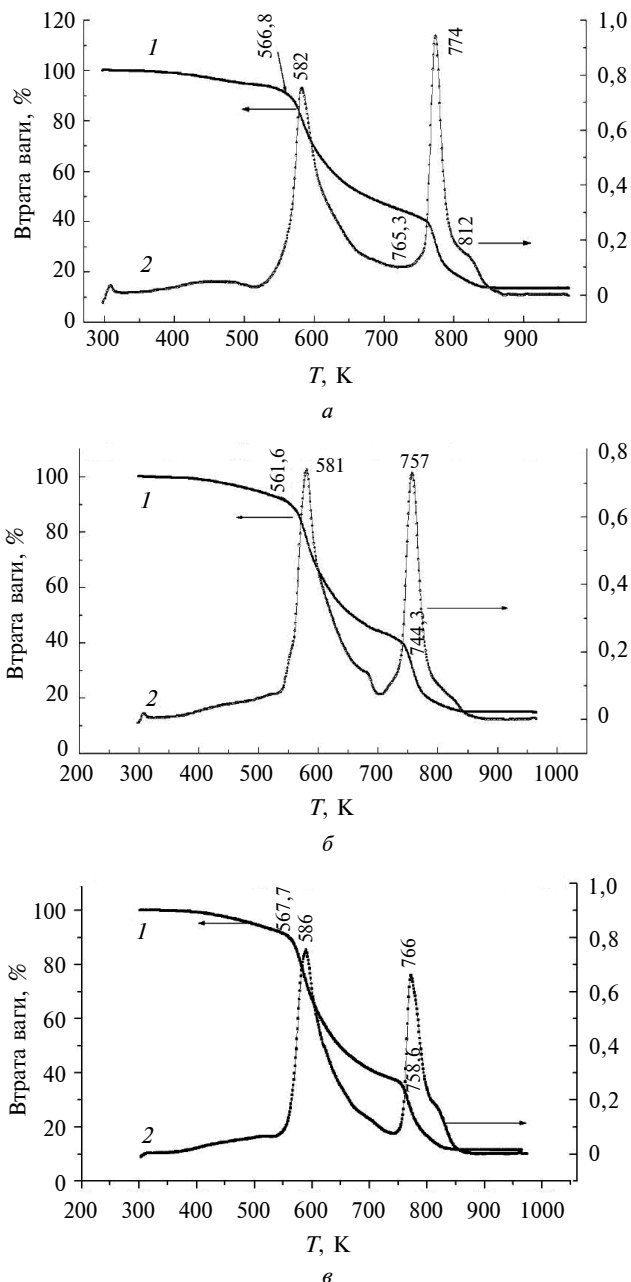


Рис. 3. Криві ТГА та ДТГ композитів ЕП–3 % (CdO + ПАН) (а), сформованого в ПЕП (б) і в ПМП (в)

можна вважати доведеним, що зміни в процесі термодеструкції, в температурних та енергетичних характеристиках полімерної матриці (див. табл. 2) зумовлені наявністю ПАН як наповнювача. З цього можна зробити припущення, що ПАН, введений до складу суміші реагентів (ЕП–CdO), під впливом зростаючої густини хімічної сітки нанокompозита витісняється у міжфазові шари органо-неорганічної суміші і сприяє їх суміщенню. Розрахунки параметра розчинності з метою оцінювання сумісності ДГЕДФП та аніліну показують їх високу спорідненість. Проте на цьому етапі дослідження нанокompозитів ще складно ідентифікувати, який із максимумів відображає термодеструкцію епоксидної матриці в блоці і який характеризує руйнацію у перехідних шарах на межі фаз ЕП \leftrightarrow CdO, оскільки взаємодії двох полярних сполук в умовах просторового обмеження хімічної сітки не достатньо для формування комплексів з донорно-акцепторних молекул епоксидної матриці та ліганду, яким є сполука Cd^+O^- . Це підтверджують і дані праці [18], у якій гібридну сітку на основі ДГЕДФП на кривій ДТГ характеризує лише один максимум із $T \approx 663$ К, значення якого міститься в інтервалі зазначених вище температур.

Варто відзначити, що результати, наведені на рис. 2 і 3, дають змогу зробити висновки про вплив чинників складу й умов тверднення на термостабільність нанокompозитів у інтервалі температур 200–1000 К, що, безумовно, пов'язане зі змінами в їх структурі. Аналіз результатів ТГА та ДТГ на температуру, за якої полімерний матеріал втрачає до 5 % маси ($T_{5\%}$), вказує на існування кореляційних зв'язків між складом, природою полів, у яких відбувається тверднення, та структурою і властивостями нанокompозитів (табл. 3). Важливість цих даних у тому, що вони вперше через параметр термостійкості показують, як ПЕП та ПМП сприя-

Таблиця 3. Залежність термостабільності нанокompозитів від складу і їх тверднення

Зразок	Термостабільність ($T_{5\%}$)
ЕП–3 % (CdO) _{н.в.}	498
ЕП–3 % (CdO) _{ПЕП}	503
ЕП–3 % (CdO) _{ПМП}	496
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{н.в.}	492
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{ПЕП}	494
ЕП–3 % (CdO + ПАН) _{ПМП}	499

ють змінам топологічної структури полімерної матриці за наявності оксиду металу. Введення ПАН до складу нанокompозита, що формується в умовах ПЕП або ПМП певної напруженості, може сприяти зростанню когезійної міцності зразків такого складу, що відбивається на термостійкості нанокompозитів і температурах максимумів термодеструкції.

Висновки

Отже, дослідження показали, що склад та умови отвердження нанокompозитів впливають не лише на загальну величину питомої теплоємності, але й на сегментальну релаксацію міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого полімеру. Аналітична обробка термограм зразків ЕП–3 % (CdO)_{н.у.} та ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{н.у.} показала, що введення до епоксидної матриці ПАН + CdO в об'ємній кількості 3 % сприяє зменшенню питомої теплоємності нанокompозита в дослідженому температурному інтервалі, що зумовлює зсув T_c у високотемпературну область. Збереження величини стрибка теплоємності при розкльованні полімерної матриці в

нанокompозитах ЕП–3 % (CdO)_{н.у.} та ЕП–3 % (CdO + ПАН)_{н.у.} свідчить, що загальна кількість кінетичних сегментів, які беруть участь у процесі релаксаційного переходу, залишається практично сталою.

Залучення постійних магнітного та електричного полів до формування нанокompозитів очікувано змінює гетерогенність структури ЕП–3 % CdO, що проявляється в існуванні двох температур розкльовання певних кінетичних одиниць.

Результати ТГА та ДТГ стосовно термостабільності полімерних матеріалів ($T_5\%$) вказують (див. табл. 3) на існування кореляційних зв'язків між складом вихідної суміші, природою полів, у яких відбувається твердження, та комплексом структура–властивості нанокompозитів.

Нами було встановлено каталітичний вплив CdO на піроліз поліепоксидної матриці. Подальші дослідження нанокompозитів із залученням інших оксидів металів дадуть можливість узагальнити результати досліджень з цієї проблеми.

1. *D.W. van Krevelen*, Properties of Polymers. Elsevier, 2009, 1004 p.
2. *S. Ding and A. Khare*, "Polymer durability estimates based on apparent activation energy for thermal oxidation degradation", Thermochem. Acta, vol. 367–368, pp.107–112, 2009.
3. *D.M. Price et al.*, Thermogravimetry of Polymers. UK, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp.8094–8105.
4. *C.A. Gracia-Fernandez et al.*, "Study of the degradation of a thermoset system using TGA and modulated TGA", Progress in Organic Coatings, vol. 54, pp. 332–336, 2005.
5. *Lee Jae-Young et al.*, "Cure and Thermal Degradation Kinetics of DGEb/MDA/PGE-AcAm/CTBN System by Kissinger Equation", J. Ind. Eng. Chem., vol. 4, no. 1, pp. 7–11, 1998.
6. Термомеханічні властивості нанокompозитів складу ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН), отверджених у постійних магнітному або електричному полях / В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, М.В. Юрженко, М.М. Загорний // Полімер. журнал. – 2012. – 34, № 4. – С. 382–387.
7. Демченко В.Л., Віленський В.О. Вплив постійних електричного і магнітного полів на структуру і термомеханічні властивості композитів на основі епоксидного полімеру і оксиду Fe(III) або Al(III) // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2009. – № 2. – С. 114–121.
8. Віленський В.О., Демченко В.Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидно смоли // Полімер. журнал. – 2008. – 30, № 2. – С. 133–140.
9. Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Золотухин Б.Е. Использование пиролизической масс-спектрологии для исследования сложных объектов // Журн. физической химии. – 1975. – 49, вып. 39. – С. 792.
10. *D. Bover*, An introduction to Polymer Physics. Chapter 6 "Mechanical properties 1– time-independent elasticity". UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2002, pp.162–166.
11. Деякі фізичні характеристики релаксаційно структури наповнених епоксиполімерів / В.О. Віленський, Л.А. Гончаренко, В.Л. Демченко, Ю.В. Бардадим // Полімер. журнал. – 2012. – 34, № 2. – С. 168–177.
12. *V.A. Mansur et al.*, "Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films", Int. J. Molecular Sci., vol. 13, no. 4, pp. 4860–4872, 2012.
13. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe(III) або Al(III) / В.Л. Демченко, В.І. Штомпель,

- В.О. Віленський, Ю.Ю. Керча // Полімер. журнал. – 2008. – 30, № 4. – С. 302–310.
14. *Tonbul Yalçın and Yurdakoç Kadir*, “Pyrolysis kinetics of asphaltites determined by thermal analysis”, *Turk. J. Chem.*, vol. 25, pp. 333–339, 2001.
15. *R.R. Keuleers et al.*, “Comparison of some methods for activation energy determination of thermal decomposition reactions by thermogravimetry”, *Thermochem. Acta*, vol. 185, pp. 127–142, 2002.
16. *Won Li Kim et al.*, “Kinetic Characterization of Thermal Degradation Process for Commercial Rubbers”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 6, no. 5, pp. 348–355, 2000.
17. *Chiang Chin-Lung et al.*, “Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method”, *Thermochem. Acta*, vol. 453, pp. 97–104, 2007.
18. *Физическая энциклопедия*. В 5 т. / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Большая Российская энциклопедия. – 1994. – Т. 4. Поляризация. – С. 64–68.
19. *Віленський В.О., Демченко В.Л.* Вплив напруженості постійного електричного поля на структуру, теплофізичні властивості та провідність нанокомпозитів поліепоксид-оксид металу // *Вісник Київського ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки*. – 2009. – Вип. 1. – С. 227–232.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
29 грудня 2012 року