

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: РОЛЬ ГРАФЕНОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

И. Н. ПАРХОМЕНКО¹⁾, Л. А. ВЛАСУКОВА¹⁾, И. Д. ПАРФИМОВИЧ²⁾, А. С. КАМЫШАН²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Для оценки влияния факторов околоземной орбиты на структурные особенности эпоксидного полимера с графеновым наполнителем исследовано комбинированное влияние термоциклирования и ультрафиолетового облучения в условиях вакуума (давление $2 \cdot 10^{-4}$ Па, интервал температур от 15 до 160 °С; 4 и 10 циклов термического воздействия) на эпоксидные полимеры на основе смолы марки ЭД-20 и аминного отвердителя «Этал-45М». Рассмотрены два типа отвержденных полимерных образцов – немодифицированный полимер и композит, содержащий 1 мас. % графеновых нанопластинок. Измерения проведены методами оптической и инфракрасной спектроскопии в режиме регистрации отражения с лицевой (облученной) и обратной стороны образцов. Посредством совместного анализа спектров и морфологических данных выделены спектральные маркеры деградации, уплотнения и модификации структуры полимера под воздействием термоциклирования и ультрафиолетового облучения. Установлено, что в немодифицированном полимере на ранних стадиях термоциклирования (4 цикла) проявляются признаки деструкции, однако при длительном воздействии (10 циклов) наблюдаются постотверждение и стабилизация структуры. Введение графена способствует стабилизации на ранних стадиях термоциклирования, однако при увеличении числа циклов оно инициирует деструктивные процессы на лицевой стороне образца вследствие межфазных взаимодействий и локального поглощения ультрафиолетового излучения. Полученные данные могут быть использованы при разработке полимерных композитов аэрокосмического назначения и оценке их долговечности.

Ключевые слова: эпоксидный полимер; графен; термоциклирование; ультрафиолетовое облучение; оптическая спектроскопия; инфракрасная спектроскопия.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» (задание 3.07.1.2, № гос. регистрации 20211910, и задание 3.07.1, № гос. регистрации 20211235).

Образец цитирования:

Пархоменко И.Н., Власукова Л.А., Парфимович И.Д., Камышан А.С. Влияние термоциклирования и ультрафиолетового облучения на эпоксидные полимеры: роль графенового наполнителя. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:53–63.
EDN: ZTOUGD

For citation:

Parkhomenko I.N., Vlasukova L.A., Parfimovich I.D., Kamyshan A.S. Effect of thermal cycling and ultraviolet irradiation on epoxy polymers: the role of graphene filler. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:53–63. Russian.
EDN: ZTOUGD

Авторы:

Ирина Николаевна Пархоменко – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории материалов и приборных структур микро- и нанoeлектроники кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Людмила Александровна Власукова – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией материалов и приборных структур микро- и нанoeлектроники кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Иван Дмитриевич Парфимович – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории элионики.

Александр Степанович Камышан – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории элионики.

Authors:

Irina N. Parkhomenko, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics, department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

parkhomenko@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-0982-3938>

Liudmila A. Vlasukova, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics, department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

vlasukova@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8273-6908>

Ivan D. Parfimovich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of elionics.

parfimovich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

Alexander S. Kamyshan, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of elionics.

kamyshana@mail.ru

EFFECT OF THERMAL CYCLING AND ULTRAVIOLET IRRADIATION ON EPOXY POLYMERS: THE ROLE OF GRAPHENE FILLER

I. N. PARKHOMENKO^a, L. A. VLASUKOVA^a, I. D. PARFIMOVICH^b, A. S. KAMYSHAN^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,
7 Kurchatava Street, Minsk 220045, Belarus

Corresponding author: I. N. Parkhomenko (parkhomenko@bsu.by)

Abstract. To evaluate the influence of near-Earth orbit factors on the structural features of epoxy polymer with graphene filler the effect of combined thermal cycling and ultraviolet irradiation under vacuum conditions (pressure $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, temperature range from 15 to 160 °C; 4 and 10 thermal exposure cycles) on epoxy polymers based on ED-20 resin and amine hardener «Etal-45M» was studied. Two types of cured polymer samples (an unmodified polymer and a composite containing 1 wt. % graphene nanoplatelets) are considered. Optical and infrared spectroscopy in reflection mode was applied to record spectra from both the face (irradiated) and back surface of samples. A combined analysis of spectral and morphological data allowed to identify characteristic markers of polymer degradation, densification and structural modification induced by thermal cycling and ultraviolet irradiation. It was found that the unmodified polymer exhibits signs of degradation at the early stage of thermal cycling (4 cycles), whereas prolonged treatment (10 cycles) results in post-curing and structural stabilisation. The introduction of graphene enhances structural stability at the early stage, but with increasing number of cycles it initiates destructive processes on the surface of the sample due to interfacial interactions and localised absorption of ultraviolet radiation. The obtained results can be applied to the development of polymer composites for aerospace applications and to the assessing their durability.

Keywords: epoxy polymer; graphene; thermal cycling; ultraviolet irradiation; optical spectroscopy; infrared spectroscopy.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Convergence-2025» (assignment 3.07.1.2, state registration No. 20211910, and assignment 3.07.1, state registration No. 20211235).

Введение

Большинство космических аппаратов находятся на низкой околоземной орбите, где подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды (например, влиянию термоциклирования (ТЦ), атомарного кислорода, ультрафиолетового (УФ) излучения и плазменной среды (ионов, электронов, протонов)) [1]. Эпоксидные полимеры широко применяются в авиакосмической технике как связующие компоненты в композиционных материалах [2; 3]. Они обладают высокой прочностью и стабильностью. Одним из наиболее активных негативных факторов, приводящих к деградации и эрозии эпоксидных полимеров, является солнечное излучение (главным образом УФ-составляющая), которое обеспечивает нагрев освещенных поверхностей аппарата и одновременно выступает интенсивным источником УФ-излучения. При движении по орбите космический аппарат периодически переходит из зоны, освещенной Солнцем, в тень Земли, что вызывает циклические перепады температур. Такое сочетание нагрева, охлаждения и УФ-облучения ускоряет старение эпоксидных связующих. По этой причине требуется разработка стабилизированных композитов (в частности, с использованием углеродных наполнителей (графена, углеродных нанотрубок)).

Воздействие ТЦ может инициировать возникновение микротрещин и внутренних напряжений, а также фазовые перегруппировки и перераспределение сегментов полимерной цепи в эпоксидных полимерах [4; 5]. УФ-облучение, напротив, инициирует фотохимические процессы: разрушение эфирных и ароматических связей, образование радикалов и окисленных групп, фотополимеризацию [6; 7]. Для оценки устойчивости материалов, применяемых в космической технике, часто проводят ускоренные эксперименты с использованием наземных моделирующих установок.

Изучение структурных изменений под действием ТЦ и УФ-облучения возможно с помощью различных спектральных методов. В частности, инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье позволяет регистрировать изменения функциональных групп и трансформацию связей в полимерной матрице. Диффузионная спектrophотометрия охватывает УФ-диапазон, видимый диапазон и ближний ИК (БИК) диапазон, что делает возможным анализ обертонов и комбинационных частот, а также функциональных групп электронных переходов, связанных с ароматическими фрагментами, дефектными состояниями и межфазными взаимодействиями в композите.

Цель настоящего исследования – изучение воздействия ТЦ и УФ-облучения на структурные особенности эпоксидного полимера, а также выявление специфики стабилизирующего эффекта, получаемого от влияния графенового наполнителя.

Материалы и методы исследования

Полимерные композитные материалы изготавливались на основе эпоксидно-диановой неотвержденной смолы марки ЭД-20, полученной поликонденсацией бисфенола А и эпихлоргидрина. Для отверждения использовался отвердитель «Этал-45М», состав которого не разглашается производителем. Сообщается только, что в него входят производные ароматические амины [8], а по некоторым данным, он является аддуктом (продуктом присоединения) олигоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты [9]. Соотношение смолы и отвердителя составляло 2 : 1. В ходе реакции полимеризации происходила сшивка полимера с появлением трехмерной сетки за счет раскрытия эпоксидных колец и образования новых связей С—N. Этот процесс сопровождался формированием гидроксильных групп (О—Н) (рис. 1).

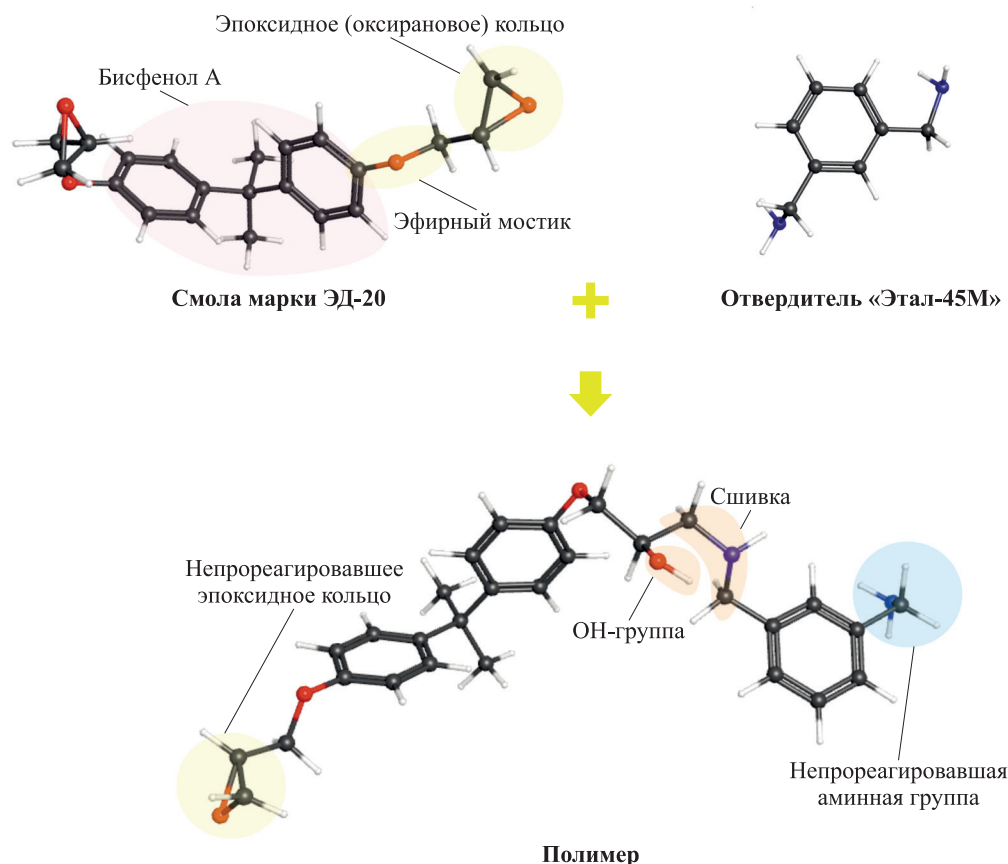


Рис. 1. Предполагаемая схема реакции отверждения между эпоксидными группами в смоле и аминогруппами в отвердителе

Fig. 1. Proposed scheme of the curing reaction between epoxy groups in the resin and amine groups in the hardener

В часть образцов добавлялся наполнитель «Графен» производства компании ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия) в концентрации 1 мас. %. Наполнитель содержал 4–7 мас. % графеновых нанопластинок толщиной 6–8 нм с 15–25 графеновыми слоями в нанопластинке. Предварительно наполнитель диспергировался в 100 ммоль/л растворе неионогенных поверхностно-активных веществ типа ОП-7 ($\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) в ацетоне с помощью ультразвукового диспергатора UP400St (Hielscher, Германия) при частоте 27 кГц в течение 30 мин с плавным повышением мощности до 80 Вт. После завершения процедуры диспергирования сформированная суспензия помещалась в сушильный шкаф при температуре 40 °С для выпаривания ацетона до пастообразного состояния смеси. Затем пастообразная смесь вводилась в состав эпоксидного полимера посредством механического перемешивания в течение 10–15 мин при скорости вращения пропеллера 100–200 об/мин. По окончании диспергирования и перемешивания жидкий композит переливался в требуемую форму для последующей процедуры полимеризации. Размеры сформированных образцов составляли 10 × 10 мм, толщина была равна 2 мм.

Были проведены 4 и 10 циклов подъема температуры и охлаждения для наборов из двух типов образцов – немодифицированного полимера без наполнителя (далее – БН) и полимера с наполнителем «Графен» (далее – ГР). Образцы БН и образцы ГР после 4 циклов ТЦ на рисунках будут обозначены через БН 4 ц. и ГР 4 ц. соответственно, а образцы БН и образцы ГР после 10 циклов ТЦ – через БН 10 ц. и ГР 10 ц. соответственно. Нагрев и УФ-облучение осуществлялись излучением кварцевой ртутной лампы высокого давления типа ДРЛ мощностью 160 Вт, помещенной в вакуумную камеру вместе с образцами, которые закреплены на металлическом держателе, при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Излучение лампы охватывало УФ-диапазон и видимый диапазон спектра 185–580 нм. Площадь равномерного облучения составляла 2×1 см². Плотность потока энергии на поверхности образца, которая определялась калориметрическим методом с использованием медного образца размером 1×1 см² и толщиной 5 мм по скорости его нагрева от 20 до 70 °С, была равна 0,44 Вт/см². Отметим, что 1 ч УФ-облучения в таких условиях эквивалентен 9 ч нахождения на орбите в условиях ближнего космоса. Суммарное время облучения образца составляло 1,8 ч. Режим цикла был следующим: нагрев от 15 до 150 °С в течение 20 мин, охлаждение при отключенном источнике излучения до 140 °С в течение 3 мин, нагрев до 160 °С в течение 7 мин, охлаждение до комнатной температуры примерно за 90 мин. Суммарное время нахождения образца при температуре 140–160 °С было равно 1,3 ч. Облучение проводилось с лицевой стороны закрепленных на держателе образцов. Сравнение спектральных характеристик лицевой и обратной стороны образцов позволило оценить эффект УФ-облучения на фоне ТЦ. Внешний вид изготовленных образцов с лицевой и обратной стороны до и после ТЦ показан на рис. 2.

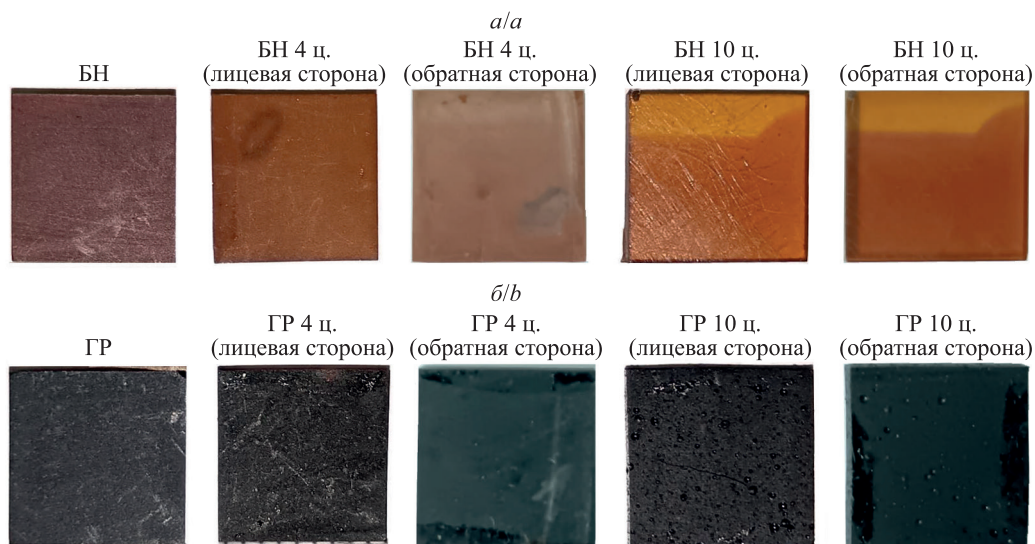


Рис. 2. Внешний вид лицевой (облученной) и обратной стороны образцов до и после 4 и 10 циклов ТЦ: а – образцы БН; б – образцы ГР

Fig. 2. Appearance of the front (irradiated) and back side of samples before and after 4 and 10 cycles of thermal cycling (TC):
а – samples of unmodified polymer without filler;
б – samples of polymer with filler «Graphene»

Спектры диффузного отражения и пропускания в диапазоне 0,2–2,5 мкм регистрировались на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Lambda-1050 UV/Vis (PerkinElmer, США) с помощью приставки «Интегрирующая сфера» (PerkinElmer). Спектры пропускания и отражения в среднем ИК-диапазоне (2–25 мкм) регистрировались на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Spectrum-3 Optica (PerkinElmer). Для записи спектров отражения использовалась приставка 10Spec (Pike Technologies, США). Морфология поверхности исследовалась на оптическом микроскопе Eclipse LV150 (Nikon, Япония).

Результаты и их обсуждение

При проведении 1-го цикла нагрева наблюдается заметное падение вакуума в рабочей камере. Для образцов БН вакуум падает в 2,75 раза, для образцов ГР – в 8,70 раза. При проведении 2-го и последующих циклов газовыделение является незначительным. Стоит отметить, что вакуум падает именно при работающей лампе. В отсутствие УФ-облучения заметное газовыделение не происходит. На рис. 3 представлены снимки поверхности образцов.

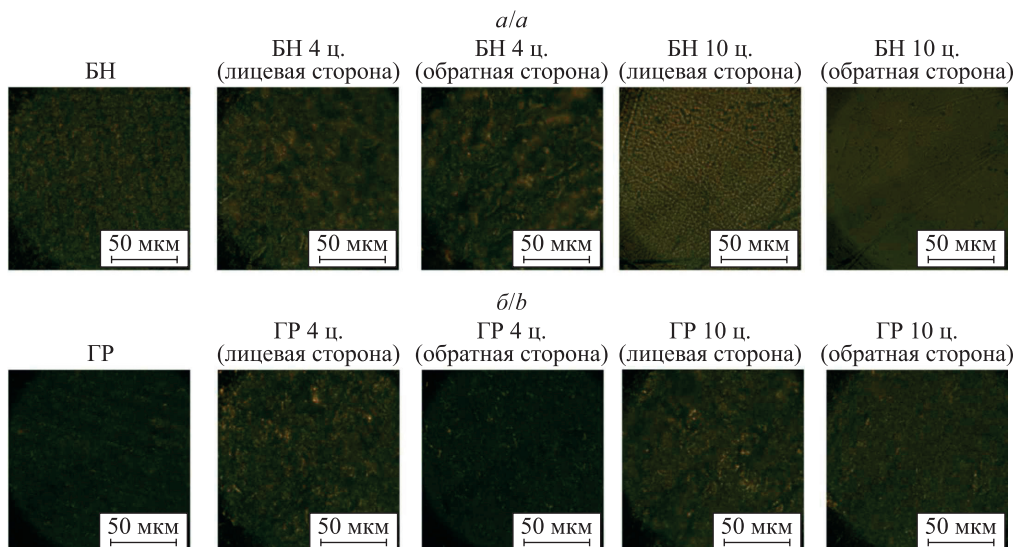


Рис. 3. Снимки поверхности лицевой (облученной) и обратной стороны образцов до и после 4 и 10 циклов ТЦ: a – образцы БН; b – образцы ГР

Fig. 3. Surface images of the front (irradiated) and back side of samples before and after 4 and 10 cycles of TC: a – samples of unmodified polymer without filler; b – samples of polymer with filler «Graphene»

Для образца БН после 4 циклов ТЦ наблюдается укрупнение неровностей поверхности. После 10 циклов ТЦ поверхность становится более сглаженной, причем с лицевой стороны проявляется сеть микро-неровностей, характерная для шлифованных поверхностей. Предположительно, данные особенности рельефа являются отпечатком неровностей на форме для заливки, использованной при изготовлении образца. Для образцов ГР после 4 и 10 циклов ТЦ лицевая поверхность становится более неровной, при этом формируются пузыри. С обратной стороны, напротив, наблюдается сглаживание поверхности.

Спектральные проявления эффектов ТЦ и УФ-облучения для образцов БН. На рис. 4 представлены спектры диффузного отражения и поглощения для лицевой и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ.

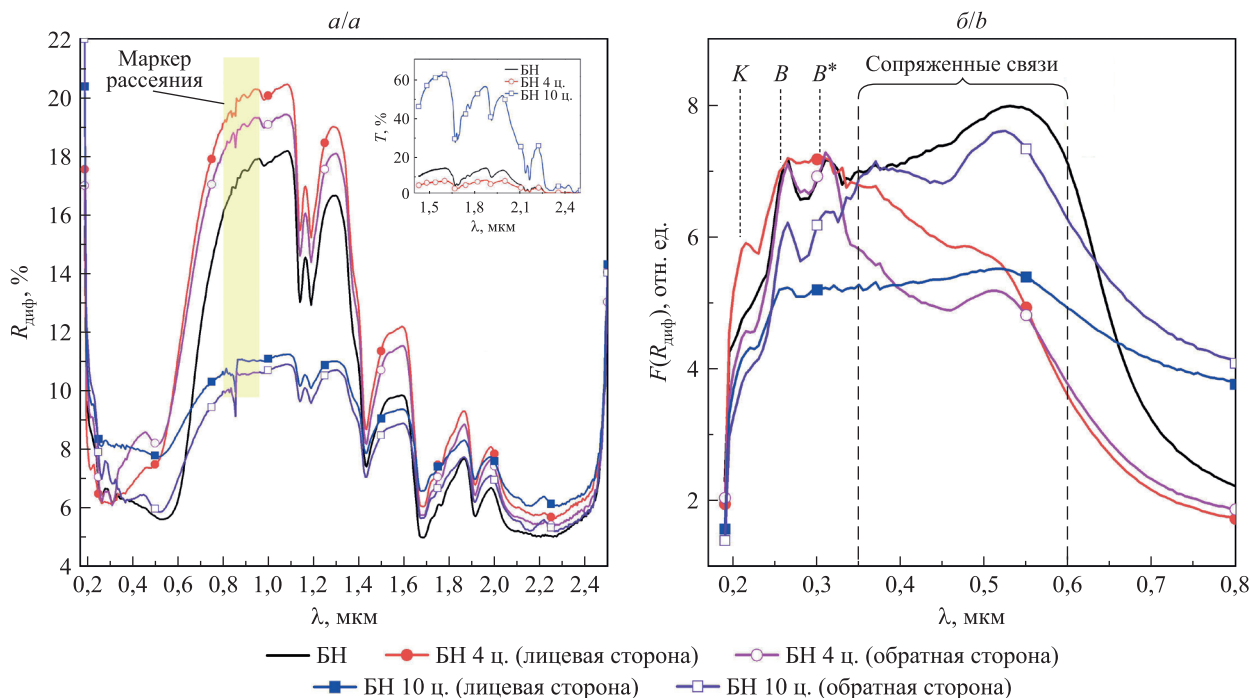


Рис. 4. Спектры диффузного отражения (a) и поглощения (b) для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ

Fig. 4. Diffuse reflection (a) and absorption (b) spectra for the front (irradiated) and back side of samples of unmodified polymer without filler before and after 4 and 10 cycles of TC

В спектрах диффузного отражения (см. рис. 4, а) проявляется ряд полос в УФ-диапазоне и видимом диапазоне, а также в БИК-диапазоне. Полосы в УФ-диапазоне и видимом диапазоне можно отнести к электронным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, полосы в БИК-диапазоне – к обертонам и комбинационным колебаниям функциональных групп. Происхождение данных полос и их изменение под действием ТЦ будут обсуждаться ниже при анализе спектров поглощения. Спектральная область 0,8–1,0 мкм в спектрах диффузного отражения, свободная от интенсивных характерных полос поглощения, может быть использована для анализа эффектов рассеяния на шероховатостях поверхности. Так, величина отражения в данной области возрастает после 4 циклов ТЦ, тогда как после 10 циклов ТЦ она становится ниже, чем до этого процесса. Этот факт согласуется с изменением морфологии поверхности (см. рис. 2 и 3), а также с уменьшением пропускания после 4 циклов ТЦ и его резким увеличением после 10 циклов ТЦ (см. вставку на рис. 4, а).

В целях проведения анализа поглощения в УФ-диапазоне и видимом диапазоне спектры диффузного отражения были пересчитаны с помощью функции Кубелки – Мунка ($F(R_{\text{диф}}) = \frac{(1 - R_{\text{диф}})^2}{2R_{\text{диф}}}$) (см. рис. 4, б).

Для образца БН, не подвергнутого ТЦ, в УФ-диапазоне наблюдается полоса поглощения при 264 нм с коротковолновым плечом около 220 нм, а также полоса поглощения при 315 нм. Эти полосы соответствуют переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в бензольных фрагментах, положение которых смещено относительно «чистого» бензола вследствие влияния заместителей. Для сравнения: в спектре бензола наблюдаются характерные полосы поглощения примерно при 184 и 203 нм (*K*-полоса) и примерно при 254 нм (*B*-полоса)¹. В случае с отвержденным эпоксидным полимером полоса поглощения при 264 нм с плечом около 220 нм может быть отнесена к *K*- и *B*-полосам бензольного кольца от бисфенола А (см. рис. 1), положение которых смещено за счет присутствия эпоксидных заместителей, изменяющих электронную плотность в ароматической системе². Наличие полосы поглощения при 315 нм (*B*^{*}-полоса), вероятнее всего, обусловлено ароматическими фрагментами отвердителя, так как наличие атомов азота и (или) аминных групп в качестве заместителей бензольного кольца приводит к более сильному батохромному (красному) сдвигу за счет сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -системой кольца³. В видимом диапазоне для необлученного образца БН проявляются широкая полоса поглощения при 360–450 нм и полоса поглощения с максимумом при 535 нм. В этом спектральном диапазоне поглощение может быть обусловлено формированием сопряженных систем. Известно, что чем протяженнее система сопряжения (наличие донорно-акцепторных заместителей или частичная конденсация ($\pi - \pi$ -стэкинг ароматических фрагментов), большее количество бензольных колец), тем сильнее батохромный сдвиг⁴. Появление широкой полосы поглощения при 360–450 нм может быть связано как с формированием более протяженных π -систем в ходе полимеризации, так и с межмолекулярными взаимодействиями ($\pi - \pi$ -стэкинг ароматических колец в упорядоченных участках). Полоса поглощения при 535 нм свидетельствует о наличии участков с еще более развитым сопряжением, на которых возможны переходы с частичным переносом заряда⁵.

Термические эффекты, связанные с возрастанием количества циклов ТЦ, проявляются в большей степени в видимом диапазоне. После 4 циклов ТЦ фиксируются уменьшение поглощения (гипохромный эффект) в зеленой области и гипсохромный (синий) сдвиг полосы при 535 нм на 25 нм. После 10 циклов ТЦ, напротив, наблюдается частичное восстановление исходного спектрального контура, а смещение длинноволновой полосы выражено слабее (на 10 нм). Влияние УФ-облучения в видимом диапазоне проявляется в подавлении гипохромного эффекта и гипсохромного сдвига, отмеченных после 4 циклов ТЦ, а также в восстановлении спектральных характеристик после 10 циклов ТЦ. Предварительно можно заключить, что на начальных стадиях ТЦ (после 4 циклов) наблюдаются частичное разрушение сопряженных систем и (или) формирование локальных дефектов в структуре. УФ-облучение в определенной степени ослабляет данные процессы. При дальнейшем ТЦ (10 циклов), возможно, происходит рекомбинация или упорядочение сопряженных систем, при этом УФ-облучение способствует их восстановлению.

Эффект УФ-облучения проявляется преимущественно в УФ-диапазоне для *K*- и *B*-полос поглощения, характерных для ароматических фрагментов. В спектрах, снятых с лицевой стороны образцов после 4 и 10 циклов ТЦ, наблюдаются увеличение интенсивности *K*-полосы и частичное «размытие» *B*-полосы. С обратной стороны образцов спектральный контур данных полос сохраняется после 4 и 10 циклов ТЦ. Таким образом, воздействие УФ-облучения приводит к модификации электронного состояния ароматических фрагментов, вероятно, в результате фотохимической деструкции.

На рис. 5 представлены спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне, полученные пересчетом по формуле Кубелки – Мунка, и спектры поглощения в БИК-диапазоне, полученные пересчетом зарегистрированных спектров отражения по формуле $A = -\lg(R)$ (аналог оптической плотности).

¹Казыцина Л. Ф., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии : учеб. пособие для студентов хим. специальностей ун-тов. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. 249 с.

²Там же.

³Там же.

⁴Там же.

⁵Там же.

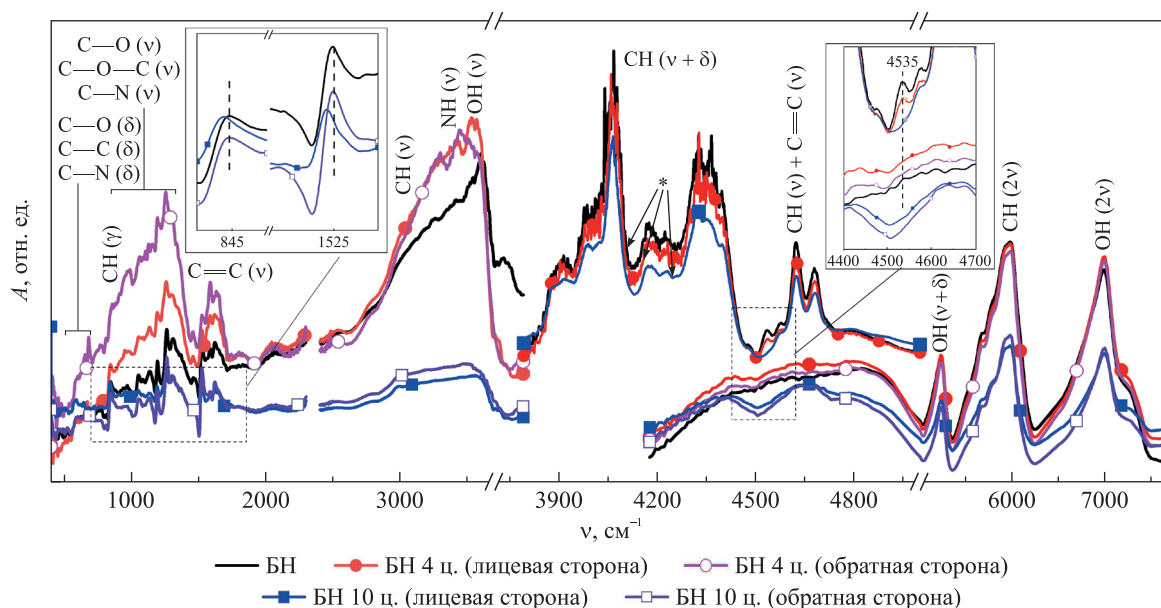


Рис. 5. Спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне и БИК-диапазоне для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Знаком * отмечены спектры, полученные пересчетом спектров пропускания

Fig. 5. Absorption spectra in the mid- and near-infrared ranges for the front (irradiated) and back side of samples of unmodified polymer without filler before and after 4 and 10 cycles of TC. Sign * indicates spectra obtained by recalculating the transmission spectra

В среднем ИК-диапазоне можно выделить три области. В области $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания эфирных связей C—O и C—O—C [10], менее активные колебания связей C—N , деформационные колебания CH_2 - и CH_3 -групп, а также внутривалентные деформационные колебания связей C—N в ароматических фрагментах [8; 11]. В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается набор полос (1520 ; 1580 ; 1620 см^{-1}), наличие которых обусловлено валентными колебаниями в ароматических кольцах (связи C=C) [8; 10]. Присутствие нескольких полос свидетельствует о том, что ароматические кольца в полимере находятся в различном окружении и (или) с разными заместителями. Вероятнее всего, наличие данных полос обусловлено сигналом от ароматических фрагментов как исходной эпоксидной смолы, так и ароматического отвердителя. В области $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ регистрируются валентные колебания связей C—H в алифатических и ароматических фрагментах, а также широкая полоса, присутствие которой вызвано гидроксильными группами (O—H) и аминогруппами (N—H) [8; 10]. В БИК-диапазоне находятся спектры поглощения, которые получены пересчетом спектров пропускания, зарегистрированных на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье, а также пересчетом спектров диффузного отражения, измеренных с использованием дифракционного спектрофотометра. Здесь проявляются комбинационные полосы связей C—O и C—N при $3900\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ [11], обертоны колебаний связей C—H при 5900 см^{-1} , комбинационная полоса при 5225 см^{-1} и обертоны колебаний связи O—H при 6980 см^{-1} [11].

В ИК-спектрах эффект ТЦ в большей степени выражается в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. После 4 циклов ТЦ возрастает интенсивность поглощения в областях $850\text{--}1300$ и $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, тогда как после 10 циклов ТЦ она становится сравнимой с интенсивностью поглощения исходного образца в области $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и резко снижается в области $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Такое поведение коррелирует с поведением полос в видимом диапазоне спектра. Возможно, активизация колебательных полос в среднем ИК-диапазоне, а также гипохромный сдвиг и гипохромный эффект в видимом диапазоне на ранних стадиях ТЦ (4 цикла) обусловлены образованием микротрещин в полимерной матрице, создающих локальные области с повышенной подвижностью молекул, где валентные и деформационные колебания более выражены, а связь между фрагментами нарушена. В области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания связей C—H , O—H и N—H в группах, сопряженных с ароматическим кольцом. Рост поглощения в данной области после 4 циклов ТЦ, вероятнее всего, обусловлен формированием добавочных связей N—H , так как интенсивность обертонов колебаний связей C—H и O—H в БИК-диапазоне после 4 циклов ТЦ, напротив, немного снижается. Этот факт дополнительно может указывать на разрыв сформированных связей сшивки C—N—C и протонирование атомов азота. Эффект возрастания поглощения в области $850\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, объясняющийся образованием микротрещин, выражен сильнее в спектрах, снятых с обратной стороны образцов, где также проявляется полоса деформационных колебаний при 680 см^{-1} . Данный эффект согласуется с упомянутым выше более выраженным гипохромным эффектом для обратной стороны образцов в диапазоне $360\text{--}530\text{ нм}$, который связывается с частичным разрушением сопряженных систем и (или)

формированием локальных дефектов в структуре. Этот факт позволяет предположить, что УФ-облучение оказывает «заживляющее» действие, частично компенсируя деструктивные процессы, возникающие при ТЦ.

Снижение поглощения в области $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ после 10 циклов ТЦ можно объяснить «заживлением» микротрещин вследствие термоиндуцированной релаксации и уплотнения структуры. «Заживление» микротрещин уменьшает степень свободы для колебаний функциональных групп, локальные напряжения и, как следствие, приводит к ослаблению интенсивности полос в указанной области. Уменьшение интенсивности полос в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ после 10 циклов ТЦ коррелирует со снижением интенсивности обертонов колебаний связей O—H и C—H , что можно объяснить отщеплением гидроксильных групп и дегидрированием связей C—H . Такие процессы сопровождаются выделением воды, водорода или низкомолекулярных фрагментов. Вероятно, это обстоятельство приводит к формированию микропузырьков на лицевой поверхности образца после 10 циклов ТЦ (см. рис. 3).

На спектрах, рассчитанных из спектров пропускания (см. вставку на рис. 5), проявляется полоса при 4532 см^{-1} , которую относят к обертонам и комбинационным колебаниям эпоксидного кольца [11]. Исчезновение в спектрах отвержденных систем данной полосы рассматривается как признак практически полной конверсии эпоксидных связей. В настоящем эксперименте подтверждениями постотверждения эпоксидной смолы в ходе ТЦ являются уменьшение интенсивности этой полосы после 4 циклов ТЦ и ее исчезновение после 10 циклов ТЦ. На спектрах поглощения образца после 10 циклов, полученных пересчетом спектров диффузного отражения, при данной частоте наблюдается провал на фоне широкой полосы поглощения. Стоит отметить, что провал в спектрах поглощения с обратной стороны образца больше. Данный факт указывает на то, что для процесса постотверждения главным фактором является длительность нагревания, а не УФ-облучение.

Для образца после 10 циклов ТЦ в спектрах, снятых с лицевой и обратной стороны, были выявлены дополнительные отличия в среднем ИК-диапазоне. УФ-воздействие на протяжении 10 циклов ТЦ приводит к сдвигу полос при 842 и 1523 см^{-1} на 5 см^{-1} в низкочастотную область (см. вставку на рис. 5). Эти полосы обычно связывают с чувствительными к положению заместителей внеплоскостными деформационными колебаниями связей C—H в ароматическом кольце [10] и валентными колебаниями C=C в ароматическом фрагменте [10]. Сдвиг полос можно объяснить изменением электронного окружения ароматических фрагментов: модификацией сопряженных систем, замещением или перераспределением заместителей. Данный факт согласуется с изменениями в спектрах поглощения в УФ-диапазоне, снятых с лицевой стороны образцов.

Спектральные проявления эффектов ТЦ и УФ-облучения для образцов ГР. На рис. 6 представлены спектры диффузного отражения и поглощения для лицевой и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Для сравнения приведены спектры для образца БН, не подвергнутого ТЦ.

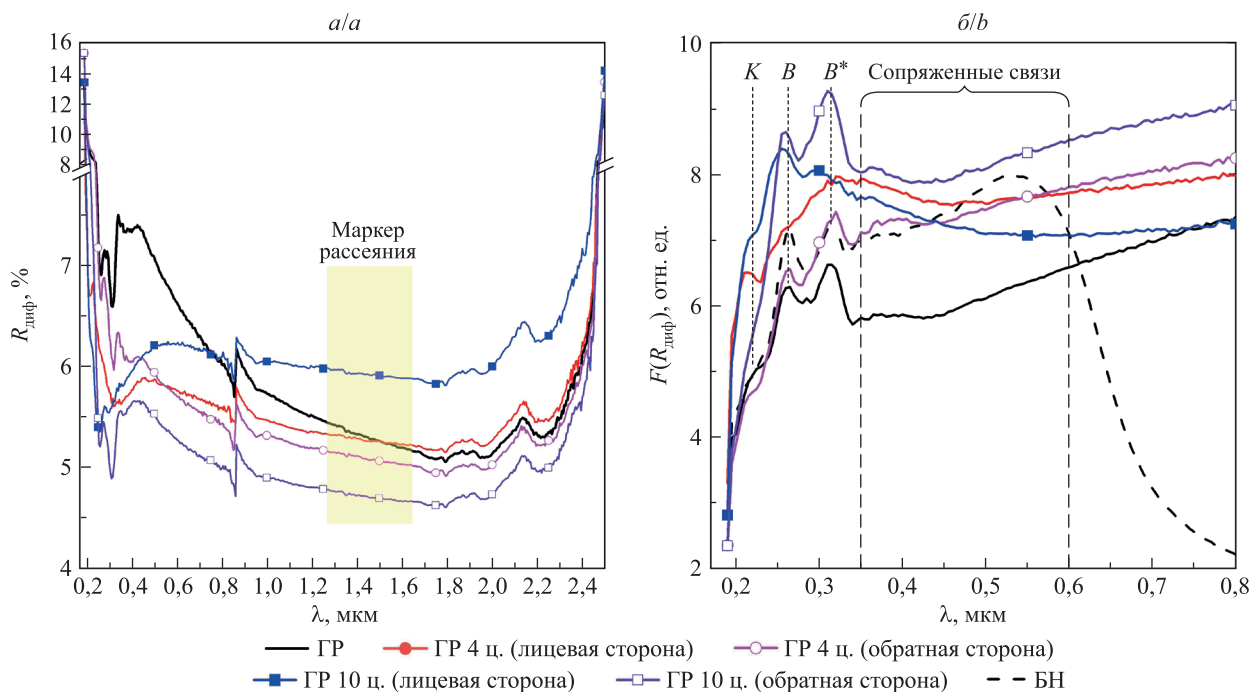


Рис. 6. Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ
Fig. 6. Diffuse reflection (a) and absorption (b) spectra for the front (irradiated) and back side of samples of polymer with filler «Graphene» before and after 4 and 10 cycles of TC

Введение наполнителя вызывает резкое снижение диффузного отражения в красной области и БИК-диапазоне. Для анализа изменения рассеяния поверхностью можно выделить область при 1,3–1,6 мкм, свободную от характерных полос поглощения. Спектр поглощения в УФ-диапазоне и видимом диапазоне для образца ГР отличается от данного спектра для образца БН лишь отсутствием длинноволновой полосы при 520–530 нм. Вместе с тем форма полос поглощения, обусловленных ароматическими фрагментами, практически не изменяется. Из этого можно сделать вывод, что графеновые частицы экранируются эпоксидной матрицей, не вступают в химическое взаимодействие и не проявляют эффективного π – π -взаимодействия с ароматическими структурами. Тем не менее их присутствие приводит к исчезновению длинных сопряженных систем эпоксидного полимера, которые поглощают излучение в области 520–530 нм.

На рис. 7 представлены спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне, полученные с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье, и в БИК-диапазоне, полученные на дифракционном спектрофотометре, для лицевой и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Спектры пропускания не регистрируются в силу непрозрачности образцов ГР.

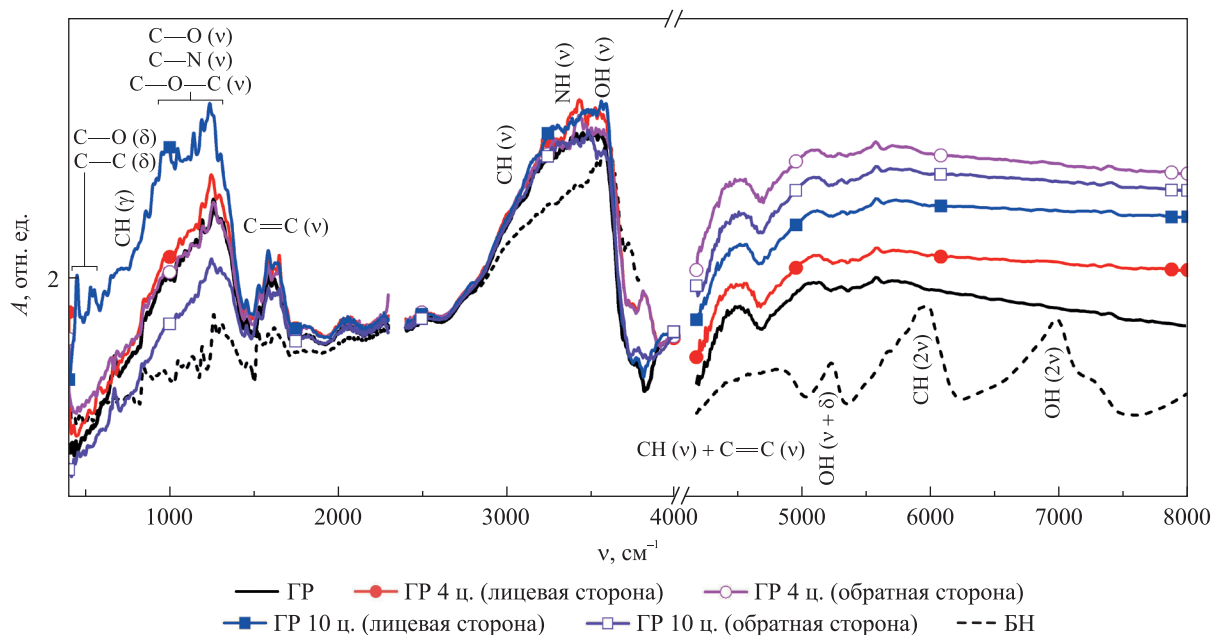


Рис. 7. Спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне и БИК-диапазоне для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ

Fig. 7. Absorption spectra in the mid- and near-infrared ranges for the front (irradiated) and back side of samples of polymer with filler «Graphene» before and after 4 and 10 cycles of TC

При введении наполнителя в полимер новые полосы в спектрах не проявляются, однако растет поглощение в области 800–1600 см^{-1} . Этот эффект может быть обусловлен частичным разрывом эпоксидных связей и активацией функциональных групп, возникающих ввиду локальных напряжений и дефектов в полимерной матрице. В БИК-диапазоне на фоне интенсивного поглощения проявляются слабые полосы, соответствующие обертонам и комбинационным колебаниям (4515; 5100; 5310; 5575; 5700; 5860 и 7400 см^{-1}). Их положение заметно отличается от положения полос, наблюдавшихся для образцов БН, что затрудняет интерпретацию. Возможно, изменения локальной среды вследствие взаимодействия с графеном приводят к изменению коэффициента ангармоничности колебательного потенциала (χ_e), что, в свою очередь, вызывает сдвиги обертонов.

Следует отметить, что для образцов ГР, как и для образцов БН, ТЦ с УФ-облучением приводит к уширению полос в УФ-диапазоне спектра. После 10 циклов ТЦ также наблюдается смещение полос при 264 и 315 нм в коротковолновую область примерно на 8 нм. Сдвиг полос в ИК-спектре при 842 и 1523 см^{-1} (длины волн, чувствительные к окружению и положению заместителей в ароматическом кольце) не наблюдается. Вероятно, гипсохромный сдвиг УФ-полос обусловлен изменением межфазных электронных взаимодействий с графеном (изменение π – π -стэкинга), а не модификацией заместителей ароматических колец.

Для образца ГР после 4 циклов ТЦ не регистрируется возрастание поглощения в областях 850–1300 и 3000–3500 см^{-1} , как это наблюдалось для образца БН, а отражение при 1,3–1,6 мкм (маркер рассеяния) незначительно снижается. Можно сделать вывод, что в этом случае наполнитель стабилизирует

структуру эпоксидного полимера и подавляет термоиндуцированные процессы, регистрируемые для «чистого» образца БН. Однако после 10 циклов ТЦ происходят резкие изменения спектрального контура, различные для спектров, которые сняты с лицевой и обратной стороны. В спектрах, снятых с обратной стороны образцов ГР и БН, наблюдаются снижение отражения в области 1,3–1,6 мкм и уменьшение поглощения в области 850–1300 см⁻¹. Как и в случае с образцом БН, это можно объяснить восстановлением структуры с рекомбинацией разорванных связей. Как видно из спектра, снятого с лицевой стороны образца ГР, ТЦ с УФ-облучением приводит к возрастанию отражения в области 1,3–1,6 мкм. В среднем ИК-диапазоне растет интенсивность полос поглощения в области 850–1300 см⁻¹ и проявляются полосы деформационных колебаний связей С—О и С—N (445–550 см⁻¹), что свидетельствует о деградиационных процессах и формировании микротрещин. Другими словами, если для образца БН УФ-излучение способствовало восстановлению и уплотнению структуры, то в случае с образцом ГР длительное УФ-воздействие стимулирует деградацию.

Таким образом, на начальных стадиях ТЦ (4 цикла) наполнитель стабилизирует структуру эпоксидного полимера за счет высокой теплопроводности, способствующей выравниванию температурных градиентов и снижению термических напряжений. При длительном воздействии ТЦ (10 циклов) активное поглощение УФ-излучения самим наполнителем ведет к локальному нагреву и ускоренной деструкции близлежащих полимерных фрагментов.

Заключение

Немодифицированный полимер и модифицированный наполнителем «Графен» полимер на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 и аминного отвердителя «Этал-45М» подвергались ТЦ при нагреве УФ-излучением в вакууме для имитации условий околоземной орбиты. Оптическая спектроскопия и ИК-спектроскопия в режиме регистрации отражения позволили проанализировать структурные изменения с лицевой (облученной) и обратной стороны образцов и тем самым выделить эффекты, получаемые от УФ-облучения на фоне термического воздействия. Из совместного анализа спектров диффузного отражения в широком спектральном диапазоне (0,2–2,5 мкм) и морфологии поверхности определены следующие маркеры деградации полимерных цепей, маркеры уплотнения и постотверждения немодифицированного полимера и маркеры модификации ароматических фрагментов.

Маркерами деградации полимерных цепей являются:

- увеличение диффузного отражения в областях 0,8–1,0 и 1,3–1,6 мкм для немодифицированного полимера и композита с наполнителем соответственно;
- гипсохромный сдвиг полос в видимом диапазоне и возрастание интенсивности колебаний связей N—N в среднем ИК-диапазоне (3300–3400 см⁻¹) при одновременном уменьшении интенсивности или отсутствии обертонов колебаний связей O—N в БИК-диапазоне (для немодифицированного полимера);
- усиление интенсивности ИК-полос поглощения в области 850–1300 см⁻¹ (связи С—О) и ниже 700 см⁻¹.

К маркерам уплотнения и постотверждения немодифицированного полимера относятся:

- уменьшение диффузного отражения в диапазоне 0,8–1,0 мкм и снижение интенсивности поглощения в области 850–1300 см⁻¹;
- уменьшение полос фундаментальных колебаний и обертонов колебаний связей O—N и С—N;
- падение интенсивности полосы при 4532 см⁻¹ (остаточные эпоксидные группы).

Маркерами модификации ароматических фрагментов выступают:

- размытие спектрального контура полосы поглощения в УФ-диапазоне (200–320 нм);
- изменение положений полос внеплоскостных колебаний связей С—N и валентных колебаний связей С=C.

На основании спектральных данных установлено, что на ранних стадиях ТЦ (4 цикла) немодифицированный полимер проявляет признаки деградации, тогда как при длительном воздействии ТЦ (10 циклов) наблюдаются восстановление и уплотнение структуры. УФ-облучение оказывает позитивное влияние, способствуя постотверждению. В графеносодержащем композите на ранних стадиях ТЦ наполнитель стабилизирует структуру и подавляет деградиационные процессы. Однако при увеличении числа циклов до 10 сочетание УФ-облучения и присутствия наполнителя инициирует деструктивные процессы на лицевой стороне образца. Можно заключить, что поведение эпоксидного полимера при совместном воздействии ТЦ и УФ-облучения определяется как длительностью воздействия, так и наличием наполнителя: в немодифицированном полимере УФ-облучение способствует стабилизации, тогда как в композите с наполнителем оно усиливает деградацию на поздних стадиях за счет поглощения УФ-излучения графеном.

Библиографические ссылки

1. Tan Q, Li F, Liu L, Liu Y, Yan X, Leng J. Study of low earth orbit ultraviolet radiation and vacuum thermal cycling environment effects on epoxy-based shape memory polymer. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2019;30(18–19):2688–2696. DOI: 10.1177/1045389X19873398.
2. Ibadi M, Purnomo H, Vicarneltor DN, Wibowo HB, Setianto MH, Whulanza Y. Investigation of thermomechanical analysis of carbon/epoxy composite for spacecraft structure material. *Sains Malaysiana*. 2024;53(3):691–704. DOI: 10.17576/jsm-2024-5303-16.
3. Margoy D, Gouzman I, Grossman E, Bolker A, Eliaz N, Verker R. Epoxy-based shape memory composite for space applications. *Acta Astronaut*. 2021;178:908–919. DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.08.026.
4. Park SY, Choi HS, Choi WJ, Kwon H. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications. *Composites. Part B, Engineering*. 2012;43(2):726–738. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.03.007.
5. Odegard GM, Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*. 2011;49(24):1695–1716. DOI: 10.1002/polb.22384.
6. Ci S, Wang B, Di C, Wang M, Zhu B, Qiao K. Effect of ultraviolet aging on properties of epoxy resin and its pultruded fiber-reinforced composite. *Polymers*. 2025;17(3):294. DOI: 10.3390/polym17030294.
7. Hu JY, Lan Y, Li B, Zhang S-S. Effect of post-curing on UV-induced degradation mechanisms for epoxy resins. SSRN [Preprint]. 2025 [cited 2025 November 30]:[30 p.]. Available from: <https://ssrn.com/abstract=5534737>.
8. Рудаков ОБ, Хорохордина ЕА, Глазков СС, Хорохордин АМ, Губин АС. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ. *Аналитика и контроль*. 2017;21(2):135–143. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.004.
9. Низина ТА, Артамонов ДА, Низин ДР, Андроничев ДО, Попова АИ. Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе. *Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова*. 2017;9:19–24. DOI: 10.12737/article_59a93b08526561.66347013.
10. Jana S, Zhong W. FTIR study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(5):3555–3563. DOI: 10.1002/app.26925.
11. Chike KE, Myrick ML, Lyon RE, Angel SM. Raman and near-infrared studies of an epoxy resin. *Applied Spectroscopy*. 1993;47(10):1631–1635. DOI: 10.1366/0003702934334714.

Получена 22.01.2026 / исправлена 26.01.2026 / принята 27.01.2026.
Received 22.01.2026 / revised 26.01.2026 / accepted 27.01.2026.