

- nanocrystals: Mid-IR luminescence at room temperature. *Journal of Luminescence*. 2020. Vol 221. P. 105-112.
6. Degoda V.Ya., Alizadeh M., Kogut Ya.P., Pavlova N.Yu., Sulima S.V. The influence of UV excitation intensity on photoconductivity and luminescence in ZnSe crystals. *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 205. P. 540-547.
7. Degoda V.Ya., Podust G.P., Doroshenko I.Yu., Kogut Ya.P., Pavlova N.Yu. External quenching of luminescence in ZnSe crystals. *Optics*. 2021. Vol. 242. 8 p. 167200.

Січкач Т. Г.

кандидат фіз.-мат. наук, професор,
Український державний університет імені Михайла Драгоманова,

Лазаренко М.В.

кандидат фіз.-мат. наук, професор,
Національний університет харчових технологій

Шут М.І.

доктор фіз.-мат. наук, професор,
Український державний університет імені Михайла Драгоманова,

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ В ПРОЦЕСІ ОТВЕРДЖЕННЯ

Досліджено зміну теплофізичних характеристик епоксидного полімеру на основі смоли ЕД-20 модифікованої епоксидетером (ЕТ) та дибутилфталатом (ДБФ). Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH швидше досягають рівноважних значень при більших температурах отвердження. Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH досягають рівноважних значень повільніше у випадку смоли модифікованої ДБФ ніж у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ.

Дані про зміну фізичних властивостей композицій в процесі отвердження цікаві не лише у чисто науковому плані, але і з практичної точки зору. Контролюючи зміну того чи іншого параметру в процесі отвердження можна робити висновки про ступінь завершеності реакції, що вкрай важливо для вирішення цілого ряду технічних завдань. На нашу думку, цікавим є теплофізичний контроль за процесом утворення тривимірного полімеру по зміні теплофізичних коефіцієнтів. Втім такі дані в сучасній літературі вкрай рідкі, а для епоксидних смол просто відсутні.

Для вивчення процесу отвердження на різних стадіях нами застосовувалась така методика: після змішування реагуючих компонентів суміш розливали в разові форми і вмішували в термостат при заданій температурі. В передбачений експериментом момент часу потрібний зразок виймали з термостату і заморожували рідким азотом для припинення реакції. Відомо, що реакція отвердження та доотвердження можливі лише при температурах, більших за температуру склування T_g композиції [1]. При

отвердженні таких заморожених відібраних проб в динамічному калориметрі при лінійному нагріві температури склування та теплові ефекти, пов'язані з отвердженням або доотвердженням відповідних проб, фіксуються по зміні C_p .

Промислову діанову смолу ЕД-20 модифікували епоксистером (ЕТ) та дибутилфталатом (ДБФ). ЕТ містив 3,4 % епоксидних груп та 4,2 % гідроксильних груп. Його отримували шляхом етерифікації епоксидної діанової смоли Е-40 жирною кислотою таллового масла. Співвідношення Е-40 та жирної кислоти обирали таким чином, щоб кожна молекула епоксистеру мала одну функціональну епоксидну групу. Модифікатори вводились в кількостях 10 масових частин на 100 мас. ч. смоли. Композицію отверджували поліетиленполіаміном (ПЕПА) при температурі $T_{от} = 25^\circ\text{C}$.

Ступінь конверсії епоксидних груп α_i на будь-якій стадії отвердження визначається по тепловиділенню при реакції доотвердження:

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_i}{\Delta H_0},$$

де ΔH_0 – кількість тепла, що виділяється при повному отвердженні зразка від моменту замішування реагентів; ΔH_i – кількість тепла, що виділяється при доотвердженні зразка.

Із температурних залежностей C_p видно, що із збільшенням часу отвердження зменшується екзотермічний максимум доотвердження, що відповідає зростанню конверсії ($\Delta H = \Delta H_{\max} \rightarrow \alpha=0$; $\Delta H = 0 \rightarrow \alpha = \alpha_{\max}$).

Температура склування зростає і досягає рівноважного значення. Зростання ΔH композиції в процесі реакції пропорційно ступеню розкриття епоксидних груп, або концентрації хімічних зв'язків. Температура склування полімеру визначається переважно надлишковим вільним об'ємом, "замороженим" в полімерному склі (хоча й не тільки ним).

При певних значеннях конверсії α настає уповільнення реакції (T_g перестає стрімко зростати, а величина ентальпії тепловиділення ΔH стабілізується). При цьому величини T_g та ΔH залежать від температури реакції. Уповільнення реакції на пов'язано із зменшенням кількості епоксидних груп, що ще не вступили в реакцію.

Якщо зразок, що отверджувався при 100°C помістити в термостат при 120° , то тепловиділення буде приблизно відповідати різниці ентальпії отвердження цього зразка при 120° та 100° . При цьому температури склування систем, що отвережувались при 120° та $100^\circ+120^\circ$ зрівнюються. При цьому чим вища температура реакції (T_p) тим вища T_g та ступінь конверсії α (або менша ентальпія доотвердження ΔH).

Уповільнення реакції пов'язано не з тим, що система досягла таких ступенів конверсії, при яких повністю заморожується сегментальний рух ланцюгів сітки, бо в склоподібному епоксидному полімері при даній температурі T_p зберігається рухливість. Таке "виморожування" пов'язане із зменшенням вільного об'єму в системі із збільшенням ступеня конверсії, оскільки мікросітчастий (густозшитий) полімер упакований завжди краще за лінійні аморфні полімери. Кожній температурі реакції T_p відповідає своя ступінь конверсії α , при якій полімер стає склоподібним.

Температури склування композицій в дійсності близькі до температури реакції. Так буде продовжуватись доти, поки T_p не стане рівною граничній температурі склування полімеру, після чого $T_g = \text{const} \neq f(T_p)$. При цьому на залежності $C_p=f(T)$ повністю зникає екзотермічний максимум. Подальші зміни T_g можуть бути викликані

лише умовами охолодження зразку (відпалювання, закалка).

Введення епоксидетера (ЕТ), що має в своїй молекулі одну епоксидну групу не змінює швидкості реакції. Поряд з цим присутність дибутилфталату (ДБФ) призводить до помітного уповільнення реакції. Композиція, модифікована ДБФ досягає рівної конверсії α (або ΔH) на $\approx 8\div 9$ годин пізніше композиції модифікованої ЕТ та вихідної.

Зменшення швидкості реакції модифікованої ДБФ епоксидної смоли може бути пояснено меншими значеннями T_g . Однак при цьому слід було очікувати більші значення конверсії α (або менші ΔH доотвердження), що не спостерігається. Таким чином, уповільнення реакції слід пояснювати екрануванням молекулами ДБФ реакційноздатних груп епоксидної смоли та отверджувача.

Таким чином дослідження процесу доотвердження епоксидного полімеру на основі смоли УП-643 в динамічному калориметрі дозволяє показати, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH швидше досягають рівноважних значень при більших температурах попереднього отвердження. Зміна температурної залежності теплоємності епоксидного полімеру на основі смоли ЕД-20 модифікованої епоксидетером та дибутилфталатом дає можливість зробити висновок, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH досягають рівноважних значень швидше у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ, ніж у випадку смоли модифікованої ДБФ.

Список використаних джерел

1. И. З. Чернин, М. И. Злобина. Влияние режимов термообработки на термоупругие свойства эпоксидных композиций, отверждённых аминами алифатического типа. *Высокомол. соедин.*, с. Б., 1974, т. 16, №12, С. 883-886.
2. Н. И. Шут, Т. Г. Сичкарь, И. З. Чернин, М. Н. Беседина, В. П. Дущенко. Теплофизические свойства модифицированных эпоксидных композиций. *Пласт. массы*, 1958, №2, с.14-16

Стецик С. П.

кандидат пед. наук, доцент,

Український державний університет імені Михайла Драгоманова

АНАЛІЗ НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РОЗВИТКУ ТВОРЧИХ ЗДІБНОСТЕЙ МАЙБУТНІХ УЧИТЕЛІВ ФІЗИКИ

Чинні нормативні документи, які регулюють освітній процес в Україні, передбачають значні можливості для розкриття творчого потенціалу сучасного педагога. Наприклад, Законом України «Про освіту» (розділ 6 статті 54) передбачено, що вчителі мають право на академічну свободу, включаючи свободу викладання, свободу від втручання в педагогічну, науково-педагогічну та наукову діяльність, вільний вибір форм, методів і засобів навчання, що відповідають освітній програмі; педагогічну ініціативу; розроблення та впровадження авторських навчальних програм, проєктів, освітніх методик і технологій, методів і засобів, насамперед методик