

---

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

---

УДК 678.66.022.536.2

**Січкара Т. Г., Троць В. І., Банак В. Д., Стасюк І. М.**

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова, Київ.*

*E-mail: tsichkar@ukr.net*

### **Теплофізичні властивості епоксидного полімеру ЕД-20 опроміненого ультрафіолетом**

*Досліджувався вплив ультрафіолетового опромінення на теплофізичні властивості епоксидного полімеру ЕД-20. Виявлено вплив теплового та ультрафіолетового опромінення на властивості епоксидного полімеру.*

**Ключові слова:** *епоксидний полімер, ультрафіолетове опромінення, теплофізичні властивості, питома теплоємність, мікро твердість, теплопровідність, посттвердіння і скляний перехід.*

**Вступ.** Полімерні композитні матеріали (ПКМ) на основі епоксидних матриць широко використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та спрацювання у харчовій, хімічній, нафтопереробній галузях промисловості та у машинобудуванні. Широкий спектр використання ПКМ зумовлений їх високими теплофізичними і фізико-механічними властивостями [1-2], що забезпечує застосування композитів в умовах дії агресивних чинників, зокрема сонячної радіації [3-4]. Важливою складовою цього випромінювання є ультрафіолетові промені. Останні дослідження [5-7] показали зацікавленість у вивченні впливу ультрафіолетового опромінення (УФО) на фізичні властивості полімерних композитів на основі епоксидних полімерів (ЕП). Проте дія УФО, як правило, оцінювалась на попередніх стадіях приготування композицій [8-9], підготовки ЕП до тверднення. В той час, як на нашу думку, актуальним і важливим з практичної точки зору є вивчення впливу УФО на готову продукцію. Тому метою нашого дослідження є оцінка впливу УФО випромінювання на фізичні і, в першу чергу, теплофізичні властивості ПК на основі епоксидних полімерів.

**Об'єкти та методи дослідження.** У роботі для дослідження було обрано епоксидну діанову смола ЕД-20, яка характеризується оптимальним поєднанням фізико-механічних властивостей, зокрема - високою адгезійною міцністю та стійкістю до агресивних середовищ та теплових змін.

У якості отверджувача використовували поліетиленполіамін ПЕПА. Вибір даного отверджувача обумовлений тим, що він дозволяє формувати матеріали при кімнатних температурах.

Приготування композицій проводили за спеціально розробленою методикою [10]. Оптимальна кількість отверджувача для даної композиції – 10 масових часток ПЕПА на 100 масових часток ЕД-20.

Ультрафіолетову активацію композицій проводили на ультрафіолетовому опромінювачі з використанням ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000. Лампи даного типу володіють високою світловою віддачею, поліпшеною передачею кольору, порівняно невеликими розмірами й великою одиничною потужністю ( $1000 \pm 50$  Вт).

Опромінення серій зразків УФ-променями проводилось протягом 10, 30 та 50 годин. Для рівномірного опромінення зразки перевертали кожні 5 годин. Для виокремлення дії тепла та УФО зразки було розділено на дві серії одна з яких була екранована металеву фольгою.

Дослідження мікротвердості проводили за допомогою приладу ПМТ-3 за стандартною методикою.

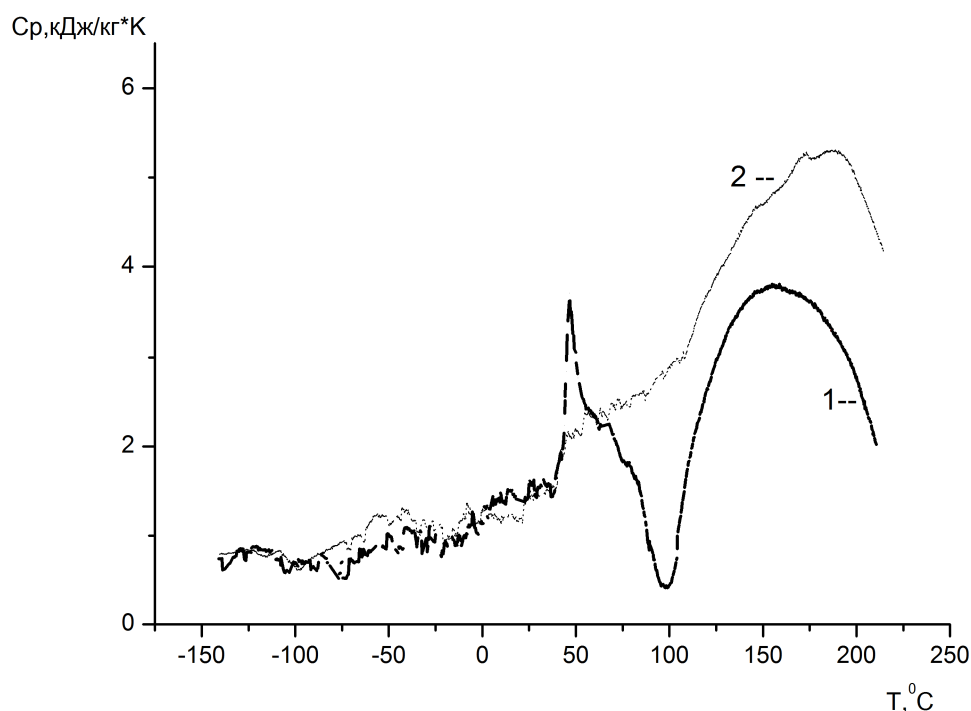
Для оцінки структурних змін, що відбулися в зразках досліджували температурну залежність питомої теплоємності  $C_p$  від температури, яку отримували за допомогою динамічного калориметра. Принцип дії ґрунтується на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності і полягає у порівнянні різниці перепадів температури на досліджуваному зразку та еталоні, питома теплоємність якого заздалегідь відома [11].

Даний метод найбільш доцільний для оцінки структурних змін, які відбулися в епоксидному полімері під дією УФО, оскільки він є досить ефективними для вивчення молекулярної рухливості, надмолекулярної структури, властивостей аморфно – кристалічних тіл. Особливістю цього методу є можливість визначення характеристик релаксаційних переходів: енергії активації і передекспоненти в рівнянні Больцмана-Арренніуса, що характеризує частоту власних коливань і-тої кінетичної одиниці на основі температурно-частотних вимірювань при механічних випробуваннях [12].

Вимірювання коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  в даній роботі проводяться за допомогою вимірювача теплопровідності "ИТ-  $\lambda$ -400" в модернізованому варіанті, принцип дії якого описаний в [11].

**Обговорення отриманих результатів.** На рис. 1. представлено температурні залежності питомої теплоємності  $C_p$  епоксидного полімеру ЕД-20 отвердженого ПЕПА при кімнатній температурі (залежність 1).

В склоподібному стані ( $-150 \div +40$  °С) спостерігають ряд ефектів, пов'язаних з активізацією рухливості бокових кінцевих груп та невеликих ділянок основного ланцюга [13]. Процес склування ( $+40 \div +50$  °С) відбувається дуже швидко і супроводжується додатковим поглинанням енергії (спостерігається ендотермічний максимум). При склуванні розморожується рухливість сегментів – великих ділянок основного ланцюга і стає можливим доотвердження – процес завершення реакції. Як відомо [14-16] при кімнатній температурі може залишитись  $45 \div 50$  % кінцевих епоксидних груп. Екзотермічний максимум ( $T_{max} \approx +100$  °С) свідчить про інтенсивний процес доотвердження композиції. При температурах вище  $+160 \div 170$  °С починаються процеси руйнування С–О та С–С



**Рис. 1.** Температурна залежність питомої теплоємності ЕД-20 отвердженого при кімнатній температурі (залежність 1). Залежність 2 – повторне сканування

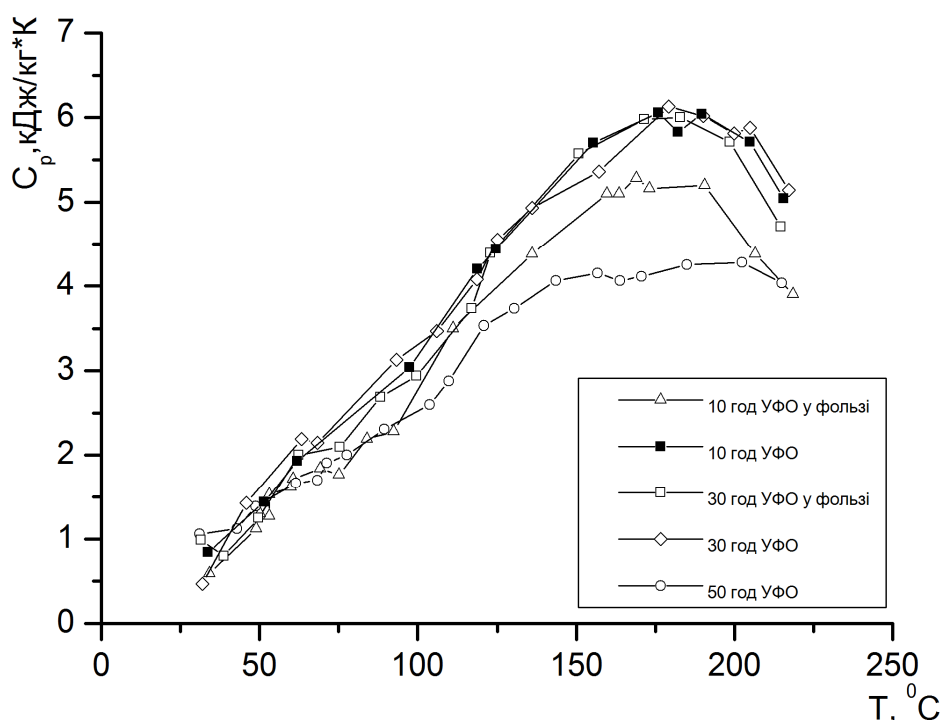
зв'язків (деструкція полімеру). При повторному дослідженні залежності  $C_p = f(T)$  цієї ж композиції (рис. 1, залежність 2) процес доотвердження практично не спостерігається (екзотермічний максимум відсутній), що свідчить про завершеність реакції тверднення.

Зразки епоксидного полімеру нами опромінювались ультрафіолетом протягом 10, 30, 50 годин. При цьому вони інтенсивно прогрівались. Для виявлення впливу саме УФО контрольні зразки екранувалися металевою фольгою. Неекрановані зразки потемніли, хоча суттєвих змін в температурних залежностях питомої теплоємності зразків екранованих від дії УФО і неекранованих (рис. 2.) не спостерігаються. Це свідчить про те, що процеси доотвердження обумовлені об'ємним прогрівом композиції. На всіх описаних температурних залежностях (рис. 2.) процес деструкції починається досить швидко (при температурах  $+150 \div +180$  °С). Це також свідчить про часткове руйнування хімічних зв'язків під дією УФО.

Дослідження ж мікротвердості композицій (табл.1) показали суттєві відмінності мікротвердості опромінених зразків (серія А) від мікротвердості зразків, що були екрановані від опромінення фольгою і піддавались лише тепловій дії (серія Б). Останнє свідчить про вплив УФО на властивості саме в поверхневих шарах полімеру.

Аналіз теплопровідності опромінених композицій (табл. 2) дозволяє оцінити вплив УФО на просторову сітку епоксидного полімеру.

Збільшення коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  при 1-3 годинах опромінення ми пов'язуємо з дозшиванням епоксидного полімеру ультрафіолетовим опроміненням. Зменшення коефіцієнта теплопровідності після 10 годин опромінення,



**Рис. 2.** Температурна залежність питомої теплоємності ЕД-20 опроміненого УФ-променями протягом 10, 30 та 50 годин

**Таблиця 1.** Мікротвердість зразків

Серія А	$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	Серія Б (у фользі)	$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>
ЕД-20+ПЕПА – 10 <sup>h</sup>	16.74	ЕД-20+ПЕПА – 10 <sup>h</sup>	16.45
ЕД-20+ПЕПА – 30 <sup>h</sup>	19.62	ЕД-20+ПЕПА – 30 <sup>h</sup>	16.45
ЕД-20+ПЕПА – 50 <sup>h</sup>	20.99	ЕД-20+ПЕПА – 50 <sup>h</sup>	16.47

**Таблиця 2.** Теплопровідність опромінених зразків ЕД-20 + ПЕПА

Час опромінення	Вихідний зразок	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>	10 <sup>h</sup>	20 <sup>h</sup>	30 <sup>h</sup>
$\lambda$ , Вт/(м·К)	0.20	0.23	0.24	0.24	0.23	0.21	0.19

вочевидь, пов'язано із руйнуванням хімічних зв'язків і відповідно зменшення густини просторової сітки.

**Висновки:** Теплофізичні методи проявили високу чутливість до структурних змін в епоксидному полімері. Проведені експериментальні дослідження виявили вплив УФ на теплофізичні властивості епоксидного полімеру:

- УФ промені прискорюють процес зшивки (доотвердження) навіть при не тривалих експозиціях. При цьому основний вплив належить тепловій складовій опромінення;
- Тривале опромінення прискорює процеси руйнування хімічних зв'язків (деструкція полімеру)

**Література:**

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции – Москва: Химия, 1982. – 232 с.

2. *Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. П., Пактер М. К., Кучер Р. В.* Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции – Київ: Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. *Готлиб Е. М., Кевшаивили З. С., Соколова Ю. А.* Прогнозирование долговечности эпоксидных композиционных материалов в агрессивных средах // Пластические массы. – 1995. – №3. – С. 36–37.
4. *Эммануэль Н. М., Бучаченко А. П.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров – Ленинград: Химия, 1988. – 240 с.
5. *Hu C., Yu D., Liang H., Min C.* Synthesis and characterization of novel aliphatic aminecontaining dimethacrylate cross-linkers and their use in UV-curable resin systems // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – №4. – С. 613–618.
6. *Самойленко Т. Ф., Бровко О. О., Яворова Н. В.* УФ отвержені епоксид-акрилатні композиції – Полімерний журнал. – 2014. – №1. – С. 66–76.
7. *Бабкин О. Э.* Полимерные покрытия УФ отверждения. – Санкт-Петербург: СПбГУКиТ, 2012. – 247 с.
8. *Батог О. П., Ватулев В. Н., Магдинец В. В.* Микрокалориметрическое исследование фотохимически инициированной полимеризации системы циклоалифатический эпоксидолигомер УП-632 – метакриловая кислота // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – №1. – С. 17–21.
9. *Стухляк П. Д., Букетов А. В.* Епоксидкомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237 с.
10. *Шут М. І., Малезжик П. М., Січкарь Т. Г.* Дослідження кінетики твердження епоксидного олігомеру в магнітному полі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – №1. – С. 234–237.
11. *Шут М. І., Левандовський В. В., Січкарь Т. Г., Янчевський Л. К.* Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум – К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
12. *Січкарь Т. Г., Янчевський Л. К., Шут Н. И., Горшунув А. В.* Калориметрический способ определения комплекса релаксационных характеристик эпоксидных полимеров // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 228–231.
13. *Shut N. I., Bartenev G. M., Lazorenko M. V., Sichkar T. G.* Relaxation properties of an epoxy polymer plastified with maleic anhydride // Acta Polymerica. – 1991. – №8. – С. 382–388.
14. *Тростянская Е. Б., Бабаевский Н. Г.* Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии. – 1971. – №1. – С. 117–141.
15. *Чернин И. З., Злобина М. И.* Влияние режимов термообработки на термоупругие свойства эпоксидных композиций, отвержденных аминами алифатического типа // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – №12. – С. 883–886.
16. *Малезжик П. М., Січкарь Т. Г., Шут М. І.* Анізотропія фізико-механічних властивостей епоксидних систем, сформованих в магнітному полі – Луцьк: «Волинь поліграф», 2014. – 148с.

**Сичкарь Т. Г., Троць В. И., Банак В. Д., Стасюк И. М.**  
**Влияние ультрафиолетового облучения на теплофизические свойства полимерных композитов на основе полиэпоксида ЭД-20**

АННОТАЦИЯ

*Исследовалось влияние ультрафиолетового излучения на теплофизические свойства эпоксидного полимера ЭД-20. Обнаружено воздействие теплового и ультрафиолетового излучения на свойства эпоксидного полимера.*

**Ключевые слова:** эпоксидный полимер, ультрафиолетовое облучение, теплофизические свойства, удельная теплоемкость, микротвердость, теплопроводность, последующее отверждение и стеклование.

**Sichkar T. G., Trots V. I., Banak V. D., Stasiyk I. M.**  
**Influence of ultraviolet irradiation on the thermal properties of polymer composites based on polyepoxide ED-20**

SUMMARY

*There was researched the effect of ultraviolet (UV) irradiation on the thermal physical properties of an epoxy polymer on the basis of an EP-20 epoxy resin hardened by polyethylene polyamine of a normal temperature. The ratio resin/ hardener was 100 to 10 by weight. The ultraviolet irradiation was produced by the mercury quartz lamp DRT-1000. This type of lamp was used due to its strong light effect and power ( $1000 \pm 50$  W). The irradiation of a series of samples by UV rays has been conducted over 10, 30 and 50 hours long. For the samples to be influenced by the uniform irradiation they were turned over every 5 hours. To differentiate the effect of a temperature and UV irradiation the samples were split into two groups and one of them was screened by a metal foil. The micro hardness tests are conducted by the PMT-3 device in compliance with the standard methodology.*

*To assess the structural changes occurred in the experimental samples there was researched the temperature dependence of their specific heat measured by the dynamic calorimeter. This device compares the temperature difference of the tasted sample and the standard sample with the known specific heat (fused quartz). Measuring coefficient of thermal conductivity  $\lambda$  is conducted by the modernized version of the IT- $\lambda$ -400 thermal conductivity meter (thermocouple). Thermal physical studies covered glassy and highly elastic conditions of the samples as well as the process of their glass transition.*

*It was found that in the glassy state of the epoxy polymer there were some effects associated with the movement of its lateral end groups and the small areas of the polymer main chain. Needless to note that the process of the polymer glass transition is going quite fast and absorbs some extra energy. At the same time over the curing process of the normal temperature it was revealed that 45-50% of the final epoxy groups were not affected. This fact was evidenced by the exothermic maximum. It was also noted that at the temperatures above +160 °C the process of destruction of C-O and C-C bonds (polymer destruction) has been started. The research of the micro hardness of the polymer compositions has revealed some specific effect of the ultraviolet irradiation on the properties of the polymer and mostly in its surface layers.*

*The thermal physical methods has occurred to be the most sensitive to the structural changes in the epoxy polymer and the ultraviolet irradiation has influenced its thermal physical properties, namely:*

- UV rays accelerate the process of cross-linking (up to post hardening) even over the short exposures. In this case, the main influence belongs to the thermal component of irradiation;*
- Longer irradiation accelerates the processes of destruction of chemical bonds (polymer destruction)*

**Key terms:** epoxy polymer, ultraviolet irradiation, thermal physical properties, specific heat, micro hardness, thermal conductivity, post hardening, and glass transition.