

УДК 541.64:536.6.

**Січкач Т.Г.¹, Рокицький М.О.², Благодаренко Л.Ю.³,
Василенко С.Л.⁴, Шут А.М.⁵**

^{1,2,3,4}УДУ імені Михайла Драгоманова, м. Київ, Україна,
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна

E-mail: maksalrokitskiy@gmail.com

⁵НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
03056, проспект Перемоги, 37, Київ, Україна

ORCID: ¹ <https://orcid.org/0000-0001-8885-0170>

² <https://orcid.org/0000-0002-1057-5057>

⁴ <https://orcid.org/0000-0002-2520-4515>

⁵ <https://orcid.org/0000-0001-6342-2129>

Дослідження кінетики процесу отвердження епоксидного полімеру механічними та теплофізичними методами

Дослідження присвячене вивченню кінетики отвердження епоксидних полімерів ультразвуковим та теплофізичним методами. Використано епоксидну смолу ЕД-20, отверджену ПЕПА, а також модифіковані композиції. Вимірювання швидкості та затухання ультразвуку дозволили визначити стадії гелеутворення, зростання зшивання та перехід у склоподібний стан. Отримані результати узгоджуються з теплофізичними даними температури та теплопровідності, що відображають екзотермічний характер реакції. Дослідження демонструє ефективність обох методів для аналізу структуроутворення та має практичне значення для оптимізації технологічних режимів обробки епоксидних композицій.

Ключові слова: епоксидний полімер, склування, отвердження, швидкість поширення ультразвуку, коефіцієнт теплопровідності.

Вступ. При кінетичних дослідженнях процесів структуроутворення в полімерах (кристалізація, тверднення, склування, розчинення та ін.), використовують різноманітні методи: калориметричні, механічні релаксаційні, ультразвукові та ін. При цьому найбільш поширеними є калориметричні та ультразвукові. Недоліком калориметричного методу, хоча ми його активно використовуємо [1], є обмеженість можливостей використання зразків різної форми, конфігурації, маси та ін. Тому найбільш ефективними та доступними залишаються ультразвукові дослідження.

Властивості епоксидних полімерів і композицій на їх основі визначаються структурою на різних рівнях її організації. Структура в свою чергу формується в процесі синтезу і часто визначається умовами протікання останнього. Разом з тим в літературі практично відсутня інформація про зміну фізичних властивостей в процесі тверднення епоксидних полімерів. В той же час це питання має не тільки чисто теоретичне, але й велике практичне значення – для визначення технологічних і експлуатаційних можливостей епоксидних композицій, і потребує систематичного вивчення.

В процесі утворення епоксидного полімеру, як правило, реалізується ситуація, при якій вихідні компоненти (епоксидна смола, твердник, каталізатор і модифікатор) являють собою суміш рідин різної в'язкості при температурі реакції, в той час як кінцевий високомолекулярний продукт виявляється склоподібним. Таким чином, система в процесі тверднення проходить через ряд важливих процесів і фізичних станів таких як: гелеутворення, склування та інше. При цьому спостерігається, як правило, значне збільшення температури композиції за рахунок екзотермічних ефектів, що супроводжують реакцію отвердження.

Об'єкти та методи дослідження. Для дослідження були обрані композиції на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20, яку отверджували поліетиленполіаміном ПЕПА в пропорціях 100:10. В якості модифікаторів використовували традиційний пластифікатор дибутилфталат ДБФ та епоксидетер ЕЕТ [2] в кількості 10 масових частин на 100 масових частин епоксидної смоли.

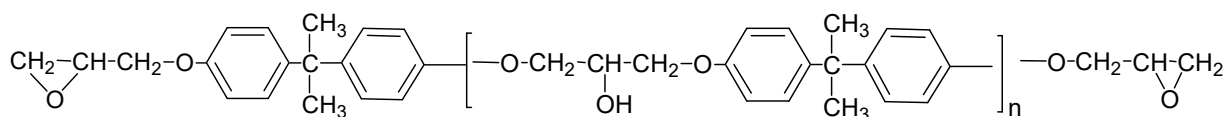


Рис.1. Хімічна формула епоксидної діанової смоли ЕД-20.

Контроль структуроутворення здійснюється на основі вимірювання швидкості та затухання ультразвуку. В наших дослідженнях ми використовували ехо-імпульсний метод [3]. Вимірювання швидкості ультразвуку (в м/с) в досліджуваному зразку відбувається за рахунок фіксування імпульсів з перетворювача за певний інтервал часу. Ця величина пропорційна до товщини зразка і є шуканою швидкістю. Результат вимірювання отримували з цифрового індикатора.

Вимірювання коефіцієнта затухання ультразвуку здійснюється за рахунок відліку числа імпульсів з перетворювача за певний інтервал часу. Отримана величина пропорційна до логарифму відношення амплітуд імпульсів ультразвуку є шуканим коефіцієнтом затухання. Результат так само фіксується на цифровому показнику. За допомогою цих параметрів можна визначити досить точно динамічний модуль пружності і тангенс кута механічних втрат $\tan \delta$ [3], які, своєю чергою, стосуються не лише механічних показників досліджуваного зразка, але за їх допомоги можна проаналізувати внутрішню структуру матриці. Визначення швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку з відносно низьким коефіцієнтом поглинання проводять за наступною схемою (рис.2).

З генератора А подаються електромагнітні імпульси на випромінювач ультразвукових коливань Б (принцип дії якого ґрунтується на явищі п'єзоефекту). Утворений ультразвуковий імпульс, поширюється у дослідному зразку В, і відбиваючись від задньої грані зразка знову потрапляє у випромінювач Б (зворотній п'єзоефект), що перетворює акустичний імпульс в електричний. Далі утворений сигнал потрапляє на підсилювач Г, потім на індикаторний І та обчислювальний блок Д. На екрані індикаторного блоку І спостерігається серія відбитих затухаючих ехо-імпульсів. Досліджуваний зразок вміщено в спеціальну кювету, що дає

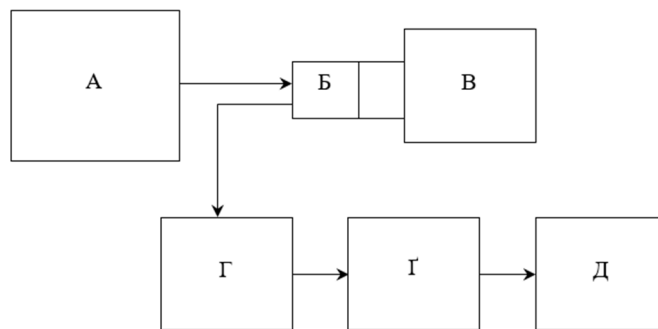


Рис.2. Структурна схема експериментального дослід з визначення швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку.

можливість починати вимірювання в рідкому стані суміші смоли та твердника, і закінчувати в склоподібному полімері.

Даний метод використовувався для дослідження кінетики структуроутворення при отвердженні епоксидного полімеру ЕД-20 поліетиленполіаміном при температурі 300 К. Отримано кінетичні криві, тобто залежність модуля пружності епоксидного полімеру від часу отвердження. Отримані криві мають характерні точки перегину, яким відповідають максимуми механічних втрат. Отвердження епоксидної композиції є складний процес при якому спостерігаються такі ключові етапи, як: гелеутворення, зростання ступеня зшивання композиції, а потім поступовий перехід до склоподібного стану.

Раніше ми досліджували кінетику отвердження даних композицій теплофізичними методами на основі температурних залежностей питомої теплоємності [1] та залежності коефіцієнта теплопровідності [4]. В цих дослідженнях використовувався зонд, який містив нагрівач та термопару. Короточасний електричний сигнал в нагрівачу створював тепловий імпульс. А за допомогою термопари фіксувалась швидкість зміни температури. Калібровка зонду здійснювалась за допомогою еталонних рідин [4]. Таким чином ми оцінювали температуру зразку та коефіцієнти тепло- і температуропровідності в даний момент експерименту.

Ультразвукові та теплофізичні дослідження проводились незалежно при однакових умовах.

Результати та їх обговорення. На рис.3 представлено залежності швидкості поширення ультразвуку епоксидного полімеру від часу протікання реакції отвердження.

Компоненти змішувались і швидко поміщались в кювету, і зразу починались вимірювання. Отримані криві мають характерні точки перегину, яким відповідають максимуми механічних втрат. Отвердження епоксидної композиції є складний процес при якому спостерігаються такі ключові етапи, як: гелеутворення та поступовий перехід до склоподібного стану (~300 хв.).

Отримані результати добре співвідносяться з результатами наших попередніх досліджень кінетики отвердження, проведеними теплофізичними методами [1,5] Рис.4. Вимірювання проводилось за допомогою лінійного зонду постійної потужності. Сам зонд являє собою манганіновий каркас, на який біфілярно, в

один шар, намотано мідний дріт, який виконував функцію нагрівача і, одночасно, датчика температури (термометра опору). По суті експеримент зводився до отримання термограми нагріву зонду в досліджуваному зразку. Подавався короткочасний електричний сигнал (~ 5 с.) і фіксувався відвід тепла від зонду. Одночасно вимірювалась температура. Градування відбувалось по еталонним рідинам з відомими коефіцієнтами теплопровідності.

Процес отвердження можна поділити на три досить чіткі стадії: – від моменту змішування компонент до гелеутворення ($\sim 0 \div 50$ хв.). Система являє собою суміш смоли, отверджувача і модифікатора. Починається взаємодія епоксидних груп смоли з амініними групами твердника. Розкриття кожної епоксидної групи супроводжується виділенням теплової енергії (температура зростає), про що можна пересвідчитись з теплофізичних досліджень [4] Рис.4. Реакція уже почалась, але степінь конверсії ще недостатня для переходу системи в гелеподібний стан. Зменшення теплопровідності в цей момент (Рис.4.б) пояснюється різким зменшенням в'язкості і міжмолекулярної взаємодії, а також збільшенням теплової рухливості, викликаних підвищенням температури за рахунок екзотермічної реакції отвердження. При цьому на самих початкових стадіях коефіцієнт теплопровідності є адитивною сумою теплопровідності смоли, отверджувача і модифікатора.

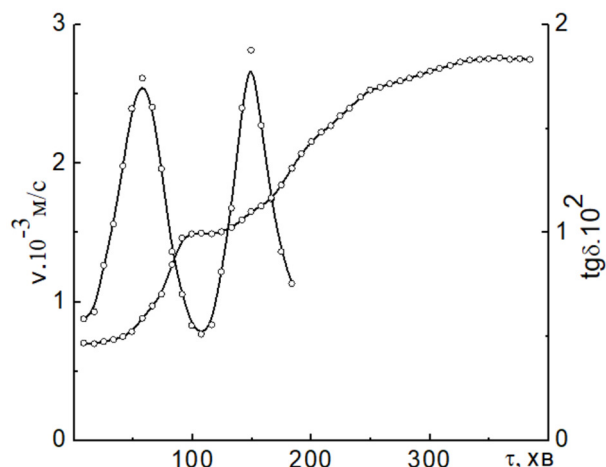


Рис.3. Залежності швидкості поширення ультразвукових хвиль та тангенса кута механічних втрат від часу експерименту композиції ЕД-20+ПЕПА.

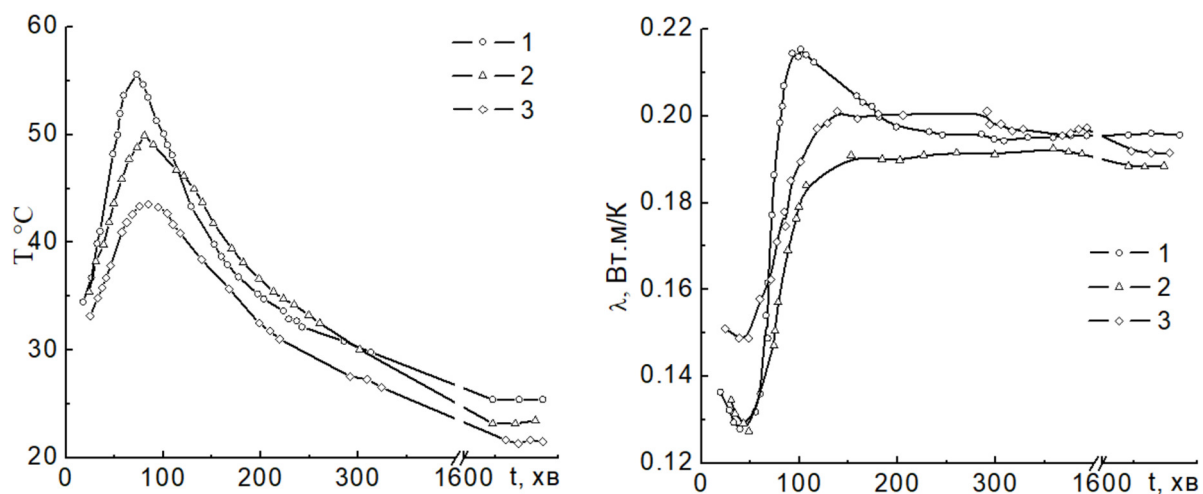


Рис.4. Залежності температур сумішей (а) та коефіцієнту теплопровідності λ (б) від часу отвердження композицій: 1 – ЕД-20+ПЕПА, 2 – ЕД-20+ПЕПА+ДБФ, 3 – ЕД-20+ПЕПА+ЕЕТ.

Наступна стадія ($\sim 50 \div 110$ хв.) характеризується досягненням конверсії достатньої для переходу системи в гелеподібний стан. Вигляд кінетичних залежностей швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнту теплопровідності різко змінюються. Швидкість поширення ультразвуку і коефіцієнт теплопровідності суттєво зростають. Очевидно це пов'язано з наростанням зшитої частини полімеру в системі, що твердне. (Саме інтервалу гелеутворення відповідає максимальне підвищення температури екзотермічної реакції Рис.4.а). При подальшому збільшенні степені конверсії збільшується і температура склування системи і настає момент, коли система переходить в склоподібний стан ($\sim 250 \div 300$ хв.). Степінь завершеності реакції становить $\sim 50 \div 60\%$. При цьому повністю загальмовується сегментарна рухливість. Реакція практично припиняється. Продовження реакції можливе лише за рахунок локальних видів теплової рухливості, які ще залишаються "розмороженими" при температурі реакції. При цьому повного доотвердження в композиціях можна досягти при збільшенні температури отвердження [1].

Висновки

Результати дослідження показали ефективність як акустичного, так і теплофізичного методів при оцінці кінетики отвердження епоксидних полімерів та вивчення їх фізичних властивостей. Отримані результати можуть мати вагоме практичне значення. Так, визначені етапи реакції можуть визначати граничний час перебування композиції в розливних пристроях (наприклад екструдері), по досягненню якого композиція повинна бути видалена з нього, оскільки переходить у склоподібний стан.

Запропонований пристрій дозволяє здійснювати дослідження кінетики структуроутворення в епоксидних полімерах із можливістю збереження як вимірювального зонду, так і отриманого зразка для реалізації подальших досліджень.

Література

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Благодаренко Л.Ю., Шут А.М. Фізичні властивості епоксидних полімерів в процесі отвердження // Фізика аеродисперсних систем. – 2024. – №62. – С. 8-14.
2. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
3. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Янчевський Л.К. Спеціальний фізичний практикум. – К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2017. – 190 с.
4. Shut N.I., Sichkar T.G., Dryn A.P., Dushenko V.P. Change of thermal properties of epoxy polymers in the process of curing // Acta Polymerica. – 987. – V.38, №7. – P. 446-449.
5. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Василенко С.Л., Шут А.М. Вивчення впливу модифікуючих добавок на кінетику тверднення епоксидних полімерів. XV Українська конференція з високомолекулярних сполук з міжнародною участю «ВМС-2022» (25-27 жовтня 2022 року). Матеріали конференції. – К.: Ліра. – 2022. – С. 75.

Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Blahodarenko L.Yu., Vasylenko S.L., Shut A.M.

Investigation of the kinetics of epoxy polymer curing using mechanical and thermophysical methods

The article investigates the kinetics of curing in epoxy polymers using a combination of ultrasonic acoustic methods and thermophysical measurements. Epoxy materials are widely used in engineering, construction, and composite technologies, and their final properties depend strongly on the structural transformations occurring during curing. Despite the broad application of epoxy systems, detailed information regarding the evolution of their physical properties during the curing process remains limited, which highlights the relevance of the study.

The compositions based on the epoxy resin ED-20 cured with polyethylene polyamine (PEPA), including systems modified with dibutyl phthalate (DBF) and epoxy ether (EET) are examined. Structural changes during curing are monitored by measuring the ultrasonic wave velocity and attenuation using an echo-pulse method. This approach enables real-time observation of transitions from the initial liquid mixture to the gel state and finally to the glassy polymer. Because ultrasonic parameters are highly sensitive to changes in molecular mobility, crosslinking density, and internal structural rearrangements, they serve as effective indicators of the curing stages.

The study identifies three main stages of epoxy polymer curing. The first stage, up to approximately 50 minutes, corresponds to the onset of chemical interaction between the resin and hardener. During this period, heat release from exothermic reactions results in increasing temperature and decreasing thermal conductivity, reflecting lowered viscosity and enhanced molecular mobility. The second stage ($\approx 50 - 110$ minutes) marks the formation of a gel network. Both ultrasonic velocity and thermal conductivity increase significantly, indicating rapid growth of crosslink density. This interval also corresponds to the maximum exothermic effect. The final stage ($\approx 250 - 300$ minutes) represents the transition to the glassy state, where segmental mobility becomes greatly restricted and the curing process effectively stops, reaching about 50-60% conversion. Completion of curing is possible only at higher temperatures.

In parallel, thermophysical measurements based on temperature evolution and thermal conductivity provide independent confirmation of the observed stages. A special linear probe containing a heater and thermocouple is used to measure heat propagation dynamics, enabling correlation with ultrasonic results. These data reinforce the understanding of structural transformations occurring throughout curing.

The authors emphasize the practical significance of the findings. Determining the characteristic points of gelation and vitrification allows optimization of industrial processes involving epoxy polymers, such as extrusion, casting, and forming. Knowledge of the cure kinetics helps define the allowable residence time of the polymer in technological equipment before it becomes immobile due to vitrification. Furthermore, the experimental setup developed in the study enables repeated use of the measurement probe and retention of the cured sample for additional analysis.

Overall, the research demonstrates that combined acoustic and thermophysical methods are highly effective for characterizing the kinetics and structural evolution of epoxy polymers, contributing both to fundamental understanding and applied material engineering.

Key words: epoxy polymer, glass transition, curing, ultrasound propagation velocity, heat conductivity coefficient.