

macrochains. The study of physical aging has show the dependence of structure stability on a magnitude of the intensity of a magnetic field, in which the polymer was synthesized.

1. Бучаченко А.Л. // Усп. химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 761—792.
2. Vuchachenko A.L. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 7. -Р. 2507—2528.
3. Віленський В.О. // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 141—147.
4. Віленський В.О. // Тези доп. Укр. конф. з високомолекуляр. сполук (Київ, 22–24 вересня 1996 р.). -Ін-т високомолекуляр. сполук. -1996. -С. 150.
5. Люлин С.Б., Готлиб Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -**38**, № 2. -С. 252—257.
6. Grissom C.V. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 1. -Р. 3—24.
7. Оудиан Дж. // Основы химии полимеров. -М.: Мир, 1974.
8. Лосев И.П., Федотова О.Я. // Практикум по химии высокомолекулярных соединений. -М.: Госхимиздат, 1962.
9. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -**21**, № 1. -Р. 24—34.
10. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. // Рентгенографические методы исследования

полимеров. -Киев : Наук. думка, 1982.

11. Schmidt P.W., Hight R.J. // Appl. Cryst. -1960. -**13**. -Р. 480—483.
12. Huang I., Hu I., Song Q. // Polymer. -1994. -**35**, № 5. -Р. 1105—1108.
13. Chirac A.P., Simionescu C.I. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -1996. -**34**, № 4. -Р. 567—573.
14. Chirac A.P., Simionescu C.I. // Polym. Test. -1996. -**15**, № 6. -Р. 537—548.
15. Bag D.S., Maiti S. // Polymer. -1998. -**39**, № 3. -Р. 525—531.
16. Bag D.S., Maiti S. // J. Polym Mater. -1997. -**14**, № 3. -Р. 273—275.
17. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. -М.: Мир, 1971.
18. Нестеров А.Е. // Справочник по физической химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1984. -Т. 1.
19. Багдасарьян Х.С. // Теория радикальной полимеризации. -М.: Наука, 1966.
20. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. // Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
21. Physical Properties of Polymers, Handbook / Ed. James E. Mark. -American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
22. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer handbook. -New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Interscience Publ. John Wiley&Sons, 1989.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Университет Клод Бернар, Лион, Франция

Поступила 08.07.2003

УДК 541.64

**О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук**

## **ОТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ У МІКРОХВИЛЬОВОМУ ПОЛІ**

Вивчено вплив мікрохвильового нагрівання на утворення полімерних сіток з епоксиданового олігомеру ЕД-20 і поліетиленполіаміну. Якість отверднення оцінено за термомеханічними властивостями, тепло- і термостійкістю одержаних полімерів. Виявлено відмінності між термомеханічними властивостями полімерів, одержаних у різних режимах мікрохвильового отверднення. Оптимальну температуру склування і величину високоеластичної деформації композитів забезпечує прогрівання протягом 60 хв при потужності генератора 300 Вт.

Епоксидні смоли займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів завдяки своєму комплексу цінних механічних, електрофізичних та оптичних властивостей [1, 2]. Утворення просторово зшитих епоксидних полімерів відбувається при підвищеній температурі і є, як правило, тривалим процесом. У зв'язку з цим проблемою великого практичного значення є скорочення тривалості і зниження енер-

гомісткості процесу отверднення епоксидних композицій без погіршення їх експлуатаційних характеристик. Одним із варіантів її вирішення може бути застосування електромагнітного випромінювання мікрохвильового діапазону [3—5]. Під час дії мікрохвильового випромінювання на речовину відбувається її рівномірне прогрівання, зумовлене взаємодією мікрохвильового (МХ) випромінювання з молекулами у всьо-

© О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук, 2005

му об'ємі опромінюваного матеріалу. В цьому полягає основна відмінність між мікрохвильовим і традиційним нагріванням, під час якого передача теплоти відбувається поступово від зовнішніх шарів до внутрішніх і завжди пов'язана із виникненням температурного градієнту. Відомо також, що мікрохвильове випромінювання має здатність в десятки і сотні разів прискорювати перебіг різноманітних хімічних процесів [6].

У даній статті вивчено вплив мікрохвильового випромінювання на зшивання епоксидної смоли залежно від потужності генератора і тривалості процесу. Результати впливу МХ-випромінювання на процес затвердіння оцінювали за термомеханічними властивостями, тепло- і термостійкістю одержаних полімерів. Термомеханічні властивості відображають особливості структурно-молекулярної організації полімеру і є важливим показником, який характеризує матеріал в умовах одночасної дії теплового і механічного полів [7]. Одержані результати показали, що застосування мікрохвильового поля значно прискорює процес отверднення епоксидної смоли із збереженням властивостей полімерів на задовільному рівні.

Об'єктами дослідження були композиції на основі епоксидіанового олігомеру ЕД-20 (вміст епоксидних груп 22.5 %) і аліфатичного поліаміну ПЕПА марки А (вміст амінних груп 25.6 %) при стехіометричному співвідношенні активних груп. Отверднення проводили у мікрохвильовій печі з частотою електромагнітних коливань 2.45 ГГц і регульованою потужністю генератора від 100 до 1000 Вт. Термічне отверднення виконували у ступеневому режимі — 3 год при 353 К і 2 год при 393 К. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що даний режим дозволяє досягнути гранично можливого ступеня конверсії епоксидних груп ~0.95, який відповідає повністю сформованій полімерній матриці [8]. Термомеханічні властивості отриманих епоксидних композитів досліджували на модифікованому приладі "Нескерт", призначеному для визначення теплостійкості полімерних матеріалів в режимі одноосного стиснення при  $P=10^6 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$  і швидкості нагрівання  $1\text{—}1.5 \text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$ . Зразки для випробувань мали форму циліндра діаметром 8 і висотою 9 мм. Дефор-

мацію зразка вимірювали за допомогою мікрометричного нуль-індикатора з точністю 0.01 мм. Температуру зразка фіксували стандартною термопарою типу ТХК. Одержані дані представлені у вигляді залежності відносної деформації  $\epsilon$  ( $\epsilon = \Delta h/h$ , де  $h$  — початкова висота зразка,  $\Delta h$  — зміна розмірів зразка в процесі деформації) від температури. На основі одержаних термомеханічних кривих розраховано структурно-молекулярні параметри просторової сітки — рівноважний модуль високоеластичності  $E_\infty$  і молекулярну масу міжвузлового фрагмента  $M_c$ . Молекулярну масу міжвузлового фрагмента ви-

раховували за формулою  $M_c = \frac{3\rho RT_v}{E_\infty}$ , де  $\rho$  — густина,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $T_v$  — температура,  $\text{К}$ ;  $R$  — універсальна газова стала. Рівноважний модуль високоеластичності  $E_\infty$  розраховували за формулою  $E_\infty = P\epsilon_\infty/S$ , де  $P$  — навантаження, що діє на зразок;  $S$  — площа поперечного перерізу зразка;  $\epsilon_\infty$  — величина високоеластичної деформації [9]. Знайдені значення  $E_\infty$  і  $M_c$  для досліджених систем приведені в таблиці. Температуру склування  $T_c$  визначали екстраполяцією на вісь температур прямолінійного відрізка ділянки ТМ-кривої, яка відповідає переходу полімеру із склоподібного стану в високоеластичний. Для вивчення термічної стабільності епоксамінних композицій використовували метод термогравіметричного аналізу. Дослідження проводили за допомогою дериватографа Q-1500D у температурному інтервалі 300 — 973 К при швидкості нагрівання 1 К/хв. Зразки готували шляхом механічного подрібнення отверднених композицій. ІЧ-спектри отвердненої епоксидної смоли ЕД-20 записували на спектрометрі Vec-

**Термомеханічні параметри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі**

№ п/п	Режим отверднення		$T_c$ , К	$\epsilon_\infty$ , %	$E_\infty \cdot 10^{-7}$ , Па	$M_c$ , г/моль
	Потужність, Вт	Час, хв				
1	300	10	333	—	—	—
2	300	25	368	8.5	1.26	971
3	300	60	372	5.5	1.95	555
4	600	25	353	8.5	1.26	876
5	600	60	359	6.5	1.65	667
6	Термічне отверднення		378	3.3	3.42	337

tor-22 в області  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Глибину перетворення оцінювали за зміною інтенсивності смуги  $916\text{ см}^{-1}$ , віднесеної до внутрішнього стандарту (смуги  $\nu(\text{C}=\text{C})\ 1608\text{ см}^{-1}$  бензолного ядра).

Як видно із рис. 1, майже всі одержані термомеханічні криві мають вигляд, характерний для просторово зшитих полімерів. Це проявляється у наявності на термомеханічних кривих чітко вираженої горизонтальної ділянки, яка відповідає області високоеластичної деформації. Області високоеластичності передуює висхідна ділянка ТМ-кривої, яка відповідає переходу полімеру із склоподібного стану у високоеластичний. При температурі вище  $473\text{ К}$  для більшості систем спостерігається різке наростання деформаційних процесів, що набувають незворотнього характеру.

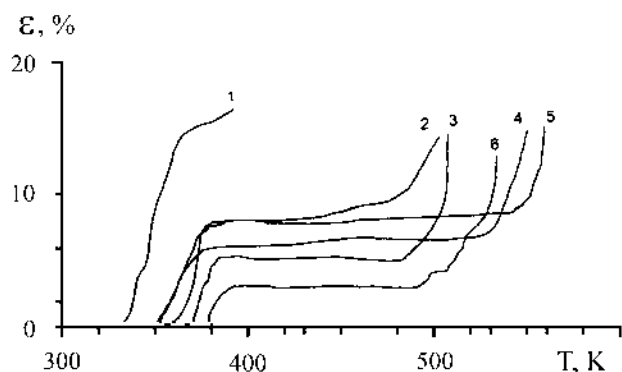


Рис. 1. Термомеханічні криві епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі відповідно до режимів, описаних у таблиці (1—5), і полімеру, отвердненого у тепловому полі (6).

На рис. 1 для порівняння представлено температурну залежність відносної деформації полімерів, отверднених термічно (крива 6) і в мікрохвильовому полі при потужності генератора  $300\text{ Вт}$  (криві 1—3) протягом 10, 25, 60 хв. Відповідні структурно-молекулярні параметри просторової сітки наведено в таблиці (рядки 1—3, 6). З рис. 1 видно, що тривалість процесу отверднення суттєво впливає на термомеханічні властивості епоксидних композицій. Збільшення тривалості мікрохвильового опромінення приводить до підвищення температури склування і значного зменшення рівня високоеластичної деформації полімеру (див. таблицю). Помітне зростання  $E_{\infty}$  свідчить про наближення топології епоксидної сітки до топології сітки, утвореної термічним шляхом (порівн. рядки 6 та 2, 3

у таблиці). Відповідно зменшується молекулярна маса міжвузлового сегмента, тобто відбувається збільшення густини зшивання полімерної матриці. При малій тривалості отверднення (10 хв) просторово зшитий полімер взагалі не утворюється, про що свідчить відсутність області високоеластичної деформації на термомеханічній кривій (рис. 1, крива 1). Очевидно, у цьому випадку процес поліконденсації завершується на стадії утворення розгалужених макромолекул і мікросітчастого полімеру (мікротгелю).

Термомеханічні властивості полімерів, одержаних в режимах  $600\text{ Вт}\times 25\text{ хв}$  і  $600\text{ Вт}\times 60\text{ хв}$  відображено відповідно кривими 4, 5 на рис. 1 і в рядках 4, 5 таблиці. У даному випадку також спостерігається чітка кореляція між тривалістю процесу і температурою склування та модулем високоеластичності. З продовженням тривалості отверднення температура склування зростає, а величина високоеластичної деформації зменшується. Незважаючи на це, кращі результати відносно температури склування і величини модуля високоеластичності досягаються при застосуванні меншої потужності генератора, зокрема, режиму  $300\text{ Вт}\times 60\text{ хв}$ . Очевидно, більша напруженість поля спричиняє надто швидке формування просторової сітки, що приводить до значного зменшення рухливості макромолекул і наступного зменшення загального ступеня зшивання.

Було здійснено також отверднення епоксидної композиції у полі з потужністю генератора  $1000\text{ Вт}$ , однак одержані зразки полімерів виявились непридатними для термомеханічного аналізу, оскільки містили бульбашки. Очевидно, такий жорсткий режим отверднення спричиняє надмірне нагрівання зразка, що приводить до термічної деструкції полімеру, наслідком чого є потемніння, виділення летких продуктів розкладу і навіть спінення полімеру.

Крім того, слід відмітити відмінність у характері ТМА-кривих, що характеризують отверднення епоксидного олігомеру у тепловому і мікрохвильовому полях, а саме відсутність другої сходинки на ТМА-кривій полімеру, одержаного у мікрохвильовому полі. Очевидно, наявність додаткової сходинки пов'язана з процесами доотверднення полімеру за рахунок залишкових функціональних груп олігомерної композиції. На нашу думку, факт відсутності процесу доотверднення під час зшивання епоксидної смоли у мікрохвильовому полі пояснюється рівномір-

ним прогріванням зразка полімеру, а відповідно, і відсутністю температурного градієнта, який також вносить свій вклад у загальний вигляд ТМА-кривої.

Таким чином, результати термомеханічного аналізу показали, що найбільш оптимальним режимом щодо температури склування і величини високоеластичної деформації є режим 300 Вт:60 хв. Термомеханічні параметри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі з використанням даного режиму, є найбільш наближеними до відповідних параметрів полімерної сітки, одержаної в результаті термічного отверднення. Як видно з таблиці, величина модуля високоеластичності залежить від вибраного режиму отверднення, але в кожному випадку залишається значно нижчою від величини відповідного параметра полімеру, зшитого термічно. Для пояснення такої суттєвої відмінності слід урахувати, що модуль високоеластичності визначається топологічною будовою полімерної сітки. Як відомо, в основі процесу формування сітчастого полімеру на основі аліфатичних амінів лежать дві реакції — епоксид-амін та епоксид-гідроксил [10]. У результаті перебігу першої з них утворюється гетерополімер (співполімер з аміном), в результаті другої — гомополімер епоксиду. При термічному отвердненні композицій ЕД-20 — аліфатичний амін вклад реакції епоксид-гідроксил складає не більше 10 % від загальної конверсії епоксидних груп, а тому термомеханічні параметри епоксидної сітки наближені до ідеальної [11]. Аналіз ІЧ-спектрів зразків, отверднених у МХ-полі (рис. 2, спектри 1—5), вказує на практично повне вичерпання епоксидних груп в ході отверднення. При цьому термомеханічні параметри залишаються близькими до відповідних параметрів гомополімеру. (Для порівняння використано параметри полімеру, одержаного в присутності третинного аміну — ДМБА). Це дає підстави говорити, що МХ-поле сприяє переважному утворенню гомополімеру, як за рахунок можливого прискорення реакції епоксид-гідроксил, так і через блокування непрореагованих амінів груп у результаті швидкого структурування системи [12].

За термомеханічними кривими оцінено також теплостійкість одержаних полімерів. Порівняння термомеханічних кривих на рис. 1 показує, що теплостійкість полімерів, отверднених в мікрохвильовому полі 300 Вт, зростає з продовженням тривалості процесу, однак зали-

шається нижчою від теплостійкості термічно зшитого полімеру. Натомість, теплостійкість полімерів, одержаних при потужності генератора 600 Вт, є дещо вищою, ніж теплостійкість полімерів, зшитих при 300 Вт, і навіть вищою від теплостійкості полімеру, отвердненого традиційним шляхом.

Про термічну стійкість одержаних епоксидних полімерів судили з термогравіметричних кривих (рис. 3). Криві на рис. 3 практично накладаються, що свідчить про однакову термічну стійкість полімерів, отверднених в МХ-полі і за допомогою термічної активації. З цього можна зробити висновок, що закономірності перебігу термооксидаційної деградації визначаються перш за все хімічною структурою макромолекул і практично не залежать від топології епоксидних полімерів.

Показано, що епоксидна система (ЕД-20+

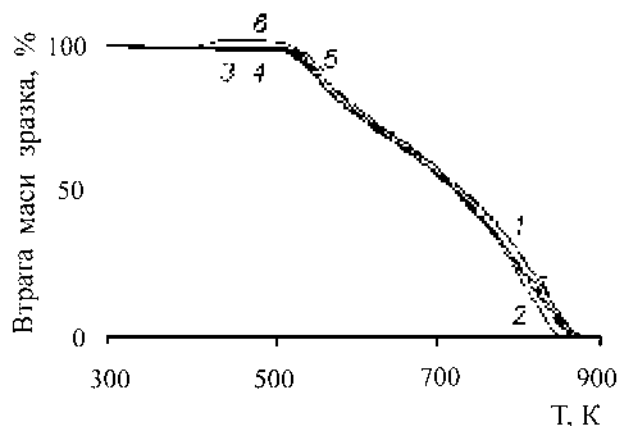


Рис. 2. Термогравіметричні криві втрати маси з температурою в процесі деструкції епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому (1—5) і тепловому полях (6).

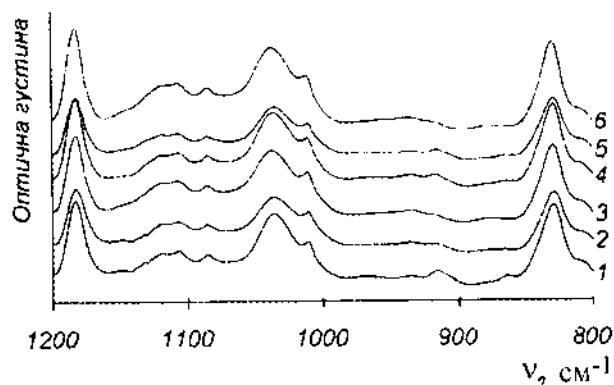


Рис. 3. ІЧ-спектри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому (1—5) і тепловому полях (6).

+ ПЕПА у стехіометричному співвідношенні) здатна швидко отверджуватись у полі мікрохвильового випромінювання. Фізико-механічні параметри полімерів, отверджених за допомогою мікрохвильової енергії, є дещо нижчими від характеристик термічно зшитого полімеру. Оптимальні параметри забезпечує отвердження при потужності генератора 300 Вт і тривалості процесу 60 хв. Найбільшу теплостійкість має полімер, одержаний в режимі 600 Вт×60 хв. Термічна стійкість одержаних у мікрохвильовому полі полімерів майже не залежить від режиму отвердження.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние микроволнового нагрева на формирование полимерных сеток на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиэтиленполиамины. Качество отверждения оценено по термомеханическим свойствам, тепло- и термостойкости полученных полимеров. Установлены отличия между термомеханическими свойствами полимеров, полученных в разных режимах микроволнового отверждения. Оптимальную температуру стеклования и величину высокоэластической деформации композитов обеспечивает нагревание в течение 60 мин при мощности генератора 300 Вт.

SUMMARY. Effect of microwave heating on epoxy polymer network formation has been studied. The curing extent has been evaluated using thermomechanical properties and thermostability of the polymers obtained. Some differences in thermomechanical properties have

been registered for polymers obtained under different conditions of the microwave curing. Optimal values of glass-transition temperature and high-elastic deformation may be reached with heating under 300 W microwave power during 60 min.

1. *Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieliowski J.* Chemia i technologia żywic epoksydowych. -Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. -2002. -P. 531.
2. *Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Зайцев Ю.С. и др.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1988. -№ 1. -С. 53—56.
3. *Hedreul C., Galy J., Dupuy J. et al.* // J. Appl. Polymer Science. -1998. -**68**. - P. 543—552.
4. *Mijovic J., Fishbain A., Wijaya J.* // Macromolecules. -1992. -**25**. -P. 986.
5. *Mijovic J., Wijaya J.* // Ibid. -1990. -**23** (15). -P. 3671—3674.
6. *Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В.* // Хим. технология. -2000. -№ 3. -С. 2—8.
7. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. -М.: Наука, 1979. -С. 233.
8. *Саламатина О.Б., Винник Р.М., Артеменко С.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -Сер. А. -1981. -**23**, № 10. -С. 2360—2371.
9. *Складанюк Р.В.* Дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. *Morgan R.J., Mones E.T.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1980. -**21**, № 2. -P. 231—232.
11. *Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г.* // Успехи химии. -1971. -**XL**, вып. 1. -С. 117—141.
12. *Marand E., Baker K.R., Graybeal J.D.* // Macromolecules. -1992. -**25**, № 8. - P. 2243—2252.

Прикарпатський університет ім. В. Стефаника,  
Івано-Франківськ

Надійшла 26.05.2003