

УДК 667.64:678.026

С.О. СМЕТАНКІН

Херсонська державна морська академія

Д.П. СТУХЛЯК

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

В.М. ЯЦЮК

Тернопільський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

В.С. БАРАНОВСЬКИЙ

Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ 2,4-ДІАМІНОТОЛУЕНОМ ЕПОКСИДНИХ МАТРИЦЬ

Встановлено вплив модифікатора 2,4-діамінотолуену (ДАТ) ( $C_7H_{10}N_2$ ) на теплофізичні властивості епоксидної матриці в діапазоні температур  $T = 303...873$  К. Досліджено теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування і усадку модифікованої матриці. Методом диференціально-термічного і термогравіметричного аналізу проведено дослідження термостійкості матеріалів при зростанні температури. Розраховано енергію активації розроблених полімерних композитів.

Для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з полішеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. У результаті формується матеріал, який, окрім полішених фізико-механічних властивостей, відзначається теплостійкістю (за Мартенсом) –  $T = 373$  К. Встановлено, що найбільшою температурою склування порівняно з матрицею ( $T_c = 327$  К) характеризуються композити з кількістю модифікатора  $q = 1,50$  мас.ч. –  $T_c = 333$  К. Додатково доведено, що усадка модифікованих матриць не перевищувала 1%.

Досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля. Експериментально встановлено, що за діапазону температур  $\Delta T = 303...473$  К доцільно використовувати композити із вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 1,00...1,50$  мас.ч.

Методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджено термостійкість розроблених композитів. Встановлено, що відносна втрата маси для усіх зразків модифікованої матриці у діапазоні температур  $\Delta T = 600,1...621,2$  К складає  $\epsilon_m = 66,7...81,0$  %.

На основі термогравіметричної кривої визначено енергію активації епоксикомпозитних матеріалів із різним вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену. Визначено, що введення модифікатора в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. суттєво збільшує значення енергії активації термоокислюваної деструкції до  $E = 163,5 \pm 0,2$  кДж / моль і є максимальним серед отриманих показників.

Ключові слова: епоксидний олігомер, матриця, модифікатор, теплостійкість, матеріали, температура, енергія активації.

С.А. СМЕТАНКИН

Херсонская государственная морская академия

Д.П. СТУХЛЯК

Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя

В.М. ЯЦЮК

Тернопольский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины

В.С. БАРАНОВСКИЙ

Тернопольский национальный педагогический университет имени Владимира Гнатюка

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ 2,4-ДИАМИНОТОЛУЕНОМ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦ

Установлено влияние модификатора 2,4-диаминотолуена (ДАТ) ( $C_7H_{10}N_2$ ) на теплофизические свойства эпоксидной матрицы в диапазоне температур  $T = 303 ... 873$  К. Исследована теплостойкость по Мартенсу, термический коэффициент линейного расширения, температура стеклования и усадка модифицированной матрицы. Методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа проведено исследование термостойкости и структурных особенностей материалов при увеличении температуры. Рассчитана энергия активации разработанных полимерных композитов.

Для формирования композитного материала или защитного покрытия с улучшенными теплофизическими свойствами в эпоксидное связующее целесообразно вводить модификатор в количестве  $q = 1,50$  мас.ч. В результате формируется материал, который, кроме улучшенных физико-механических свойств, отличается теплостойкостью (по Мартенсу) –  $T = 373$  К. Установлено, что

наибольшей температурой стеклования по сравнению с матрицей ( $T_c = 327$  K) характеризуются композиты с количеством модификатора  $q = 1,50$  мас.ч. -  $T_c = 333$  K. Дополнительно доказано, что усадка модифицированных матриц не превышала 1%.

Исследовано поведение разработанных композитов под влиянием теплового поля. Экспериментально установлено, что в диапазоне температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  K целесообразно использовать композиты с содержанием модификатора 2,4-диаминотолуена в количестве  $q = 1,00 \dots 1,50$  мас.ч.

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследована термостойкость разработанных композитов. Установлено, что относительная потеря массы для всех образцов модифицированной матрицы в диапазоне температур  $\Delta T = 600,1 \dots 621,2$  K составляет  $\epsilon_m = 66,7 \dots 81,0\%$ .

На основе термогравиметрической кривой определена энергия активации эпоксикомпозитных материалов с различным содержанием модификатора 2,4-диаминотолуена. Определено, что введение модификатора в количестве  $q = 0,25$  мас.ч. существенно увеличивает значение энергии активации термоокислительной деструкции до  $E = 163,5 \pm 0,2$  кДж/моль и является максимальным среди полученных показателей.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, матрица, модификатор, термостойкость, материалы, температура, энергия активации.

S.O. SMETANKIN

Kherson State Maritime Academy

D.P. STULHLYAK

Ivan Pulyi's State Technical University Ternopil

V.M. YACUK

Ternopil environmental sciences forensic Ministry of armed forces center, Ukraine

V.S. BARANOVSKY

Ternopil National Pedagogical University named after Vladimir Hnatiuk

### THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF EPOXY MATRIXES, MODIFIED BY 2,4-DIAMINOTOLUEN

*The 2,4-diaminotoluen (DAT) ( $C_7H_{10}N_2$ ) modifier's influence on thermal physical epoxy matrix's characteristics was established within the temperature limits  $T = 303 \dots 873$  K. The following researches were done: Martens yield temperature, thermal coefficient of linear expansion, glass transition temperature, modified matrix's set. The research of materials' thermal fastness during temperatures increasing was done by methods of differential thermal analyses and thermogravimetric analysis. The developed polymer composites' energy of activation was calculated.*

*For composite material's or protective coating's with improved thermal physical characteristics forming it is reasonable to apply modifier in quantity  $q = 1,50$  mass.fr. into epoxy binder. As result, the material is formed, which has the Marthens thermal stability -  $T = 37$  K, also it has an improved physical-mechanical characteristics. It was established, that maximum glass transition temperature, relative to matrix's data, is available in composites with modifier's quantity  $q = 1,50$  mass.fr., -  $T_c = 333$  K. In addition it was proved, that the modified matrix's set was not bigger, than 1%.*

*It was researched the developed composites behavior under the thermal field's influence. Basing on received data, it was experimentally established, that during temperatures limits  $\Delta T = 303 \dots 473$  K it is reasonable to use the composites with the content of modifier 2,4-diaminotoluen  $q = 1,00 \dots 1,50$  mass.fr.*

*By method of thermogravimetric and differential-thermal analyses it was researched thermal stability of developed composites. It was established, that relative mass loss for all of the modified matrix's specimens within the temperature limits  $\Delta T = 600,1 \dots 621,2$  K is  $\epsilon_m = 66,7 \dots 81,0$  %.*

*Basing on the thermogram is was outlined an activation's energy of epoxy composite materials' with different content of 2,4-diaminotoluen modifier. It was outlined, that admission of modifier in quantity  $q = 0,25$  mass.fr. makes the significant increasing of activation's energy thermal oxidative breakdown value until  $E = 163,5 \pm 0,2$  kJ/mole and it is maximum value relative to other received figures.*

*Keywords: epoxy oligomer, matrix, modified, yield temperature, materials, temperature, energy of activation (activation's energy).*

#### Постановка проблеми

Полімери відзначаються такими властивостями як висока питома міцність, добрі діелектричні властивості, стійкість до агресивних середовищ та ін. З багатьох полімерів порівняно легко виготовляти вироби складної форми с заданими фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Все це призвело до того, що на сьогодні важко назвати область, в якій би не застосовували полімерні матеріали.

Важливе місце займають нові методи використання та технології формування полімерних композитних матеріалів (КМ) з підвищеними експлуатаційними характеристиками. В області створення КМ спеціального призначення найбільшу актуальністю характеризуються полімерні композити, властивості яких багато в чому визначаються взаємодією полімеру з добавками різної природи. Тому регулювання взаємодії полімерного зв'язувача з введеними добавками для поліпшення властивостей КМ при створенні функціональних наповнених полімерів є важливим завданням і вимагає проведення орієнтованих фундаментальних досліджень.

#### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Специфічні властивості полімерів обумовлені особливостями структури [1], знання основних параметрів якої необхідно для створення науково-обґрунтованих методів їх регулювання. Відомо [2, 3], що серед існуючих полімерів відзначаються поліпшеними властивостями у комплексі матеріали на основі епоксидного зв'язувача. Епоксидний діановий олігомер ЕД-20 характеризується реакційноздатними епоксидними і гідроксильними групами, які можуть вступати у хімічні реакції з твердником, у результаті чого формується сіткова структура КМ.

Однак негативним наслідком створювання густосітчастих полімерних композицій є відносна крихкість матриці. Одним з методів, що дозволяє вирішувати зазначену проблему є модифікація епоксидного зв'язувача. В технології полімерних КМ широко відомий метод модифікації полімерів шляхом наповнення їх інгредієнтами різної природи з метою поліпшення властивостей. Однак обсяг наукових публікацій у вітчизняній і зарубіжній літературі свідчить про необхідність вирішення проблеми підвищення експлуатаційних характеристик КМ в результаті наповнення полімерів, в тому числі епоксидних. У даному аспекті перспективним є використання синтезованого нами модифікатора – 2,4-діамінотолуену (ДАТ), який при введенні у епоксидний олігомер може бути каталізатором процесу гелеутворення. Виходячи з цього, актуальним є проведення досліджень стосовно аналізу впливу концентрації синтезованого модифікатора на структуру та теплофізичні властивості епоксидної матриці.

#### Формулювання мети дослідження

Мета роботи – дослідити вплив вмісту модифікатора 2,4-діамінотолуену на теплофізичні властивості епоксидних матриць.

#### Викладення основного матеріалу дослідження

##### Матеріали та методика дослідження

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [1], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як модифікатор використано 2,4-діамінотолуен (ДАТ). Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,25 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Молекулярна формула модифікатора:  $C_7H_{10}N_2$ . Молекулярна маса 2,4-діамінотолуену – 122,1677. Температура плавлення – 98 °С. Дана речовина із серії діамінів феніленового ряду. Модифікатор розчинний у полярних органічних розчинниках – метанол, етанол, ацетон, етилацетат, малорозчинний у воді. Використовується як синтон для синтезу акридинових барвників. Структурну формулу модифікатора наведено на рис. 1.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: теплостійкість (за Мартенсом) ( $T$ ), термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), термостійкість (ДТА і ТГА-аналіз).

Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю  $v = 3$  К/хв під дією постійного згинаючого навантаження  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ( $h = 6$  мм).

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження:  $65 \times 7 \times 7$  мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразка з точністю  $\pm 0,01$  мм. Швидкість піднімання температури становила  $v = 2$  К/хв.

Відхилення значень при дослідженнях показників теплофізичних властивостей КМ (теплостійкість (за Мартенсом), ТКЛР) становило 4...6 % від номінального.

Для дослідження впливу кількості модифікатора на термічні і хімічні перетворення в композитах застосовували метод термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного (ДТА) аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Зміну маси досліджуваного зразка залежно від температури записували графічно у вигляді термогравіметричної кривої (ТГ - крива).

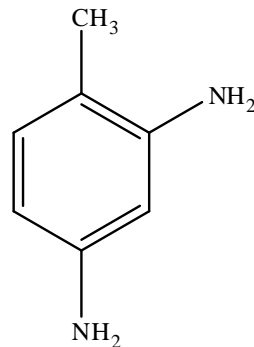


Рис. 1. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора 2,4-діамінотолуену (ДАТ)

Дослідження проводили в атмосфері повітря у температурному діапазоні  $T = 298 \dots 873$  К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом  $V = 0,5$  см<sup>3</sup>. Під час досліджень швидкість підйому температури становила  $\nu = 10$  К/хв. При цьому для більш точного визначення температури початку розкладання продукту в дериватограмах поряд з кривою втрати маси (ТГ) аналізували різницю температур в досліджуваній речовині і інертному матеріалі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m = 0,5$  г). Наважка досліджуваного зразка становила  $m = 0,3$  г.

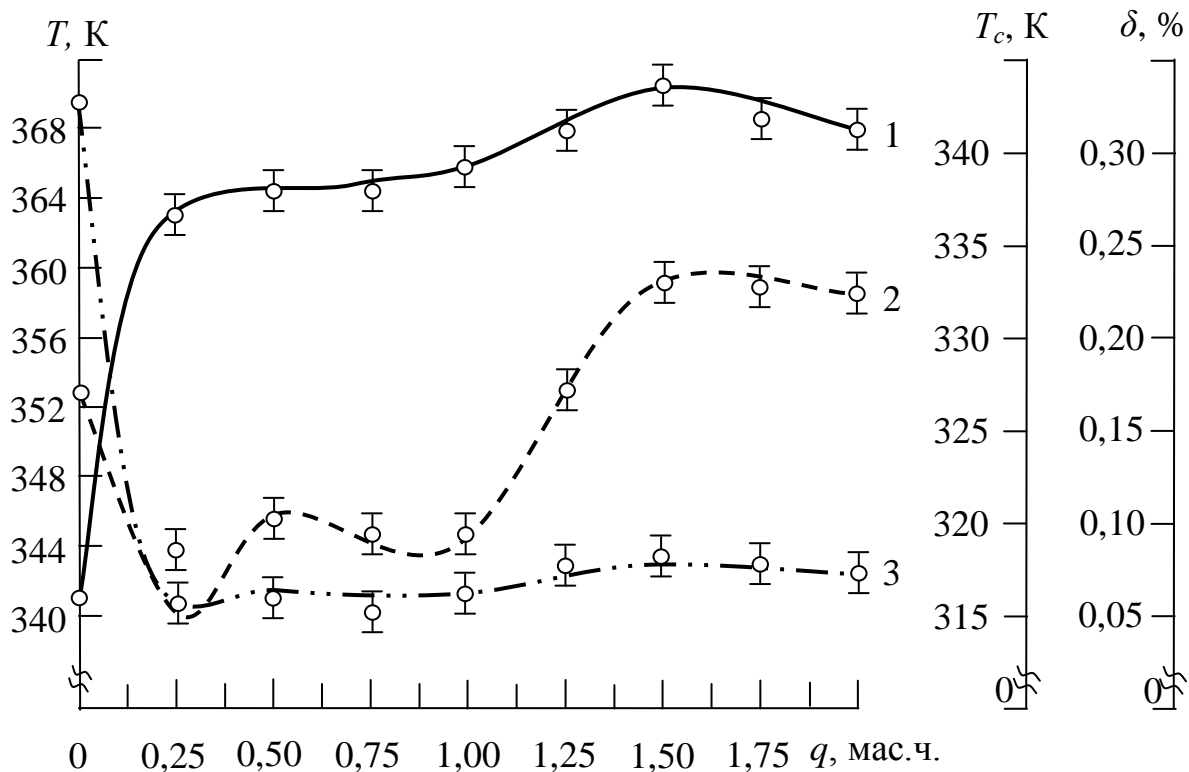
Похибка визначення температури становила  $T = \pm 1$  К. Точність теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність зміни маси зразка –  $\Delta m = 0,02$  м

При використанні полімерних матеріалів у виробництві та експлуатації в тих чи інших технологічних процесах з наукової і практичної точки зору значної уваги необхідно приділяти динаміці властивостей КМ, які працюють у різних діапазонах підвищених температур. Важливим є дослідження структурних змін при нагріванні КМ, що дозволяє оцінити температурний діапазон використання нових матеріалів і, як наслідок, максимально ефективно їх застосовувати у виробничих умовах.

Тому, на початковому етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) КМ, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ ), у температурному діапазоні  $\Delta T = 273 \dots 423$  К. При цьому вміст модифікатора змінювали у межах  $q = 0,25 \dots 2,00$  мас.ч.

Встановлено [4-6], що теплостійкість модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить  $T = 341$  К (рис.2). Введення модифікатора 2,4-діамінотолуену за вмісту  $q = 0,25 \dots 0,50$  мас.ч. приводить до суттєвого підвищення теплостійкості КМ відносно матриці, і становить  $T = 367$  К. Це свідчить про значну фізико-хімічну взаємодію аміних груп модифікатора з макромолекулами та сегментами епоксидного зв'язувача. Вважали, що саме це приводить до рівномірного процесу полімеризації КМ, внаслідок чого формується і надалі збільшується густина просторової сітки полімеру. При подальшому введенні модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 0,75 \dots 1,25$  мас.ч. спостерігали монотонне збільшення показників теплостійкості КМ до  $T = 364 \dots 368$  К. Максимум на кривій залежності  $q - T$  спостерігали при вмісті добавки у КМ у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Для такого композиту теплостійкість (за Мартенсом) становить  $T = 373$  К. При подальшому введенні модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 1,75 \dots 2,00$  мас.ч. спостерігали монотонне зниження теплостійкості КМ порівняно з максимумом на кривій  $q - T$  до  $T = 368$  К. Отримані результати дослідження свідчать про наступне. За незначного вмісту модифікатора 2,4-діамінотолуену та подальшого його збільшення кількості ( $q = 0,25 \dots 1,50$  мас.ч.) у епоксидному зв'язувачі прискорюється процес структуроутворення КМ, який передбачає підвищення теплостійкості. Однак, кількість модифікатора ( $q = 1,50$  мас.ч.) є достатньою для формування міцнозшитої тривимірної структурної сітки матриці з поліпшеними теплофізичними властивостями.

Температура склування є важливою характеристикою полімерів, яка в значній мірі визначає області їх технологічного застосування [7]. Процес склування є перехід речовини з рідкого стану в твердий. При нагріванні полімерної речовини вище  $T_c$  поперечні міжмолекулярні зв'язки руйнуються, внаслідок чого збільшується рухливість ланок і гнучкість ланцюгів, що зумовлює перехід полімеру у високоеластичний стан.



**Рис. 2.** Залежність теплофізичних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора 2,4-діамінотолуену: 1 – теплостійкість (за Мартенсом) ( $T$ ); 2 – температура склування ( $T_c$ ); 3 – усадка ( $\delta$ )

Тому, отримані результати випробувань теплостійкості (за Мартенсом) порівнювали з результатами дослідження температури склування і усадки розроблених КМ.

Експериментально встановлено [6-9] (рис. 2, крива 2), що температура склування модифікованої УЗО епоксидної матриці становить  $T_c = 327$  К. Введення модифікатора 2,4-діамінотолуену в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. призводить до значного зменшення температури склування і становить  $T_c = 315$  К. Подальше введення модифікатора у кількості  $q = 0,50 \dots 1,00$  мас.ч. підвищує температуру склування до  $T_c = 320 \dots 322$  К. Проте, наповнення матеріалу модифікатором 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 1,25$  мас.ч. приводить до підвищення температури склування і становить  $T_c = 329$  К. Встановлено, що введення добавки у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. суттєво підвищує порівняно з матрицею ( $T_c = 327$  К) показник  $T_c$  до 333 К, що є найбільшим значенням, отриманим в процесі експерименту. Це, в свою чергу, узгоджується з отриманими показниками теплостійкості і додатково підтверджує твердження про появу зшивок між ланцюгами зв'язувача та модифікатора, й утворенням єдиної просторової сітчастої структури КМ.

Дослідженням усадки підтверджено результати наведених вище випробувань. Показано (рис. 2, крива 3), що усадка вихідної матриці (при дослідженні у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К) становить  $\delta = 0,32$  %. Введення модифікатора приводить до суттєвого зменшення усадки КМ до значень  $\delta = 0,047 \dots 0,062$  %. Це свідчить про значний вплив модифікатора на теплофізичні властивості матриці. Отримані результати дозволяють констатувати про необхідність використання КМ у вигляді покриттів на поверхнях складного профілю, які працюють у різних діапазонах підвищених температур.

На основі дилатометричних досліджень, що ілюструють залежність відносної деформації від температури, розрахували ТКЛР КМ у різних діапазонах температур. Результати розрахунку ТКЛР композитів за різних температурних інтервалів дослідження наведено у табл. 1.

Експериментально встановлено (табл. 1), що у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 323$  К введення модифікатора забезпечує зниження ТКЛР у 2,4...2,6 рази (від  $\alpha = 6,30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для вихідної епоксидної матриці до  $\alpha = (2,57 \dots 2,67) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для модифікованих матриць). Цікавим з наукової і практичної точки зору є аналіз діапазону температур, який охоплює область склування полімерних композитів. Показано (табл. 1), що у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К ТКЛР модифікованих матеріалів також є значно меншим порівняно з вихідною матрицею (ТКЛР зменшується від  $\alpha = 6,81 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для вихідної епоксидної матриці до  $\alpha = (2,91 \dots 2,94) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для модифікованих матриць). Доведено, що найменшим

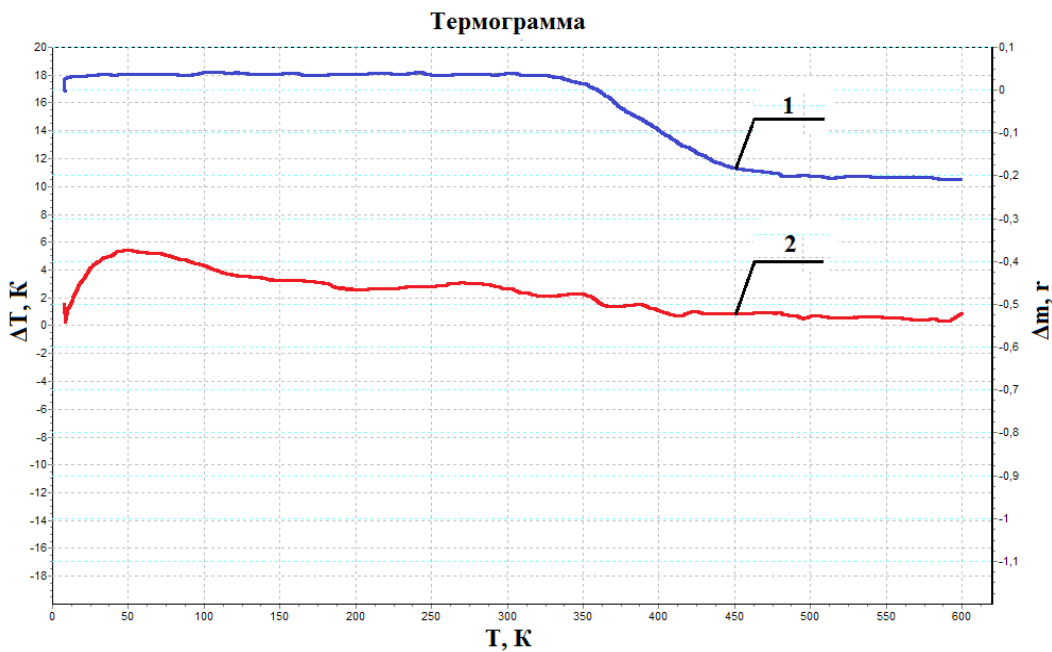
термічним коефіцієнтом лінійного розширення у наведеній вище температурній області дослідження відзначаються модифіковані матриці за вмісту добавки  $q = 1,00$  мас.ч. та  $q = 1,50$  мас.ч. Слід зазначити, що у областях лінійного розширення  $\Delta T = 303...423$  К також найменші значення ТКЛР, які становлять  $\alpha = (3,23...3,29) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , характерні для КМ із вмістом модифікатора у кількості  $q = 1,00$  мас.ч. та  $q = 1,50$  мас.ч. (табл. 1). На кінцевому етапі дослідження у діапазоні температур  $\Delta T = 303...473$  К різниця ТКЛР між вихідною і модифікованими матрицями є вже не такою суттєвою ( $\Delta\alpha = (1,67...1,87) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

Доведено, що найменшими показниками ТКЛР серед усього спектру досліджуваних діапазонів температур відзначаються матеріали, які містять модифікатор 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Зокрема доведено (табл. 1), що для контрольних діапазонів впливу теплового поля (у області склування КМ –  $\Delta T = 303...423$  К і критичних температур –  $\Delta T = 303...473$  К) КМ, які містять модифікатор за даної концентрації, відрізняються у 1,2...3,0 рази меншими значеннями ТКЛР, порівняно з вихідною епоксидною матрицею (ТКЛР зменшується від  $\alpha = 9,92 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  до  $\alpha = 3,29 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  та від  $\alpha = 10,91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  до  $\alpha = 9,04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  відповідно). Отже, можна констатувати, що введення модифікатора 2,4-діамінотолуену у епоксидний зв'язувач за такого вмісту дозволяє сформувати КМ, який здатний забезпечити стійкість розроблених матеріалів до лінійних та об'ємних деформацій у процесі експлуатації.

Таблиця 1

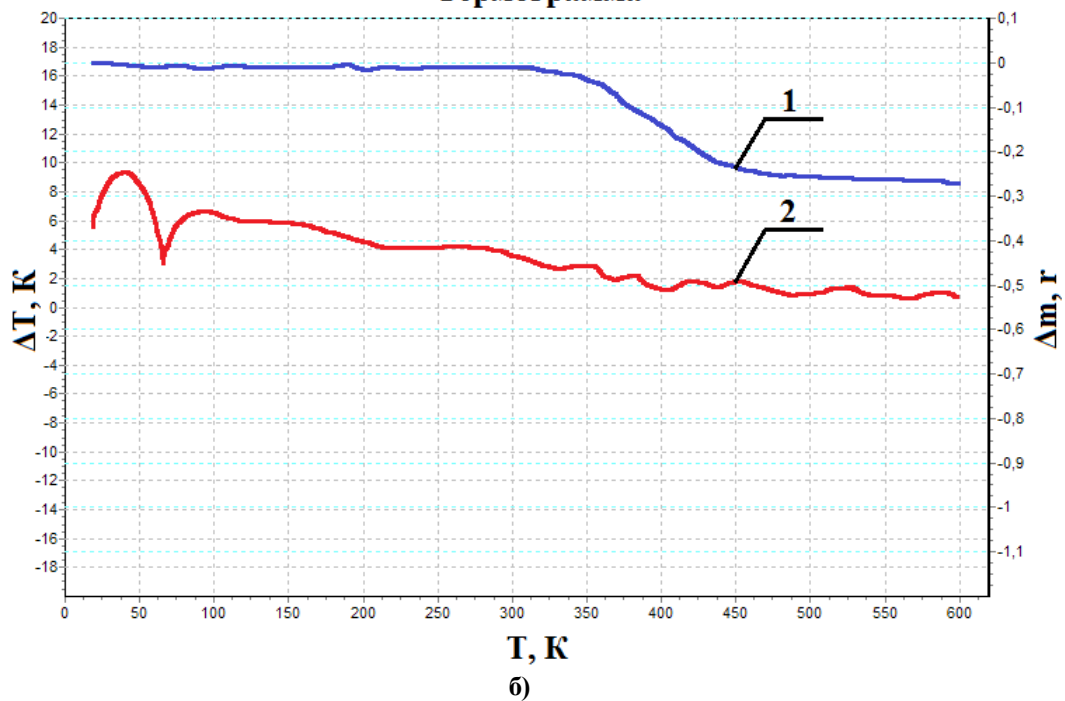
**Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження**

№	Вміст модифікатора 2,4-діамінотолуену, $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T$ , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,30	6,81	9,92	10,91
2	0,25	3,52	4,25	6,26	10,14
3	0,50	2,95	3,66	5,05	9,50
4	1,00	2,67	2,94	3,23	9,24
5	1,50	2,57	2,91	3,29	9,04

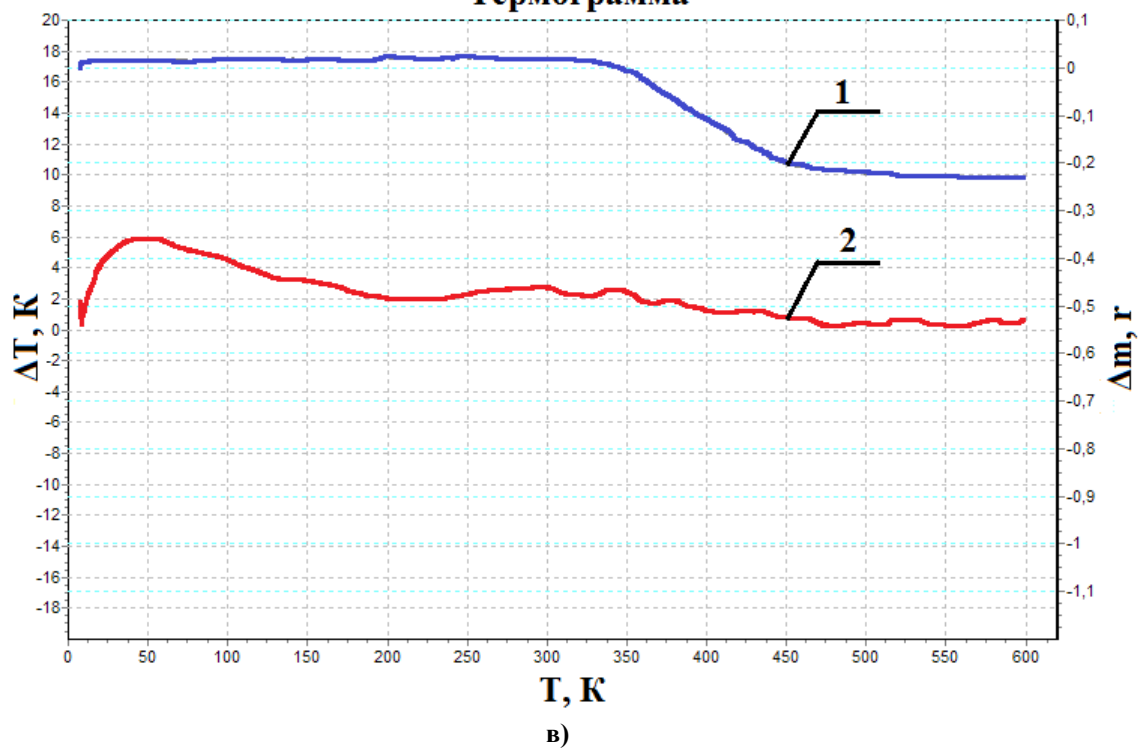


а)

Термограма



Термограма



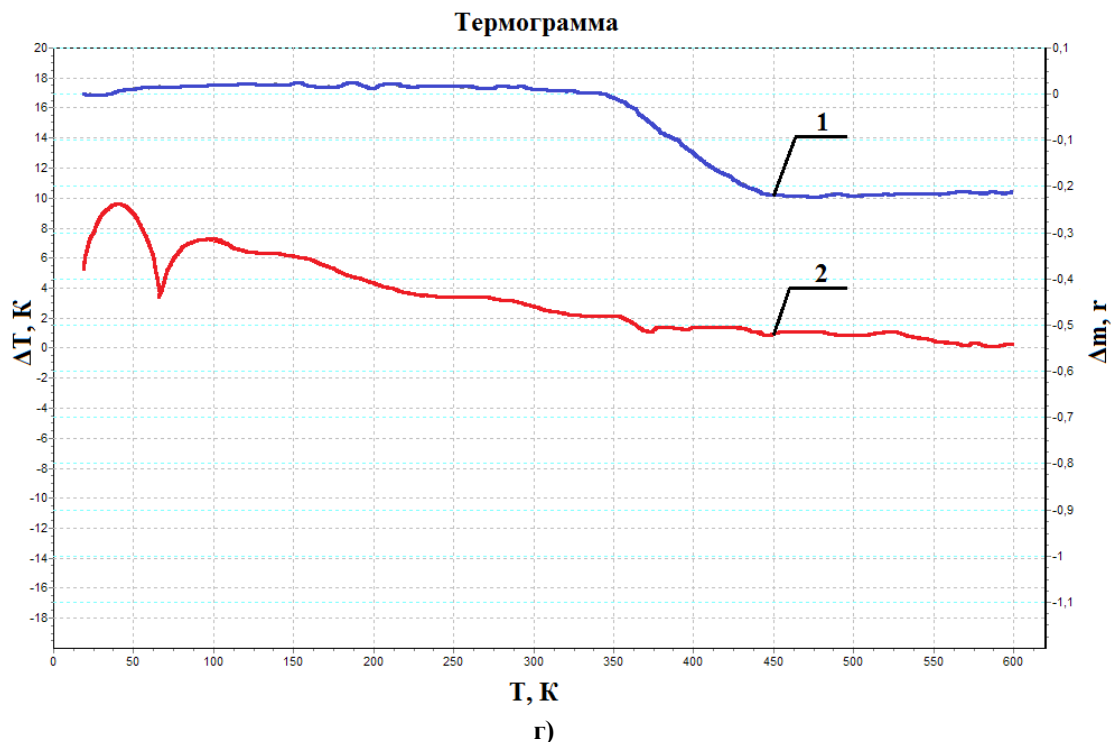


Рис. 3. Дериватограми модифікованих 2,4-діамінотолуеном епоксидних матриць: а)  $q = 0,25$  мас.ч. модифікатора; б)  $q = 0,50$  мас.ч. модифікатора; в)  $q = 1,00$  мас.ч. модифікатора; г)  $q = 1,50$  мас.ч. модифікатора

Таблиця 2

Термостійкість КМ, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном

Вміст модифікатора 2,4-діамінотолуену, $q$ , мас.ч.	$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_k$ , К	$\epsilon_m$ , %
Матриця	600,1	619,3	626,4	645,8	734,0	73,3
0,25	631,8	604,5	624,6	640,1	760,4	66,7
0,50	541,8	616	629,2	641,7	768,8	81,0
1,00	619,9	620,4	631,1	642,9	773	74,0
1,50	617,5	605,4	624,2	637	739	73,7

Примітка:  $T_0$  – початкова температура втрати маси (початок деструкції);  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  – температури втрати маси (5%, 10%, 20%);  $T_k$  – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції);  $\epsilon_m$  – відносна втрата маси.

У роботі додатково досліджували і аналізували поведінку епоксидних композитів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу (рис. 3). Відомо [10], що на основі кривої ТГА розраховують втрату маси зразків відносно еталону, на основі чого можна визначити температуру, при якій відбувається початок деструкції. На основі експериментальних досліджень встановлено відсутність втрати маси (рис. 3, табл. 2) для досліджуваних КМ у температурній області  $\Delta T = 303 \dots 598$  К. Це вказує на відсутність суттєвих структурних перетворень при нагріванні у КМ та опосередковано свідчить про незначний вміст вологи у досліджуваних зразках. Встановлено (табл. 2), що початкова температура деструкції, яка є визначальним фактором у процесі експлуатації розроблених матеріалів, для модифікованої 2,4-діамінотолуеном матриці, яка містить  $q = 0,50$  мас.ч. добавки є найнижчою ( $T_0 = 541,8$  К) серед усіх досліджуваних зразків, та водночас найвищу відносну втрату маси, яка складає  $\epsilon_m = 81\%$ . Максимальним значенням температури початку деструкції характеризується КМ із вмістом модифікатора у кількості  $q = 0,25$  мас.ч., яка становить  $T_0 = 631,8$  К, що на  $\Delta T = 31,7$  К більше порівняно з аналогічним показником для зразка з епоксидної матриці. При цьому значення втрати маси становлять  $\epsilon_m = 66,7\%$ , що є найменшим показником серед досліджуваних КМ (для вихідної матриці даний показник становить  $\epsilon_m = 73,3\%$ ). Вважали, що це свідчить про підвищену стійкість модифікованого матеріалу до впливу



температурного поля, за рахунок просторової сітки полімеру, яка утворилась внаслідок рівномірного розподілу модифікатора в об'ємі зразка, та за рахунок структурних елементів модифікатора, що активно взаємодіють з епоксидним зв'язувачем, утворюючи нові хімічні зв'язки, які в свою чергу зменшують інтенсивність рухливості основного ланцюга, макромолекул і сегментів модифікатора та епоксидного зв'язувача.

Виходячи з цього, можна стверджувати, що для створення матриці з підвищеною термостійкістю рекомендовано вводити у епоксидний зв'язувач модифікатор 2,4-діамінотолуен за вмісту  $q = 0,25$  мас. ч.

За допомогою кривих ДТА додатково встановлено екзотермічні ефекти при нагріванні КМ у діапазоні температур  $\Delta T = 497,4 \dots 600,7$  К (табл. 3). При цьому, одним із найважливіших параметрів є максимальне значення екзоэффекту. Слід зауважити, що зміщення піка екзотермічного ефекту у область високих температур передбачає збільшення термостабільності матеріалу в умовах впливу теплового поля. Це, у свою чергу, зумовлено стійкістю фізико-хімічних зв'язків у КМ, що передбачає поліпшені когезійні властивості матеріалів в умовах впливу теплового поля. Встановлено, що максимальне значення екзоэффекту, яке становить  $T_{max} = 618,3$  К, характерне для матриці. На основі аналізу температур початку і закінчення екзоэффекту  $T_n$  і  $T_k$  (табл. 3) встановлено наступне: найкращі результати показників початкової температури екзоэффекту ( $T_n = 600,7$  К) характерні для зразків із модифікатором у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Кінцева температура екзоэффекту для даних КМ становить  $T_k = 827,7$  К відповідно. Однак, слід звернути увагу на результати дослідження КМ із вмістом модифікатора у кількості  $q = 0,25$  мас.ч. Для такого матеріалу початкова температура екзоэффекту, порівняно з КМ, що містить модифікатор у кількості  $q = 1,50$  мас.ч., є меншою на  $\Delta T_n = 101,2$  К. Однак, більша кінцева температура екзоэффекту (на  $\Delta T_k = 25,9$  К) та максимальне значення екзоэффекту (на  $\Delta T_{max} = 29,9$  К). Відповідно, можна стверджувати про кращі теплофізичні властивості у комплексі даного композиту, порівняно з КМ, які містить модифікатор у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. Отже, за допомогою комплексної оцінки  $T_n$  і  $T_k$  (табл. 4), можна стверджувати, що КМ, який містить модифікатор 2,4-діамінотолуен у кількості  $q = 0,50$  мас.ч. та  $q = 1,50$  мас.ч., характеризується найкращими теплофізичними властивостями серед усього діапазону досліджених матеріалів.

Таблиця 3

Температурні інтервали екзоэффектів модифікованих композитів згідно ДТА

Вміст модифікатора 2,4-діамінотолуену, $q$ , мас.ч.	Температурні інтервали екзоэффектів				Максимальне значення екзоэффектів, $T_{max}$ , К
	$T_n$ , К	$T_k$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	
Матриця	598,1	683,7	85,6	1,75	618,3
0,25	499,5	853,6	354,1	2,49	553,7
0,50	497,4	856,3	360,9	3,12	536,4
1,00	503,4	855,3	351,9	2,15	556,4
1,50	600,7	827,7	226,8	1,86	523,8

Примітка:  $T_n$  – початкова температура екзоэффекту;  $T_k$  – кінцева температура екзоэффекту;  $\Delta T_1$  – температурний інтервал екзоэффекту;  $\Delta T_2$  – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

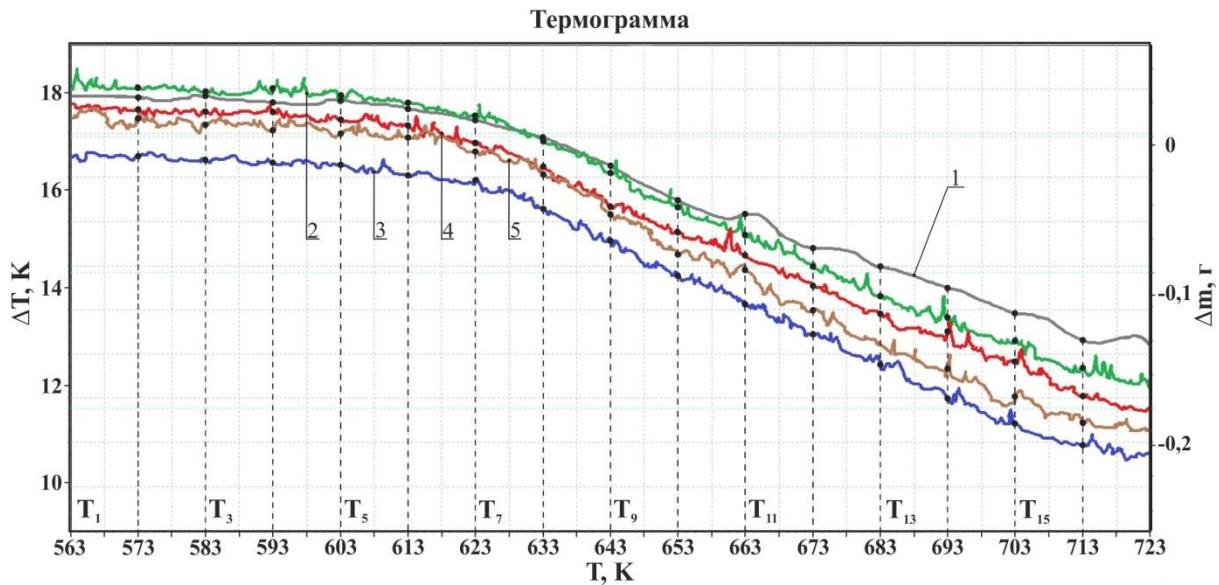
Якісна комплексна оцінка дериватограм дозволяє стверджувати, що КМ, наповнені модифікатором 2,4-діамінотолуеном у кількості  $q = 1,50$  мас.ч., характеризуються поліпшеними теплофізичними властивостями. У цілому можна припустити, що встановлений механізм взаємодії функціональних груп наповнювача та епоксидного олігомеру під час структуроутворення матеріалів на молекулярному рівні забезпечує поліпшення теплофізичних властивостей матриці на макрорівні. Це свідчить про значне підвищення термостабільності КМ порівняно із епоксидною матрицею.

Енергія активації дозволяє оцінити ефективність стабілізуючого дії, ступінь зшивання епоксидних композитів, а також є універсальним і досить точним критерієм стійкості КМ до термоокислюваної деструкції. Тому нами додатково було проведено дослідження впливу модифікатора 2,4-діамінотолуену на даний параметр.

Як правило, ТГА є найкращим методом для таких визначень, оскільки відповідні зміни маси простіше виміряти, ніж пов'язані з ними теплові ефекти [11].

Слід зазначити, що найбільш характерні реакції термоокислюючої деструкції в нашому випадку відбуваються в інтервалі температур  $T = 573 \dots 713$  К, що супроводжується втратою маси зразків у кількості 10 ... 50%. Виходячи з цього, а також відповідно до температурного інтервалу розташування екзотермічних піків діапазон аналізу ТГ-кривих для розрахунку енергії активації досліджуваних КМ прийнято на основі аналізу праць [12 - 15]. Задану ділянку діаграми з ТГ-кривими використовували для проведення розрахунків втрати маси зразка залежно від температури. Для цього на обраній

температурній ділянці ТГ-кривих аналізували втрату маси зразків з інтервалом  $T = 10$  К (рис. 4 (позначено точками)).



**Рис. 4. Результати термогравіметричного (ТГА) аналізу епоксидної матриці і КМ з вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену,  $q$ , мас.ч.: 1) вихідна матриця; 2) 0,25; 3) 0,50; 4) 1,00; 5) 1,50**

При цьому на ТГ-кривих знаходили спочатку значення маси зразка в кожному температурному діапазоні і переводили в відсотки, використовуючи формулу (1) [16]:

$$(100 - \Delta m)\% = \left( 100 - \left( \frac{m_n + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (1)$$

де:  $m_n$  - початкова маса зразка при початковій температурі досліджень  $T_1 = 573$  К ( $m_n = \text{const}$ ), г;  
 $\Delta m$  - втрата маси зразка, г.

Масу зразка при початковій температурі, відповідно до рекомендацій методики, брали у вигляді 100%.

Отримані дані наведені в табл. 4 і табл. 5.

Таблиця 4

**Зміна маси зразків на основі аналізу дериватограм (рис. 5) вихідної матриці і КМ, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном**

T, К	Зміна маси зразків, г				
	Концентрація модифікатора, $q$ , мас.ч.				
	Матриця	0,25	0,50	1,00	1,50
1	2	3	4	5	6
573	0,352	0,036	-0,014	0,019	0,011
583	0,353	0,032	-0,017	0,018	0,009
593	0,351	0,035	-0,019	0,018	0,008
603	0,349	0,031	-0,022	0,012	0,004
613	0,344	0,024	-0,027	0,007	0,001
623	0,337	0,015	-0,035	-0,005	-0,011
633	0,327	-0,004	-0,054	-0,024	-0,026
643	0,310	-0,026	-0,078	-0,050	-0,054
653	0,290	-0,052	-0,102	-0,072	-0,084
663	0,273	-0,072	-0,123	-0,087	-0,102

Продовження таблиці 4

1	2	3	4	5	6
673	0,261	-0,094	-0,145	-0,109	-0,129
683	0,249	-0,118	-0,166	-0,132	-0,154
693	0,237	-0,135	-0,190	-0,149	-0,175
703	0,225	-0,152	-0,213	-0,167	-0,194
713	0,213	-0,174	-0,227	-0,190	-0,209

Таблиця 5

**Результати досліджень вихідної матриці і КМ, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном**

T, К	Зміна маси зразків (100-Δm),%				
	Концентрація модифікатора, q, мас.ч.				
	Матриця	0,25	0,50	1,00	1,50
573	-14,77	-12,00	4,83	-6,55	-3,79
583	-15,06	-10,67	5,86	-6,21	-3,10
593	-14,49	-11,67	6,55	-6,21	-2,76
603	-13,92	-10,33	7,59	-4,14	-1,38
613	-12,50	-8,00	9,31	-2,41	-0,34
623	-10,51	-5,00	12,07	1,72	3,79
633	-7,67	1,33	18,62	8,28	8,97
643	-2,84	8,67	26,90	17,24	18,62
653	2,84	17,33	35,17	24,83	28,97
663	7,67	24,00	42,41	30,00	35,17
673	11,08	31,33	50,00	37,59	44,48
683	14,49	39,33	57,24	45,52	53,10
693	17,90	45,00	65,52	51,38	60,34
703	21,31	50,67	73,45	57,59	66,90
713	24,72	58,00	78,28	65,52	72,07

Розрахунок  $E$  заснований на математичній обробці кривої термічного аналізу з використанням досить точного для полімерів методу подвійного логарифмування Бройдо і виконується за формулою (2) [16]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (2)$$

де  $\Delta m$  – втрати маси зразка, % при кожній з температур у інтервалі розкладання речовини;  
 $R = 8,31 \cdot 10^3$  кДж/(моль·К) – універсальна газова постійна.

Результати розрахунків значення подвійного логарифма зміни маси зразків наведені в табл. 6  
 Умовою застосування методу Бройдо є перший порядок реакції розкладання, що справедливо для багатьох полімерів [16, 17]. Втрата маси речовини є процесом 1-го порядку ( $n = 1$ ), якщо дотримується лінійність залежності  $\ln(100 / (100 - \Delta m))$  від зворотної температури  $1000/T$ ,  $K^{-1}$ .

Таблиця 6

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків

T, K	10 <sup>3</sup> /T, K	ln{ln[100/(100-Δm)]}				
		Концентрація модифікатора, q, мас.ч.				
		0	0,25	0,50	1,00	1,50
573	1,75	-	-	-3,006	-	-
583	1,72	-	-	-2,807	-	-
593	1,69	-	-	-2,692	-	-
603	1,66	-	-	-2,540	-	-
613	1,63	-	-	-2,326	-	-
623	1,61	-	-	-2,051	-4,052	-3,253
633	1,58	-	-4,311	-1,580	-2,449	-2,365
643	1,56	-	-2,401	-1,161	-1,665	-1,580
653	1,53	-3,55	-1,659	-0,836	-1,254	-1,073
663	1,51	-2,53	-1,293	-0,594	-1,031	-0,836
673	1,49	-2,14	-0,978	-0,367	-0,752	-0,530
683	1,46	-1,85	-0,694	-0,163	-0,499	-0,278
693	1,44	-1,62	-0,514	0,063	-0,327	-0,078
703	1,42	-1,43	-0,347	0,282	-0,154	0,100
713	1,40	-1,26	-0,142	0,423	0,063	0,243

Знаючи втрату маси (Δm) зразка при температурі T, графічно будували пряму, в якій E висловлювали за тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності Δm від зворотної температури T [16, 17]. Тоді значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою (3):

$$E = -R \operatorname{tg}(\varphi), \tag{3}$$

tgφ – кут нахилу лінеаризованих залежностей.

У табл. 7 наведені результати обробки дериватограм (ТГ-криві) і параметрів, необхідних для розрахунку енергії активації КМ, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном. Їх обробку, яка полягає у виконанні математичного перетворення, виконували в програмі Excel. Нижче наведені графіки логарифмічної залежності Δm від зворотної температури 1000/T (рис. 5).

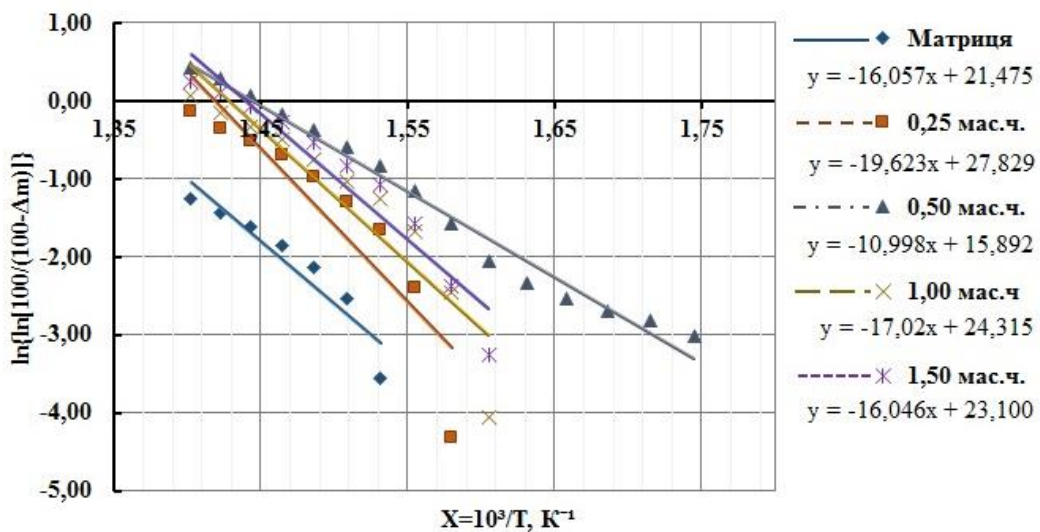


Рис. 5. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури 10<sup>3</sup>/T, К<sup>-1</sup> при термічній деструкції КМ з модифікатором

На підставі отриманих рівнянь за допомогою діаграми були розраховані значення енергії активації термоокислюючої деструкції  $E$  досліджуваних композитів.

Аналітичні результати графічного визначення енергії активації наведені в табл. 7.

Таблиця 7

**Розраховане значення енергії активації при термічній деструкції КМ**

Матеріал	Енергія активації, $E$ , кДж/моль
ЕД-20 (100 мас. ч.)	133,5
ЕД-20 (100 мас. ч.) + $C_7H_{10}N_2$ (0,25 мас. ч.)	163,2
ЕД-20 (100 мас. ч.) + $C_7H_{10}N_2$ (0,50 мас. ч.)	91,4
ЕД-20 (100 мас. ч.) + $C_7H_{10}N_2$ (1,00 мас. ч.)	141,5
ЕД-20 (100 мас. ч.) + $C_7H_{10}N_2$ (1,50 мас. ч.)	133,4

Експериментально встановлено, що енергія активації деструктивних процесів епоксидної матриці становить  $E = 133,5 \pm 0,2$  кДж / моль (табл. 7, рис. 5). Введення модифікатора 2,4-діамінотолуену в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. суттєво збільшує значення енергії активації термоокислюваної деструкції до  $E = 163,5 \pm 0,2$  кДж/моль і є максимальним серед отриманих показників. Такий результат при незначному введенні модифікатора можна пояснити взаємодією реакційноздатних макромолекул модифікатора та їх зшивці з активними групами олігомеру, що приводить до формування найбільш стабільних термостійких внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків. Зазначимо, що отримані результати за даної концентрації модифікатора повністю відповідають експериментальним даним по термостійкості (табл. 2) ключові параметри, які також мають найкращі результати. Подальше введення модифікатора в кількості  $q = 0,50$  мас.ч. призводить до істотного зниження значення енергії активації до  $E = 91,4 \pm 0,2$  кДж / моль, яке, підкреслимо, значно менше, ніж у вихідної матриці. Слід відмітити, що отримане значення також корелює з початковою температурою деструкції ( $T_0$ ) – найнижчою, та відносною втратою маси ( $e_m$ ) - найвищою серед розрахованих показників, які було отримано за даної концентрації модифікатора. Це свідчить про знижену стійкість модифікованого матеріалу до впливу температурного поля порівняно з матрицею, що підтверджує достовірність отриманих результатів дослідження. Проте, при додаванні модифікатора у зв'язувач за вмісту  $q = 1,00$  мас. ч. спостерігали значне підвищення енергії активації до  $E = 141,5 \pm 0,2$  кДж / моль. Подальше введення модифікатора в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. призводить до зниження показника енергії активації КМ, який в межах похибки експерименту показав значення, характерні для немодифікованої вихідної матриці ( $E = 133,4 \pm 0,2$  кДж/моль) (рис. 10, табл. 7).

Вважали, що збільшення величини енергії активації свідчить про ступінь зшивання епоксидних композитів та стійкість хімічних зв'язків до впливу температури. Таким чином з розрахунків виявлено, що для термічного розкладу епоксикомпозиту, наповненого 2,4-діамінотолуеном за вмісту  $q = 0,25$  мас.ч., необхідна найбільша енергія активації з усіх досліджуваних матеріалів. Тобто, встановлено енергію, яка необхідна для початку реакції термічної деструкції, що обумовлена руйнуванням хімічних зв'язків, які утворюють основний ланцюг полімеру, під впливом тепла і кисню повітряного середовища.

### Висновки

На основі експериментальних досліджень теплофізичних властивостей з використанням сучасних методів дослідження (ДТА-, ТГА-аналіз) встановлені допустимі межі температури, при яких можливо використовувати модифіковані 2,4-діамінотолуеном епоксидні композити. А саме:

1. Для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з полішеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор у кількості  $q = 1,50$  мас.ч. У результаті формується матеріал, який, окрім полішених фізико-механічних властивостей, відзначається теплостійкістю (за Мартенсом) –  $T = 373$  К.

2. Встановлено, що найбільшою температурою склування порівняно з матрицею ( $T_c = 327$  К) характеризуються композити з кількістю модифікатора  $q = 1,50$  мас.ч. –  $T_c = 333$  К. Додатково доведено, що усадка модифікованих матриць не перевищувала 1%. Введення модифікатора приводить до суттєвого зменшення усадки КМ до значень  $\delta = 0,047 \dots 0,062$  %, що значно менше усадки вихідної матриці ( $\delta = 0,32\%$ ). Це дає можливість наносити розроблені матеріали у вигляді покриттів рівномірним шаром на довгомірні поверхні складного профілю.

3. Досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля. Експериментально встановлено, що за максимального діапазону температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К доцільно використовувати композити із вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості  $q = 1,00 \dots 1,50$  мас.ч. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення, який становить  $\beta = (9,04 \dots 9,24) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

4. Методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджено термостійкість розроблених композитів. Встановлено, що відносна втрата маси для усіх зразків модифікованої матриці у діапазоні температур  $\Delta T = 600,1 \dots 621,2$  К складає  $e_m = 66,7 \dots 81,0$  %.

Показано, що початкова температура деструкції ( $T_0$ ) є визначальним параметром, що обмежує експлуатацію розроблених матеріалів. Найбільшим значенням температури початку деструкції ( $T_0 = 631,8$  К) порівняно з вихідною матрицею ( $T_0 = 600,1$  К) характеризується матеріал з кількістю модифікатора  $q = 0,25$  мас.ч.

Максимальне значення екзоэффекту становить  $T_{max} = 553,7 \dots 556,4$  К для композитів, наповнених модифікатором 2,4-діамінотолуеном, у кількості  $q = 0,25 \dots 1,00$  мас.ч. Однак, за допомогою комплексної оцінки  $T_n$  і  $T_k$  було обрано оптимальний діапазон вмісту модифікатора у епоксидній матриці –  $q = 1,50$  мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними показниками термостійкості: початкова температура екзоэффекту –  $T_n = 600,7$  К; кінцева температура –  $T_k = 827,7$  К, максимальне значення екзоэффекту –  $T_{max} = 523,8$  К.

5. На основі термогравіметричної кривої визначено енергію активації епоксикомпозитних матеріалів із різним вмістом модифікатора 2,4-діамінотолуену. Визначено, що введення модифікатора в кількості  $q = 0,25$  мас.ч. суттєво збільшує значення енергії активації термоокислюваної деструкції до  $E = 163,5 \pm 0,2$  кДж / моль і є максимальним серед отриманих показників. При введенні модифікатора у зв'язувач за вмісту  $q = 1,00$  мас. ч. формується композитний матеріал значенням енергії активації  $E = 141,5 \pm 0,2$  кДж/моль.

#### Список використаної літератури

1. Тугов И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – Учеб. пособие. – М.: Химия, 1989. – 432с.
2. Букетов А.В. Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В.Букетов, Н.В.Браило, А.А.Сапронов, В.Н.Яцюк, А.В.Акимов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Том 20, №4. – С. 539-554.
3. Букетов А.В. Дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, полімеризованої ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом / А.В. Букетов, О.В. Акімов, М.В. Браїло // Вісник ХНТУ. – 2015. – № 4 (55). – С. 93-98.
4. Jung-il K. Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature / K. Jung-il, P.H. Kang, Y.C. Nho // J. Appl. Poly Sci., 92.- 2004.- P. 394-401.
5. Букетов А.В. Исследование влияния 1,4-бис(N,N диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк, Б.Д. Грищук, В.С Барановський // Пластические массы. – 2014. – № 3-4. – С. 26–34.
6. Букетов А.В. Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленбис (4,1-фенилен)бис(N,N-дметильтиокарбамату) на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк, В.О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. – № 7-8. – С. 9-16.
7. Аскадский А.А. Лекции по физикохимии полимеров / А.А. Аскадский. – М.: Физический факультет МГУ, 2001. – 223 с.
8. Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., Brailo M., Leshchenko O., Bencheikh L. and Menou A. Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites // Molecular Crystals and Liquid Crystals.-Vol. 628, N 1.- 2016.- P.167-179.
9. Букетов А.В. Улучшение теплофизических свойств композиционных материалов на основе пластифицированной эпоксидной матрицы путем введения огнеупорных мелкозернистых наполнителей различной физической природы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, А.В. Акимов, Н.В. Браило, Д.А. Зинченко // Механика композиционных материалов и конструкций – 2016. – № 2. – С. 254-268.
10. Стухляк П.Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин, П.О. Марущак, К.М. Мороз, М.А. Полтаранин, Т. Вухерер, Л.А. Корниенко, Б.А. Люкшин // Физическая мезомеханика. - 2014. - Т. 17. - № 2. - С. 65-83.
11. Doyle C.D. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis / C.D. Doyle // Analytical Chemistry. - 1961. - № 33. – P. 77.
12. Шарко А.В. Влияние изменения дислокационной структуры на акустические характеристики материалов / А.В.Шарко, В.Д.Нигалатий, С.А.Рожков, А.В.Букетов // Наукові нотатки.-Луцьк: ЛНТУ.-Випуск 48.-2015.- С. 220-224.
13. Buketov A.V. The thermophysical properties of epoxy composites filled with silver carbonate microdisperse particles / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk // Visnyk of Kherson National Technical University. – 2015. – №4(55). – P. 192–195.

14. Ferapontov Y.A. A study of kinetics of topochemical processes in nonisothermal mode by derivatographic method / Y.A. Ferapontov, S.B. Putin, L.L. Ferapontova, P.Y. Putin // Vestnik TSTU. – 2009. - №4. - P. 207-212.
15. Zatselin A.F. About assessment of apparent activation energy of exothermic processes on derivatographic data / A.F. Zatselin, A.A. Fotiyev, I.A. Dmitriyev // Magazine on inorganic chemistry. – 1973. - №11. - P. 2883-2885.
16. Broido A.A. Simple sensitive graphical method of treating thermo gravimetric analyze data / A. A. Broido // J. Polym. Sci.- Part A. – 1969. – Vol. 7, №2. – P. 1761-1773.
17. Prabhu T. N. Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites / T. N. Prabhu, T. Demappa, V. Harish // OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC).- 2012.- 1 (1).- P. 39-44.