

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, М.І. Мартинюк<sup>1</sup>, Л.М. Солтис<sup>1</sup>, І.А. Мандзюк<sup>2</sup>

## Вплив пластифікаторів на напружений стан епоксидних композитів

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Приведені результати досліджень впливу пластифікаторів та наповнювачів на напружений стан епоксидних композитів під час твердіння та термоударів. Вивчено вплив пластифікаторів на основі трикризилфосфату, дибутилфталату, триетаноламіну, полінафтилметану, мінеральної та рицинової олів, моногліцидилових етерів оксидіарилметану, аддуктів на їх основі та поліетилеполіаміну і мідного комплексу цього аддукту та наповнювачів: кварцового піску, дисульфиду молібдену, бентоніту та слюди на деформацію та напружений стан епоксидної смоли. Мінімальні деформації і напружений стан мають епоксидні композити з пластифікаторами на основі моногліцидилових етерів оксидіарилметану, аддуктів на їх основі та поліетилеполіаміну і мідного комплексу цього аддукту і наповнювачів – дисульфиду молібдену та бентоніту.

**Ключові слова:** пластифікатор, наповнювач, композиція, композит, тензодавач, деформація, напружений стан, епоксидна смола.

*Стаття постуила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Терморективні смоли – ненасичені поліестерні, епоксидні, поліорганосилоксанові, феноло-метанальні тощо та їх суміші у вигляді композитів (компаундів) на їх основі широко застосовуються у різних галузях техніки як ізолюючі, зв'язуючі тощо матеріали [1-7]. Серед них чільне місце займають композиції та композити на основі епоксидних смол [8-18] – мономерні, олігомерні і полімерні дигліцидилові етери розчинних сполук, які містять епоксидні групи, які здатні за певних умов переходити у нетопкий, нерозчинний стан, з добавками неактивних та активних пластифікаторів, наповнювачів у вигляді мінеральних порошоків, дисперсних та неперервних волокон, спеціальних додатків, отверджувачів тощо [1-18].

Пластифікатори застосовуються для модифікації з метою виготовлення матеріалів з комплексом необхідних властивостей епоксидних смол і полегшення переробки пластифікованих полімерів у виробі. При введенні пластифікаторів до епоксидної смоли разом із збільшенням еластичності, зростають показники й інших властивостей пластифікованих матеріалів: морозостійкість, вогнестійкість, стійкість до дії ультрафіолетового проміння тощо.

Наповнювачами для виробництва епоксидних

полімерних матеріалів можуть служити практично всі існуючі в природі і створені штучно матеріали, у тому числі самі полімери, після додавання їм певної форми і розмірів, у вигляді сфер порошоків з нерегулярною формою частинок, стрічок, лусок, волокон, джгутів, ниток, паперу, матів, повсті тощо, розподілених різним чином і в різних співвідношеннях з полімерною матрицею.

Епоксидні композити широко застосовуються у різних галузях техніки, наприклад, у техніці радіоелектронної промисловості для заливки і герметизації мікроелементів мікромодулів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалоя та фериту, чутливих до механічних та термічних навантажень. Герметизація є ефективним засобом захисту мікросхем мікромодулів від вологи, атмосферного повітря, хімічно-агресивних середовищ та вакууму, покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури тощо [8].

У зв'язку зі зростаючими вимогами до надійності роботи приладів у широкому інтервалі температур від 203 до 343 К і навіть від 103 до 473 К відомі складні епоксидних композитів [14] не можуть у достатній мірі задовольняти вимоги промисловців.

Твердіння епоксидних смол і композицій на їх основі і наступна термоциклічна дія (термоудари)

викликають залишкові напруження, яке сприяє або безпосередньо веде до розладу елементів мікромодулів, розтріскування композитного матеріалу і втрати ним герметизуючої або несучої здатності. У зв'язку з цим необхідно вивчення чинників, які визначають процеси розладу елементів мікромодулів. Вивчаючи фізику пружності полімерів [33] і процеси виникнення внутрішніх напруг [34, 35], можна прийти до таких висновків: величини залишкових напруг у значній мірі визначаються термічною усадкою епоксидного зв'язуючого із зміною у широких межах його в'язкопружних, фізико-хімічних, фізико-механічних та інших властивостей [19-32].

Розрізняють [19-38] два типи залишкових напруг (мікроскопічні та структурні), масштаб зміни яких визначається розміром частинок наповнювача, і макроскопічні, величина яких визначається розмірами конструкції. Роль мікроскопічних напруг ще до кінця не вивчена [19-38]. Так як одні автори стверджують, що внутрішні напруги, які визначені деформацією об'єму епоксидної смоли, зв'язаного із зміною конфігурації макромолекул, на властивості полімерних виробів мало впливають. Крім того, мікроскопічні тріщини, утворені за рахунок мікроскопічних напружень, зменшують опір композицій зсуву.

Внутрішні напруги можуть бути обумовлені як хімічною, так і термічною усадкою. Залишкові напруги, що викликані хімічною усадкою, зв'язують [19-38] із процесом утворення зшитої структури композиції, який супроводжується виникненням нових хімічних зв'язків і утворенням полімерних молекул, взаємним розміщенням молекул мономеру, при цьому відбувається зміна міжмолекулярної відстані у зв'язках, з чим пов'язана зміна об'єму композиції.

Структурні напруження від термічної усадки після твердіння полімерного композиту та наступних термоударів визначаються, в основному, відмінністю об'ємних коефіцієнтів теплового розширення наповнювача і зв'язуючого [19-38]. Сюди ж, слід віднести і внутрішні напруження, які виникають у процесі переходу полімерної композиції з високо-еластичного у стан скла, коли різко знижується швидкість релаксаційних процесів, при цьому в полімері виникають, так звані, «заморожені» напруження (це особливо характерно для композицій, які експлуатуються при циклічних змінах температури) [19-38].

Під сучасну пору дослідники, які займаються питаннями визначення внутрішніх напруг, у більшості випадків ігнорують величину залишкових напружень, обумовлених хімічною усадкою. Очевидно, це не зовсім виправдано, оскільки ці напруження будуть сумуватися (в залежності від методів випробувань та експлуатації) з механічними або термічними напруженнями. Величини залишкових напружень, викликаних хімічною усадкою, як було показано в наших роботах [32, 36-39] для деяких композицій складала порядку 50% від

нормальної величини термічних напружень.

Відомо [32, 36-39], що руйнування елементів мікромодулів під дією напружень під час твердіння і термоударів відбувається внаслідок послаблення поверхні елемента в результаті термомеханічної усадки в умовах достатньо великих термoeфектів твердіння, а також хімічною дією компонентів компаунда. Враховуючи, що епоксидні смоли, пластифікатори і затверджувачі за своєю природою є поверхнево-активними речовинами, їх дія на поверхню елемента призводить до пониження поверхневої міцності. Температури, які виникають в епоксидних композиціях, внаслідок високої екзотермічності процесу твердіння, в умовах ускладненого тепловідводу досягають величини порядку 373-423 К і вище [32, 36-39]. Високі температури впливають на послаблення мікроелементів мікромодулів внаслідок підвищення густини дислокацій, дефектів структури, їх розмноження від поверхні до об'єму при наступних термоударах.

**Метою даних досліджень є вивчення впливу пластифікаторів, а також сумісний вплив пластифікаторів і наповнювачів на деформацію та напружений стан епоксидних композицій та композитів (компаундів) під час твердіння та термоударів.**

## I. Матеріали та методи дослідження

**1.1. Матеріали:** полімерна матриця – 100 м.ч. епоксидна смола ЕД-20 [8-16] + отверджувач – 14 м.ч. поліетиленполіаміну (ПЕПА) + 20 м.ч. пластифікатора + 28 об.% (відносно ЕД-20) наповнювача (кварцовий пісок, слюда, бентоніт, дисульфід молібдену тощо). Властивості немодифікованих і ненаповнених діанових епоксидних смол приведені в табл. 1.

Роль пластифікаторів (арилфосфатів, себаціонатів, фталатів тощо) [50], що широко застосовуються в епоксидних смолах зводиться в основному до зниження ламкості, підвищенню термостійкості, еластичності, зниженню в'язкості і збільшенню життєздатності. Сьогодні все більше уваги надається пошуку активних розчинників – пластифікаторів, що містять реакційно здатні групи, які вступають у хімічну взаємодію з епоксидною смолою та отверджувачем, наприклад, гліцериллові етери фенолу, триметилпропану і триметиллетану тощо. Такі розчинники незначно змінюють фізико-механічні та діелектричні властивості епоксидних композитів, покращуючи технологічні властивості (табл. 2).

У табл. 2 позначено: ЕБФ – бензилфенілгліцидиловий етер; ЕКФ – ксилілфенілгліцидиловий етер; ЕЕФ – етилбензилфенілгліцидиловий етер; ЕІФ – ізопропілбензилфенілгліцидиловий етер; ЕІФД – ізопропілбензилфенілгліцидиловий етер + ди-(ізопропілфенілметан); ЕКуФ – кумилфенілгліцидиловий етер.

**Table 1**  
Generalizing properties of not modified and not filled dianov epoxy resin [9]

| Indexes of properties   | Dimension                   | Interval of numerical values       |
|---|-----------------------------|------------------------------------|
| density   | kg/m <sup>3</sup>           | 1160-1250                          |
| glass transition temperature                                    | K                           | 333*-453                           |
| thermal conductivity  | W/(m·K)                     | 0.17-0.19                          |
| mass specific heat  | kJ/(kg·K)                   | 0.8-1.2                            |
| temperature coefficient of linear expansion ( $\cdot 10^{-6}$ ) | K <sup>-1</sup>             | 45-65                              |
| heat resistance by Martens                                      | K                           | 328*-443                           |
| water absorption for 24 hours                                   | %                           | 0.01-0.10                          |
| strength during:  |                             |                                    |
| - stretching  | MN/m <sup>2</sup>           | 40-90                              |
| - compression   | MN/m <sup>2</sup>           | 100-200                            |
| - bending   | MN/m <sup>2</sup>           | 80-140                             |
| elastic modulus during instant action of stress                 | GN/m <sup>2</sup>           | 2.5-3.5                            |
| specific impact toughness                                       | kJ/m <sup>2</sup>           | 5-25                               |
| relative elongation during rupture                              | %                           | 0.5-6.0                            |
| permittivity at 293 K and current frequency of 1 MHz            | -                           | 3.5-5.0                            |
| specific volume electric resistance at 293 K                    | Ohm·cm                      | 10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup> |
| specific surface electrical resistance at 293 K                 | Ohm                         | 10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup> |
| dielectric loss tangent at 293 K and current frequency of 1 MHz | -                           | 0.01-0.03                          |
| electric strength at 293 K                                      | MV/m                        | 15-35                              |
| moisture permeability (10 <sup>-16</sup> )                      | kg/(cm·s·N/m <sup>2</sup> ) | ~2.1                               |
| diffusion coefficient of water                                  | cm <sup>2</sup> /hours      | 10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup> |

\*approval for cold

Властивості композиту на основі епоксидної смоли + 10% активних пластифікаторів ЕБФ і ЕКФ + отверджувача – метилтетрагідрофталевого ангідриду приведені у табл. 3.

У порівнянні з моногліцидоловими етерами досліджені такі пластифікатори епоксидних смол: мінеральна олива – авіаційне масло МС-20, трикрезилфосфат (ТКФ), дибутилфталат (ДБФ), триетаноламін (ТЕА), який відносять, разом з тим, до високотемпературних отверджувачів, толілнафтилметан (ТНМ), рицинова кислота (касторова олива) (РК).

За [53] були виготовлені пластифікатори: аддукт моногліцидолового етеру оксидіарилметану з полі-

етиленполіаміном (АД) та мідний комплекс цього аддукту (МК).

## 1.2. Метод випробувань.

Відомі методи дослідження деформаційного та напруженого стану полімерних композитів (поляризаційно-оптичний [33]; консольний [33-35]; магнітно-пружних давачів [45]; контактного тиску [34]; гідростатичної усадки [35]) є недосконалі і не виявляють дійсного напруженого стану епоксидних композитів [52]. Найбільш придатним для таких досліджень є метод дротяної тензометрії [44, 45, 48]. Розроблений новий тензометричний метод вимірювання деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів [32, 36-43, 46, 47], удосконалений у [52].

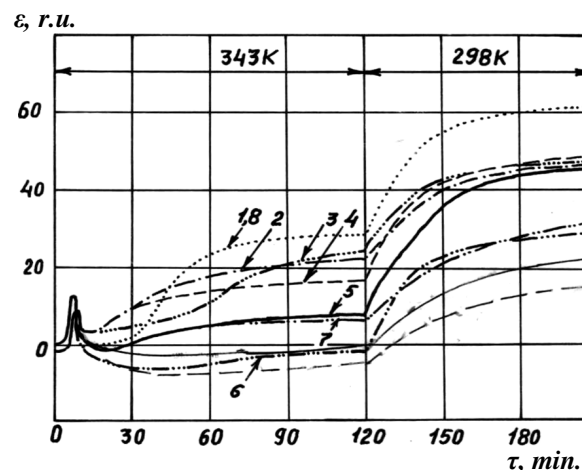
## II. Результати та їх обговорення

### 2.1. Вплив типу пластифікаторів на деформаційний та напружений стан епоксидної смоли.

Найбільші величини деформації спостерігаються під час пластифікації смоли ЕД-20 рициновою кислотою та мінеральною авіаційною оливою МС-20 (рис. 1, криві 1, 8). Являючись зовнішніми пластифікаторами, такі рідини значно змінюють надмолекулярну структуру полімеру за рахунок її розрихлення і розорієнтації структурних елементів, що призводить до значних термічних деформацій.

Введення добре сумісних зі смолою полярних пластифікаторів ТКФ і ДБФ практично окрім, зниження в'язкості, не приводить до змін деформації смоли (криві 2, 4, рис. 1).

ТЕА може частково, як третинний амін і високо-



**Fig. 1.** The influence of the type of plasticizer on the deformation of epoxy resin ED-20: 1 – aviation oil MS-20; 2 – tricresyl phosphate (TCPPh); 3 – without plasticizer (ED-20); 4 – dibutyl phthalate (DBPh); 5 – triethanol amine (TEA); 6 – monoglycidyl ether benzol phenol (EBPh); 7 – tolyl naphthyl methane (TNM); 8 – castor oil (RK); 9 – adduct (AD) monoglycidyl ether benzol phenol (EBPh) and polyethylene polyamine (PP); 10 – copper (CuCl<sub>2</sub>) complex (CC) adduct.

Table 2

Physico-chemical properties of solvent-plasticizers of epoxy resins [49, 51, 53-55]

| Indexes of properties                                       | Solvent-plasticizer |               |             |             |             |             |             |
|---|---------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|   | EBPh                | EBPh (techn.) | EXPh        | EEPh        | EIPh        | EIPhD       | EXyPh       |
| content of epoxy groups, %                                  | 17.2                | 15.2          | 16.2        | 15.2        | 14.8        | 8.9         | 14.5        |
| viscosity at 298 K, cPz                                     | 42.42               | 40.23         | 78.51       | 52.91       | 80.17       | 33.47       | 151.99      |
| density, $d_4^{25}$   | 1.1169              | 1.1170        | 1.1025      | 1.0879      | 1.0682      | 1.0330      | 1.0958      |
| index of light refraction, $n_D^{20}$                       | 1.5755              | 1.5753        | 1.5719      | 1.5665      | 1.5600      | 1.5545      | 1.5700      |
| boiling temperature ( $T_{boil}$ ), K (by pressure in mmHg) | 433-453 (4)         | 430-450 (4)   | 443-463 (4) | 453-468 (4) | 443-458 (2) | 443-478 (5) | 455-460 (3) |
| volatility – weight loss for 6 hours at 373 K, %            | 0.19                | 0.44          | 0.17        | 0.16        | 0.16        | 0.22        | 0.15        |
| temperature of flash, K                                     | 464                 | 453           | 480         | 481         | 480         | 465         | 482         |

Table 3

The properties of the cured epoxy resin with the addition of active epoxy plasticizers benzyl phenol (EBPh) and xylene phenol (EXPh) [49, 51]

| Indexes of properties                | Dimension         | Plasticizer |       |       |
|--------------------------------------|-------------------|-------------|-------|-------|
|                                      |                   | –           | EBPh  | EXPh  |
| strength during:                     |                   |             |       |       |
| - stretching                         | MN/m <sup>2</sup> | 83.4        | 84.4  | 85.4  |
| - compression                        | MN/m <sup>2</sup> | 143.2       | 139.3 | 144.2 |
| - bending                            | MN/m <sup>2</sup> | 127.5       | 122.6 | 127.5 |
| specific impact toughness            | kJ/m <sup>2</sup> | 15.7        | 18.6  | 18.6  |
| relative elongation during rupture   | %                 | 3.2         | 4.5   | 4.6   |
| heat resistance by Wick              | K                 | 479         | 423   | 431   |
| temperature of beginning destruction | K                 | 541         | 538   | 529   |
| water absorption                     | %                 | 0.21        | 0.22  | 0.22  |

температурний отверджувач, приймати участь у реакціях полімеризації епоксидної смоли, в той же час надлишок його являється активним внутрішньо-пачковим пластифікатором (крива 5). Це пояснює те, що деформації, які пов'язані з хімічним осадженням епоксидної смоли, пластифікованої ТЕА, набагато менші у порівнянні з неластифікованою смолою. Значне зниження деформації епоксидної смоли спостерігається під час додавання ТНМ (як у ділянці хімічного, так і термічного осадження) (крива 7). Для порівняння приводиться крива, яка вказує на деформацію епоксидної смоли без пластифікатора (крива 3).

Неполярні плоскі молекули ТНМ проникають між структурними елементами надмолекулярних утворень. Молекулярні взаємодії посилюються за рахунок незначної поляризації молекул ТНМ, що містять ароматичні ядра. При цьому можливе утворення відносно міцних структур включення. Таким чином, між молекулами полімеру знаходиться мономолекулярний шар пластифікатора, обумовлюючий

змащуючу дію при деформації структурних елементів молекулярних ланцюгів.

Хімічне і термічне осадження епоксидної смоли із введенням активного розчинника ЕБФ мінімальна (крива 6). Пластифікуюча дія ЕБФ пояснюється тим, що молекули вбудовуються в полімерний ланцюг смоли при її отвердженні у вигляді фрагментів. Це призводить до зменшення міцності зшивок, відносно зниження кількості ароматичних ядер в основному ланцюгу і, в кінцевому рахунку, до збільшення рухливості ланцюга. Найменша деформація епоксидної смоли спостерігається під час твердіння – хімічного і термічного осадження при введенні ЕБФ, аддукта ЕБФ з ПЕПА та мідного комплексу цього аддукту. За результатами експерименту (рис. 1) можна скласти міноратні ряди за величинами деформацій напруженого стану пластифікованої епоксидної смоли під час твердіння:

а) хімічна усадка: ( $T=343K$ ; 120 хв.):  $MC-20=PK > ED-20 > TKF > DBF > TEA > THM > AD \geq EBPh > MK$ ; (1)

б) термоусадка від 343 до 298 К (90 хв.):МС-20=РК>ЕД-20>ДБФ>ТКФ>ТЕА>ТНМ>ЕБФ>АД>МК (2)

## 2.2. Вплив ізомеризації активного пластифікатора на напружений стан епоксидної смоли.

Досліджено вплив таких ізомерів моногліцидилових етерів оксидарилметану на напружений стан

епоксидної смоли під час твердіння та термоударів:

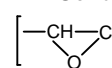
(1) моногліцидиловий етер бензилфенілу (суміш ізомерів) (ЕБФ);

(2) моногліцидиловий етер 2-бензилфенілу;

(3) моногліцидиловий етер ксилілфенілу (суміш ізомерів) (ЕКФ);

**Table 4**

Physico-chemical properties of isomers monoglycidyl ethers oxydiarylmethane [49, 51]

| Ether   | T <sub>boil.</sub> , K<br>(mmHg) | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Concentration<br>[  ]-group, % |            |
|---|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------|
|   |                                  |                              |                              | calculation   | experiment |
| 2-glycidooxydiphenylmethane                   | 443-446 (4)                      | 1.5750                       | 1.1292                       | 17.92   | 17.6-17.9  |
| 4-glycidooxydiphenylmethane                   | 454-457 (4)                      | 1.5775                       | 1.1305                       | 17.98   | 17.8-17.95 |
| 2-methyl-2'-glycidooxydiphenylmethane         | 436-438 (2)                      | 1.5634                       | 1.1209                       | 16.94   | 16.5-16.8  |
| 2-methyl-4'-glycidooxydiphenylmethane         | 458-463 (4)                      | 1.5651                       | 1.1221                       | 16.94   | 16.4-16.8  |
| 3-methyl-2'-glycidooxydiphenylmethane         | 451-452 (4)                      | 1.5506                       | 1.1117                       | 16.91   | 16.3-16.4  |
| 4-methyl-2'-glycidooxydiphenylmethane         | 448-450 (3)                      | 1.5502                       | 1.1114                       | 16.94   | 16.5-16.6  |
| 4-methyl-4'-glycidooxydiphenylmethane         | 462-468 (4)                      | 1.5530                       | 1.1134                       | 16.94   | 16.8-16.9  |
| 2,4-dimethyl-2'-glycidooxydiphenylmethane     | 468-473 (4)                      | 1.5634                       | 1.1207                       | 16.03   | 15.3-15.8  |
| 2-glycidooxyphenyl- $\alpha$ -naphthylmethane | 469-474 (4)                      | 1.5736                       | 1.1282                       | 14.83   | 14.5-14.8  |
| 4-glycidooxyphenyl- $\alpha$ -naphthylmethane | 470-475 (4)                      | 1.5744                       | 1.1288                       | 14.83   | 14.5-14.8  |

**Table 5**

Influence of isomerization of monoglycidyl ethers on the deformation properties of epoxy resin ED-20

| Plasticizer   | The value of deformation (r.u.) for processes and temperatures |                                    |   |                              |                               |
|---|--|------------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------|
|   | solidification (shrinkage)                                     |                                    | thermal shock   |                              |                               |
|   | (chemical)<br>343 K  | (thermal)<br>from 343K<br>to 298 K | I<br>from 298 K<br>to 343 K   | II<br>from 343 K<br>to 203 K | III<br>from 203 K<br>to 298 K |
|   |  | (residual<br>deformation)          | (the difference between the absolute<br>value and residual deformation) |                              |                               |
| (1) monoglycidyl ether benzyl phenyl<br>(mixture of isomers) (EBPh) | +1   | +36                                | +4  | +67                          | +40                           |
| (2) monoglycidyl ether 2-benzyl phenyl                              | +10  | +43                                | +7  | +57                          | +38                           |
| (3) monoglycidyl ether xylene phenyl<br>(mixture of isomers) (EXPh) | +3   | +31                                | +3  | +43                          | +26                           |
| (4) monoglycidyl ether 2-methyl-2'-<br>oxydiphenylmethane           | +7   | +40                                | +6  | +58                          | +30                           |
| (5) monoglycidyl ether 4-oxy-4'-<br>methylphenylmethane             | +9   | +38                                | +16   | +52                          | +33                           |
| (6) monoglycidyl ether 3-methyl-2'-<br>oxydiphenylmethane           | +6   | +38                                | +2  | +69                          | +42                           |
| (7) monoglycidyl ether 4-methyl-2-<br>oxydiphenylmethane            | +12  | +38                                | +15   | +61                          | +41                           |
| (8) monoglycidyl ether 2-oxyphenyl- $\alpha$ -<br>naphthylmethane   | -2   | +30                                | -6  | +52                          | +26                           |
| (9) monoglycidyl ether n-oxyphenyl- $\alpha$ -<br>naphthylmethane   | +2   | +30                                | +2  | +46                          | +26                           |

Table 6

The influence of plasticizers and fillers on the deformation of epoxy resin ED-20 during solidification

| Plasticizer | Filler               | Deformation, r.u.                            |  | Temperature of exoeffect, K |
|-------------|----------------------|--|--|-----------------------------|
|             |                      | Solidification at 343 K (chemical shrinkage) | Residual deformation from 343 K to 298 K (thermal shrinkage) |                             |
| –           | –                    | +24  | +43  | 166                         |
| –           | quartz sand          | +28  | +41  | 165                         |
| –           | mica                 | +5   | +10  | 170                         |
| –           | bentonite            | +10  | +29  | 135                         |
| TCPH        | –                    | +21  | +47  | 197                         |
| TCPH        | molybdenum disulfide | +8   | +37  | 188                         |
| TCPH        | bentonite            | +15  | +42  | 133                         |
| TCPH        | mica                 | +20  | +42  | 148                         |
| TCPH        | quartz sand          | +24  | +50  | 158                         |
| TNM         | –                    | +8   | +36  | 137                         |
| TNM         | molybdenum disulfide | +7   | +33  | 160                         |
| TNM         | bentonite            | +7   | +36  | 102                         |
| TNM         | mica                 | +9   | +32  | 150                         |
| TNM         | quartz sand          | +15  | +46  | 142                         |
| DBPh        | –                    | +9   | +42  | 148                         |
| DBPh        | molybdenum disulfide | +18  | +51  | 157                         |
| DBPh        | bentonite            | +25  | +37  | 150                         |
| DBPh        | mica                 | +14  | +36  | 150                         |
| DBPh        | quartz sand          | +8   | +32  | 146                         |
| EBPh        | –                    | 0  | +30  | 166                         |
| EBPh        | molybdenum disulfide | +22  | +40  | 184                         |
| EBPh        | bentonite            | +14  | +42  | 122                         |
| EBPh        | mica                 | +8   | +34  | 143                         |
| EBPh        | quartz sand          | +16  | +36  | 137                         |

(4) моногліцидиловий етер 2-метил-2'-оксицифенілметану;

(5) моногліцидиловий етер 4-окси-4'-метилцифенілметану;

(6) моногліцидиловий етер 3-метил-2'-оксицифенілметану;

(7) моногліцидиловий етер 4-метил-2'-оксицифенілметану;

(8) моногліцидиловий етер 2-оксицифеніл- $\alpha$ -нафтилметану;

(9) моногліцидиловий етер п-оксицифеніл- $\alpha$ -нафтилметану. Суміш ізомерів бензилфенілгліцидилових етерів мала такі показники властивостей: вміст – моноепоксидних груп – 16,35%; коефіцієнт заломлення світла – 1,58; вміст атомів хлору – відсутній [49-51]. Властивості ізомерів моногліцидилових етерів приведені у табл. 4 [49-51].

Величини деформацій епоксидної смоли ЕД-20, пластифікованою ізомерами моногліцидилового етеру, приведені в табл. 5.

Як видно з табл. 5, розташування метильних груп мало впливає на зміну величини деформацій епоксидної смоли під час твердіння та термоударів, разом з тим найменші деформації спостерігаються під час пластифікації епоксидної смоли сумішшю ізомерів (ЕБФ (1) та ЕКФ (3), а також моногліцидиловими етерами 2-оксицифеніл- $\alpha$ -нафтилметаном (8) та п-оксицифеніл- $\alpha$ -нафтилметаном (9).

### 2.3. Сумісний вплив пластифікаторів і наповнювачів на напружений стан епоксидного композиту.

У тонкому шарі полімеру, що прилягає безпосередньо до поверхні наповнювача, сегментальна рухливість макромолекулярних ланцюгів понижена, тобто макромолекули знаходяться у силовому полі твердої поверхні наповнювача. Під впливом цього

**Table 7**

Influence of the system filler-plasticizer on the deformation of epoxy resin ED-20 (mode thermal shocks)

| Ingredients of the composite | Solidification<br>from 343 K to 298 K<br>(residual deformation at 298 K) | The magnitude of deformation (r.u.) during thermal shocks |                              |                               |
|------------------------------|--|---|------------------------------|-------------------------------|
|                              |  | I<br>from 298 K<br>to 203 K                               | II<br>from 203 K<br>to 343 K | III<br>from 343 K<br>to 298 K |
|                              |  | increase of deformation to residual deformation           |                              |                               |
| ED-20-TCPh                   | +47  | +18   | -34                          | -8                            |
| ED-20+TCPh+quartz sand       | +50  | +18   | -24                          | 0                             |
| ED-20+TNM                    | +36  | +27   | -22                          | +9                            |
| ED-20+TNM+quartz sand        | +46  | +12   | -30                          | +2                            |
| ED-20+DBPh                   | +42  | +28   | -30                          | -3                            |
| ED-20+DBPh+quartz sand       | +32  | +30   | -22                          | +8                            |
| ED-20+EBPh                   | +30  | +26   | -18                          | +5                            |
| ED-20+EBPh+quartz sand       | +36  | +6  | -26                          | -11                           |

поля проходить перерозподіл густини електронів, і в кінцеві групи адсорбованих молекул стають більш реакційно здатними, тим самим на поверхні наповнювача формується шар з будовою, відмінною від структури полімеру в об'ємі. При введенні наповнювачів з розвиненою поверхнею адсорбується не тільки молекули полімеру, але і молекули пластифікатора. Здатність до вибіркової адсорбції різних наповнювачів і визначає їх різний вплив на формування структури граничного шару полімеру на поверхні наповнювача, а значить і на процеси деформації композиту. Кількість адсорбованого пластифікатора визначається в значній мірі величиною вільної поверхні і природою наповнювача, а також полярністю пластифікатора.

Результати проведених досліджень по визначенню деформації епоксидної композиції з різними пластифікаторами і наповнювачами приведені в табл. 6.

Як показали результати досліджень (табл. 6) у випадку пластифікації смоли ТНМ, в молекулі якого відсутні полярні групи, незалежно від природи наповнювача, величина деформації відповідає деформації ненаповненої пластифікованої смоли. Молекули ТНМ, по всій ймовірності, адсорбуються на поверхні наповнювача у такій кількості, яка не виявляє суттєвого впливу на формування шару полімеру, що межує з наповнювачем, тобто весь пластифікатор розподілений в об'ємі полімеру і вплив наповнювача в даному випадку на формування структури полімеру незначний.

Аналізуючи результати дослідження (табл. 6), приходимо до висновку, що найбільш активні поверхні у бентоніті і дисульфіді молібдену (марки МВЧ-1), у порівнянні з кварцовим піском і слюдаю. Чим активніша поверхня наповнювача, тим у більшій степені на його поверхні адсорбуються молекули полярного пластифікатора. Так, для смоли з ДБФ, ЕБФ і наповнювачами (бентонітом, і дисульфідом

молібдену) значення деформацій перевищують деформації смоли, наповненої кварцовим піском і пластифікованої цими ж речовинами.

За рахунок адсорбції молекул пластифікатора на поверхні активних наповнювачів проходить зменшення кількості пластифікатора в об'ємі смоли і ефективність об'ємної пластифікації знижується. Зниження активності поверхні наповнювача у ряду: бентоніт, дисульфід молібдену, кварцовий пісок, слюда являються причиною зниження кількості адсорбованого пластифікатора на поверхні наповнювача, що збільшує густину граничного шару полімеру, що знаходиться в контакті з наповнювачем.

Це, у свою чергу, приводить до зниження деформації композиту, пластифікованого ЕБФ і ДБФ.

У табл. 7 приведені результати сумісного впливу пластифікаторів та кварцового піску на деформаційні властивості епоксидної смоли ЕД-20 під час термоударів: від 298 до 203 К ( $\Delta T_1=95$  К) (I); від 203 до 343 К ( $\Delta T_2=140$ К) (II); від 343 до 298 К ( $\Delta T_3=45$  К) (III).

З результатів табл. 7 випливає, що за низьких температур щільний шар полімеру, який розташований на поверхні наповнювача разом з самою частинкою кварцового піску, є основною фізичною одиницею, що сприймає деформації та напруження епоксидної зв'язуючої під час термоударів.

Таким чином, можемо говорити про нещільну структуру шару полімеру, що утворилася на поверхні частинок наповнювача в тому випадку, коли полімер пластифікований, при цьому спостерігається конкурентний процес адсорбції молекул пластифікатора і макромолекул полімер-матриці на поверхні наповнювача.

## Висновки

1. Твердіння та наступні термоудари епоксидних смол і композитів на їх основі викликають залишкові напруження, які сприяють або безпосередньо ведуть до розладу елементів мікромодулів, розтріскування компаунду і втрати ним герметизуючої або несучої здатності.

2. За допомогою удосконаленого нового тензометричного методу було визначено, що найбільші величини деформацій спостерігаються під час пластифікації епоксидної смоли рициновою та мінеральною олівами. Являючись зовнішнім пластифікатором, такі рідини значно змінюють надмолекулярну структуру полімеру за рахунок її розрихлення та розорієнтації структурних елементів, що веде до значних термічних деформацій.

3. Введення активних пластифікаторів – моногліцидилових етерів оксидіарилметану – приводило до зменшення міцності зшивок, відносно зниження кількості ароматичних ядер в основному ланцюгу і, в кінцевому рахунку, до збільшення рухливості ланцюга, що значно впливає на напружений стан полімерного композиту.

4. Під час пластифікації смоли толілнафтилметаном, величина деформації відповідає деформації ненаповненої смоли.

5. Виявлено, що найбільш активні поверхні є у бентоніті і дисульфиду молібдену в порівнянні із кварцовим піском і слоюдою. Доведено, що чим активніша поверхня наповнювача, тим у більшій мірі на його поверхні адсорбуються молекули полярного пластифікатора і, відповідно, знижується напружений стан епоксидного композиту.

6. Найбільш ефективними пластифікаторами епоксидних смол у зниженні напруженого стану під час твердіння є аддукти та мідні комплекси аддуктів моногліцидилових етерів оксидіарилметанів з поліетиленполіаміном.

**Сіренко Г.О.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мартинюк М.І.** – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Солтис Л.М.** – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мандзюк І.А.** – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімічної технології..

- [1] I.P. Losev, E.B. Trostjanskaja, Himija sinteticheskikh polimerov: Uchebnik (Himija, Moskva, 1964).
- [2] F.F. Boechko, Himija polimeriv: Navchal'nij posibnik (Radjans'ka shkola, Kiïv, 1965).
- [3] A.M. Shur, Vysokomolekuljarnye soedinenija: Uchebnoe posobie (Vyssh. shk., Moskva, 1966).
- [4] I.G. Zhigun, V.A. Poljakov, Svoystva prostranstvenno-armirovanyh plastikov (Zinatne, Riga, 1978).
- [5] M.Ju. Kacnel'son, G.A. Balaev, Polimernye materialy: Spravochnik (Himija, Leningrad, 1982).
- [6] Ju.P. Get'manchuk, M.M. Bratichak, Himija ta tehnologija polimeriv: Pidruchnik (Beskid Bit, L'viv, 2006).
- [7] Ju.P. Get'manchuk, M.M. Bratichak, Himija visokomolekuljarnih spoluk: Pidruchnik (Vid-vo L'viv. nac. un-tu «L'vivs'ka politehnika», L'viv, 2008).
- [8] K.I. Chernjak, Epoksidnye kompaundy i ih primenenie (Sudostroenie, Moskva, 1960).
- [9] V.A. Kargin, M.S. Akutina, E.V. Vonskij i dr., Jenciklopedija polimerov v 3-h t. (Sov. jenciklopedija, Moskva, T.1, A-K, 1972; T.2, L-P, 1974; T.3, P-Ja, 1977).
- [10] M.I. Garbar, V.M. Kataeva, M.S. Akutina, Spravochnik po plasticheskim massam. V 2-h t. (Himija, Moskva, 1969).
- [11] V.M. Kataeva, V.A. Popov, B.N. Sazhin, Spravochnik po plasticheskim massam. V 2-h t. (Himija, Moskva, 1975).
- [12] G. Li, K. Nevil, Spravochnoe rukovodstvo po jepoksidnym smolam (Jenergija, Moskva, 1973).
- [13] A.M. Paken, Jepoksidnye soedinenija i jepoksidnye smoly (Himija, Leningrad, 1962).
- [14] K.I. Chernjak, Jepoksidnye kompaundy i ih primenenie (Himija, Leningrad, 1967).
- [15] J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N.Y., 10, 209 (1967).
- [16] C.A. May, Y. Tanaka, Epoxy resin. Chemistry and technology, N.Y., 12, 1973.
- [17] I.T. Goronovskij, Ju.P. Nazarenko, E.F. Nekrjach, Kratkij spravochnik po himii (Naukova dumka, Kiev, 1987).
- [18] I.P. Losev, E.B. Trostjanskaja, Himija sinteticheskikh polimerov. 3-e izd. (Himija, Moskva, 1971).
- [19] V.E. Gul', Struktura i mehanicheskie svoystva polimerov (Vyssh. shk., Moskva, 1966).
- [20] Ju.S. Lipatov, Fiziko-himija napolnennyh polimerov (Naukova dumka, Kiev, 1967).
- [21] A.A. Tager, Fiziko-himija polimerov. 2-e izd. (Himija, Moskva, 1968).
- [22] V.E. Gul', V.N. Kuleznev, Struktura i mehanicheskie svoystva polimerov. 2-e izd., pererab. i dop. (Vyssh. shk., Moskva, 1972).
- [23] G.V. Vinogradov, A.Ja. Malkin, Reologija polimerov (Himija, Moskva, 1977).
- [24] N.V. Mihajlov, V.A. Shershnev, T.A. Sharaj i dr., Osnovy fiziki i himii polimerov (Vyssh. shk., Moskva, 1977).
- [25] G.M. Bartenev, Ju.V. Zelenov, Fizika i mehanika polimerov (Vyssh. shk., Moskva, 1983).



- [26] N.M. Jemanujel', A.L. Buchachenko, Himicheskaja fizika molekularnogo razrushenija i stabilizacii polimerov (Nauka, Moskva, 1988).
- [27] G.M. Bartenev, S.Ja. Frenkel', Fizicheskaja himija polimerov (Himija, Leningrad, 1990).
- [28] I.G. Thir, T.V. Gumenec'kij, Fiziko-himija polimeriv (Nac. un-t «L'vivs'ka politehnika», L'viv, 2005).
- [29] F.G. Fabuljak, S.V. Ivanova, L.D. Maslennikova, Polimerne materialnavstvo (Knizh. Vid-vo Nac. aviac. un-tu, Kiïv, 2006).
- [30] V.V. Nizhnik, T.Ju. Nizhnik, Fizichna himija polimeriv, 2009.
- [31] Ju.V. Migalina, O.P. Kozar, Osnovi himiï ta fiziko-himiï polimeriv (Kondor, Kiïv, 2010).
- [32] I.A. Mandzjuk, Isledovanie uslovij vznikovenija vnutrennih naprjazhenij v mnogokomponentnyh jepoksidnyh sistemah s cel'ju sozdaniya novih jepoksikompozitov (Dis., k.t.n. za spec. 02.00.06 – himija vysokomolekuljarnyh soedinenij, Dnepropet. himiko-tehnol. in-t, 1981).
- [33] L. Tretloar, Fizika uprogosti kauchuka (Inostr. l-ra, Moskva, 1953).
- [34] A.I. Galushko, Vnutrennie naprjazhenija v germetizirujushhij kompaundah RJeA (Sov.radio, Moskva, 1974).
- [35] E.B. Trostjanskaja, A.M. Pojmanov, E.F. Nosov, Visikomolekuljarnye soedinenija, (3), 612 (1973).
- [36] G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, V.A. Vypirajlenko, Vlijanie prirody napolnitelja i modifikacii ego poverhnosti na deformaciju jepoksidnyh smol: Primenenie sinteticheskikh materialov (Kartja Moldovenjaske, Kishineu, 1975).
- [37] I.A. Mandzjuk, N.K. Moshhinskaja, A.M. Karataev, Sovmestnoe vlijanie plastifikatorov i napolnitelej na deformaciju jepoksidnyh smol: Primenenie sinteticheskikh materialov (Kartja Moldovenjaske, Kishineu, 1975).
- [38] G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, 4-ja respublikanskaja konferencija po VMS (UkrNIINTI, Kiev, 1976), 34 s.
- [39] G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, Plast. massy, (8), 25 (1977).
- [40] Sostav dempfirirujushhego pokrytija: A.s. №50706707(SSSR), S08L,83/04/G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, V.V. Nester i dr. – Zajavka №2056702; zajavleno 23.08.74; opubl. 25.03.76. Bjul.№11.
- [41] Sostav dlja pokrytija na osnove nizkomolekuljarnogo gidroksilsoderzhashhego dimetilsiloksanovogo kauchuka: A.s.№525731 (SSSR), MKI S08L 8304; S09K, 3/20/ G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, A.S. Chirkina, V.V. Nester. – Zajavka №2123499; zajavleno 14.03.76; opubl. 25.08.76. Bjul.№31.
- [42] Kompozicija dlja poluchenija penoplasta: A.s.№640552 (SSSR), MKI S08J, 9/10; S08L, 63/02; / G.A. Sirenko, I.A. Mandzjuk, N.K. Moshhinskaja, A.S. Chirkina. – Zajavka №2455477; Zajavleno 22.02.77; Opubl. 10.09.78.
- [43] I.A. Mandzjuk, G.A. Sirenko, A.S. Chirkina, N.I. Bazjuk, Vlijanie kremnijorganicheskikh gidkosteij i organoaerosilov na dempfirirujushhie svojstva siloksanovogo kauchuka: Primenenie sinteticheskikh materialov (Kartja Moldovenjaske, Kishineu, 1975).
- [44] O.E. Ol'hovik, Plasticheskie massy (9), 68 (1969).
- [45] B.I. Bahtin, Voprosy radiotekhniki. Ser. Tehnologija proizvodstva i oborudovanija, (1), 10 (1972).
- [46] I.A. Mandzjuk, V.R. Nester, V.P. Kravchenko, Novaja metodika tenzometricheskogo izmerenija deformacij jepoksidnyh kompaundov: Primenenie sinteticheskikh materialov (Kartja Moldovenjaske, Kishineu, 1975).
- [47] G.O. Sirenko, I.A. Mandzjuk, T.V. Shram, Visnik Prikarpat. un-tu im. V. Stefanika, Ser. Himija, (II), 115 (2002).
- [48] L.I. Zotov, L.N. Sedov, Plasticheskie massy, (8), 68 (1968).
- [49] Ju.M. Kobel'chuk, Issledovanie v oblasti sinteza i primenenija novih aktivnyh razbavitelej jepoksidnyh smol (Avtoref. kand. dis., Dnepropetrovs'k, DHTI, 1974).
- [50] K. Tinius, Plastifikatory. Per. s nem. G.V. Tkachenko, Je.M.Levinoj. Pod red. E.B.Trostjanskoj (Himija, Moskva, 1964).
- [51] N.K. Moshhinskaja, N.I. Vasil'ev, N.M. Budinskaja, Izvestija vyssh. uch.zavedenij SSSR: Himija i himicheskaja tenologija, (1), 1964.
- [52] G.O. Sirenko, M.I. Martinjuk, I.A. Mandzjuk, Visnik Prikarpat'skogo nacional'nogo universitetu imeni Vasilja Stefanika. Serija Himija, (HH), 160 (2016).
- [53] G.O. Sirenko, L.M. Soltis, M.I. Martinjuk, Fizika i himija tverdogo tila, 13 (4), 1064 (2012).
- [54] Smazochnaja kompozicija: A.s.1121285 (SSSR), MKI S10M1/18). G.A.Sirenko. – Zajavka №3500694/23.-04. – Zajavleno 15.10.82. – Opubl. 30.10.84.– Bjul. №40, s.68.
- [55] Smazochnaja kompozicija: A.s.1167195 (SSSR), MKI S10M33/04); S10N30/06/G.A.Sirenko.– Zajavka №3500693/23.-04. – Zajavleno 15.10.82. – Opubl. 15.07.85.– Bjul. №26, s.111.

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynyuk<sup>1</sup>, L.M. Soltys<sup>1</sup>, I.A. Mandzyuk<sup>2</sup>

## **Influence of Plasticizers on the Stress State of Epoxy Composites**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

<sup>2</sup>*Khmelnysky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The results of researches of influence of plasticizers and fillers on the stress state of epoxy composites during solidification and thermal shocks have been shown. It has been observed the influence of plasticizers based on tricresyl phosphate, dibutyl phthalate, triethanol amine, polynaphthyl methane, mineral and castor oils, monoglycidyl ethers oxydiarylmethane, adducts based on them and polyethylene polyamine and copper complex of this adduct and fillers: quartz sand, molybdenum disulfide, bentonite and mica on deformation and stress state of epoxy resin. Minimum deformation and stress state has epoxy composites with plasticizers based on monoglycidyl ethers oxydiarylmethane, adducts based on them and polyethylene polyamine and copper complex of this adduct and fillers – molybdenum disulphide and bentonite.

**Key words:** plasticizer, filler, composition, composite, tenzodavach, deformation, stress state, epoxy resin.