

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ АМИННЫМИ ОТВЕРДИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© Н. А. Братасюк¹, В. В. Зуев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31

E-mail: bratasyukna@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 февраля 2020 г.

После доработки 6 апреля 2020 г.

Принята к публикации 10 апреля 2020 г.

Рассмотрен синтез эпоксиуретановых взаимопроникающих полимерных сеток с предварительным получением полууретановых цепочек в эпоксидной смоле. В качестве сшивающих агентов эпоксидной смолы выбраны аминные отвердители ароматической и алифатической природы. Кинетика отверждения эпоксиуретановых систем была изучена при помощи неизотермической дифференциальной сканирующей калориметрии. При помощи методов Озавы и Киссинджера произведен расчет общей энергии активации. Применение изоконверсионного метода Старинка позволило найти зависимость значений энергии активации от степени конверсии. Дальнейший анализ кинетики реакции с помощью метода Малека показал автокаталитический характер реакции. Выбранная двухпараметрическая модель Шестака–Берггрена хорошо подходит для описания кинетики отверждения изученных эпоксиуретановых композиций.

Ключевые слова: эпоксиуретановые композиции; кинетика отверждения; энергия активации; дифференциальная сканирующая калориметрия; взаимопроникающие полимерные сетки

DOI: 10.31857/S0044461820100047

Благодаря отличным прочностным характеристикам, хорошей адгезии ко многим материалам, высоким значениям диэлектрических показателей, малой усадке и химической стойкости отвержденные эпоксидные смолы нашли широкое применение во многих важных отраслях промышленности (строительство; радиотехника; авиа-, автомобиле- и судостроение) в качестве электроизоляционных компаундов, матриц для высокоэффективных композиционных материалов, пресс-материалов, поверхностных покрытий и конструкционных клеев для металлов [1–3]. Однако немодифицированные эпоксидные композиции являются хрупкими, обладают высокой твердостью и низкой эластичностью, что ограничивает их возможные сферы применения. Улучшения упруго-прочностных и других характеристик достигают при помощи модификации эпоксидных смол и отвердителей различными низко- и высокомолекулярными соединениями [3–6], в том числе полиуретанами, которые облада-

ют отличной адгезионной прочностью к алюминию и цветным сплавам, стойкостью к истиранию, высокой эластичностью и хорошо совмещаются с эпоксидными олигомерами.

Получение эпоксиуретановых композиций возможно следующими способами:

— модификацией эпоксидной смолы полиизоцианатами [7, 8],

— модификацией эпоксидной смолы полиуретановыми форполимерами [9, 10],

— модификацией эпоксидной смолы полиуретаном в среде растворителя [11, 12].

Наибольшее распространение в промышленности получило смешение уретановых каучуков и полиуретановых форполимеров с эпоксидными смолами. Такая модификация основана на образовании попеременной шивки в результате реакции гидроксильных групп, содержащихся в эпоксидных олигомерах на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, с концевыми

изоцианатными группами введенного полиуретанового форполимера. В настоящей работе авторами рассмотрен альтернативный способ получения эпоксиуретановых композиций с образованием взаимопроникающих полимерных сеток. Существенное отличие предлагаемого способа заключается в получении длинных полиуретановых цепочек в среде смолы с частичной их «прививкой» к эпоксидному олигомеру без использования растворителя. Введение полиуретана в эпоксидное связующее должно приводить к образованию менее сшитой эпоксидной матрицы с наличием гибких цепочек между фрагментами образующейся эпоксиаминной полимерной сетки вследствие больших размеров уретановых фрагментов, создающих стерические затруднения при отверждении. Оптимизация конечных свойств композиций зависит от методов их отверждения, а исследование кинетики этих процессов и определение их основ-

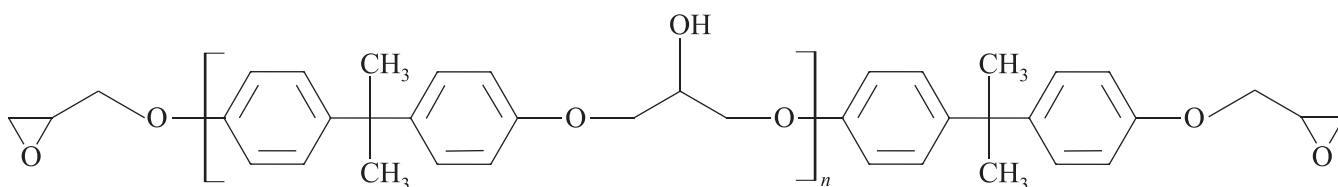
ных кинетических параметров является актуальной и важной задачей.

Цель работы — синтез и изучение кинетики формирования эпоксиуретановой композиции в присутствии аминных отвердителей различной природы и изучение физико-механических характеристик полученных композиций.

Экспериментальная часть

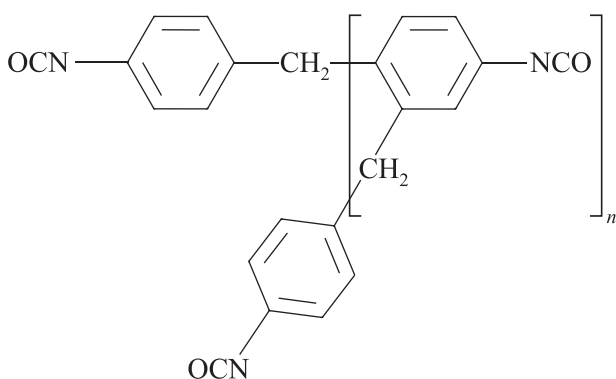
Эпоксиуретановые олигомеры и композиции получали с использованием следующих реактивов.

Эпоксидно-диановая смола ЭД-20 — продукт поликонденсации бисфенола А и эпихлоргидрина (количество эпоксидных групп — 21.6%, молекулярная масса — 350–470, динамическая вязкость при 25°C — 14.3 Па·с) производства ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»:

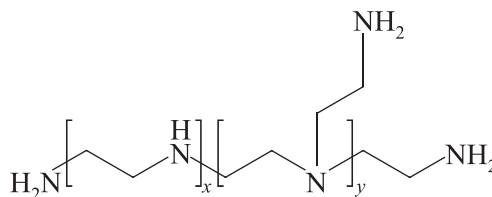


Полиэтиленгликоль ПЭГ-400 — продукт полимеризации оксида этилена с этиленгликолем (молекулярная масса — 380–440, гидроксильное число — 260–290 мг КОН/г) производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». Содержание воды — не более 0.1% (мас. доли).

Полиизоцианат (ПИЦ) — смесь изомеров метилдифенилдиизоцианата и высших гомологов (содержание изоцианатных групп — 32%, динамическая вязкость при 25°C — 200 мПа·с) производства ООО «НПК «Изомер»:



Полиэтиленполиамины (ПЭПА) — смесь этиленовых полиаминов (аминное число — 1250 мг КОН/г) производства ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»:



Аминный отвердитель Этал-45М — смесь ароматических аминов с себациновой кислотой производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Данный отвердитель позволяет отверждать эпоксидные композиции при комнатной температуре предположительно из-за наличия в своем составе себациновой кислоты в качестве катализатора.

Использованные в данной работе реактивы применяли без дополнительной очистки и обработки.

Все реакции проводили при комнатной температуре в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной механической лопастной мешалкой и термометром. На первом этапе синтеза в смолу ЭД-20 вливали предварительно отвешенную навеску ПЭГ-400, после чего смесь перемешивали в течение 30 мин со скоростью 300 об·мин⁻¹. Затем в реакционную смесь в течение 6–8 ч при постоянном перемешивании добавляли полиизоцианат (компоненты брали при соотношении ОН:NCO = 1:1.05). Единовременное введение большого количества изоцианата приводит к вспениванию

реакционной смеси (побочная реакция изоцианата с водой, содержащейся в полиэтиленгликоле), что может сказаться на качестве получаемых эпоксиуретановых композиций.

После добавления полиизоцианата смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. Перед введением отвердителя полученные эпоксиуретановые связующие прогревались при 60°C в течение 1 ч с последующим вакуумированием для удаления оставшихся воздушных включений.

Отверждение производили в специальных формах по следующему режиму: 24 ч при 25 ± 2°C и 12 ч при 80 ± 3°C. В качестве сшивающих агентов были выбраны отвердители аминного типа различной природы: Этал-45М (отвердитель на основе ароматических аминов) и ПЭПА (отвердитель на основе алифатических аминов). Отвердители вводили в состав эпоксиуретановых композиций в стехиометрическом соотношении. Состав эпоксиуретановых композиций приведен в табл. 1.

Термический анализ исследуемых образцов проводили при помощи термоанализатора DSC Q600 (TA Instruments). Термограммы получали в следующих условиях: исследуемые образцы массой 20–25 мг помещали в корундовый тигель и нагревали с различной скоростью (2, 5, 10 и 20 град·мин⁻¹) в интервале температур 35–300°C в атмосфере воздуха.

Для отвержденных композиций изучали следующие физико-механические свойства: прочность при равномерном растяжении σ_p и относительное удлинение $\epsilon_{отн}$ по ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (разрывная машина Instron 5966), прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ по ГОСТ 4651–2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжа-

тие» (разрывная машина Instron 5966), твердость H по Шору Д — по ГОСТ 24621–2015 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра» (твердомер ТН-210). Для каждого испытания изготавливали минимум по 5 образцов в соответствии с требованиями, приведенными в стандартах.

Обсуждение результатов

Синтез эпоксиуретановых композиций. При введении полиола и полиизоцианата в эпоксидную смолу происходит процесс образования полиуретана. Из-за различной реакционной способности первичных гидроксильных групп полиола и вторичных гидроксильных групп эпоксидного олигомера в первую очередь происходит образование полиуретановой полимерной сетки в эпоксидной смоле (рис. 1). Поскольку полиизоцианат брали с небольшим избытком по отношению к –ОН-группам ПЭГ-400, по мере снижения концентрации первичных гидроксильных групп оставшиеся свободные –NCO-группы реагируют со вторичными гидроксильными группами эпоксидной смолы. Данную реакцию называют реакцией «прививки». В итоге получали раствор полиуретана в эпоксидном олигомере. На приведенной схеме полимер имеет как разветвленную структуру, так и линейную. Это связано с функциональностью используемого изоцианата (средняя функциональность [13] составляет примерно 2.7), позволяющей при отверждении бифункционального полиола получать сетки различного строения. Помимо вышесказанного следует отметить значительное повышение вязкости смеси при введении полиизоцианата, что также

Таблица 1
Состав эпоксиуретановых композиций

Композиция	Соотношение ЭД-20:ПЭГ-400:полиизоцианат	Отвердитель	Количество отвердителя на 100 г ЭД-20
1.1	100:0:0	{ ПЭПА Этал-45М	13 50
1.2			
2.1	95:5:3.34	{ ПЭПА Этал-45М	12.3 47.5
2.2			
3.1	90:10:6.68	{ ПЭПА Этал-45М	11.7 45
3.2			
4.1	85:15:10.02	{ ПЭПА Этал-45М	11.1 42.5
4.2			
5.1	80:20:13.4	{ ПЭПА Этал-45М	10.4 40
5.2			

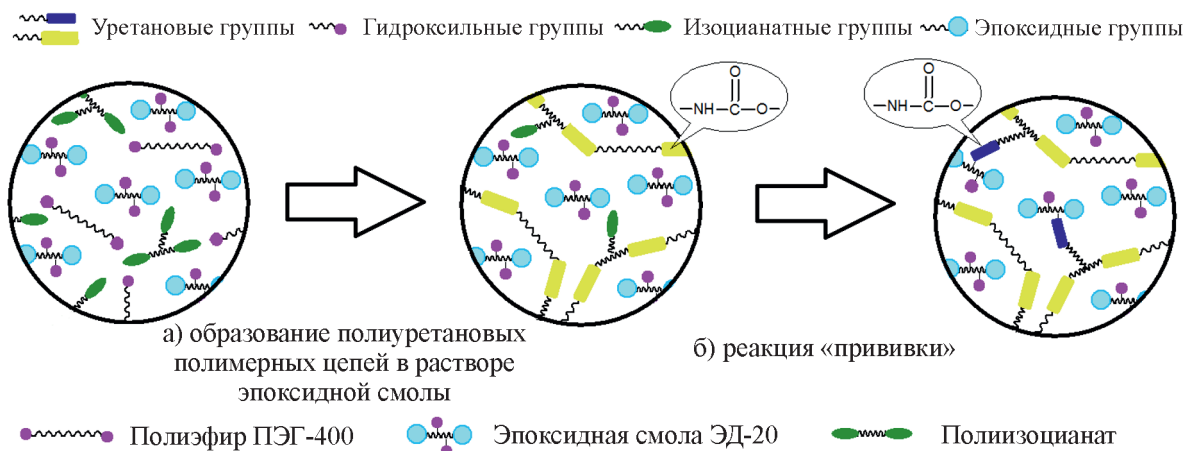
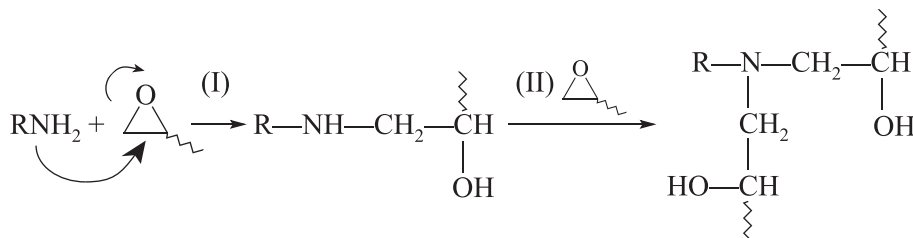


Рис. 1. Схема реакции, происходящей при получении эпоксиуретанового связующего.

объясняется высокой разветвленностью образующейся полимерной сетки и образованием водородных связей между уретановой связью и вторичными –ОН-группами.

На следующем этапе получали шитую эпоксиаминную полимерную матрицу. Отверждение эпоксидных групп аминами происходит по следующему механизму:



Первоначально две функциональные эпоксидные группы реагируют с амином, образуя линейный полимер (I). Реакция первичного амина с эпоксидной группой ведет к образованию гидроксильной группы и вторичного амина, что продолжается до тех пор, пока запас первичных аминогрупп не будет исчерпан. Реакция (II) иллюстрирует механизм образования связей между молекулярными цепочками в результате химического взаимодействия вторичного амина с эпоксидной группой, благодаря чему макромолекулы образуют трехмерную (сетчатую) структуру.

ных эпоксидных смол) позволяют улучшить упруго-прочностные свойства эпоксидных композиций,

На кинетику приведенных реакций влияет большое число факторов, начиная от активности используемых отвердителей (наличие ароматических колец и заместителей в цепи, молекулярная масса отвердителя, количество активных аминных групп и др.) до условий смешения (примеси в исходных компонентах, способные катализировать или ингибировать рассматриваемые реакции; температура окружающей среды и вводимых в смесь веществ; вязкость смеси и др.).

Предположительная структура получаемых взаимопроникающих полимерных сеток приведена на рис. 2. Условно гибкие полиуретановые участки (в сравнении с полимерными цепями отвержден-

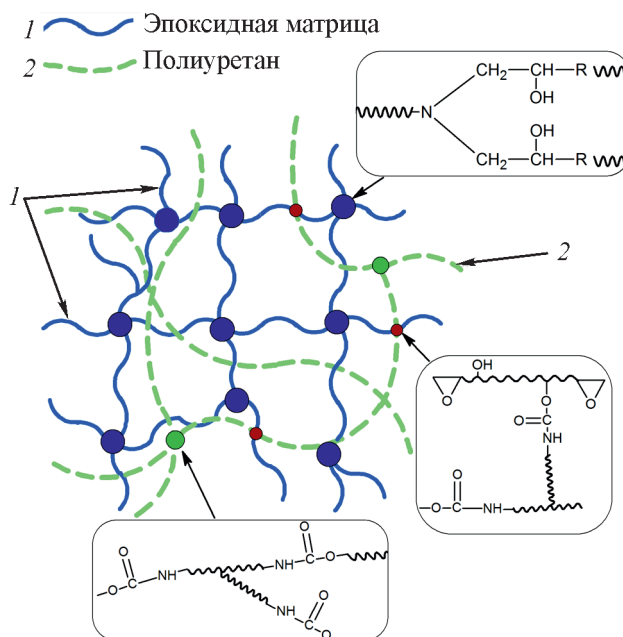


Рис. 2. Эпоксиуретановые взаимопроникающие полимерные сетки.

уменьшить возникающие при отверждении внутренние напряжения и увеличить ударную прочность с сохранением высоких значений остальных эксплуатационных характеристик. Такие изменения свойств эпоксиуретановых композиций можно объяснить появлением «крупных» полиуретановых полимерных цепей между эпоксидными олигомерными частями, не позволяющих создавать густосшитые эпоксидные сетки. Кроме того, при отверждении эпоксидного олигомера создаются стерические трудности вследствие низкой подвижности длинных полиуретановых полимерных цепей в растворе при комнатной температуре.

Исследование кинетики отверждения эпоксиуретановых композиций. В кинетических исследованиях термореактивных смол методом дифференциальной сканирующей калориметрии основные допущения заключаются в том, что регистрируемое выделение тепла пропорционально степени потребления реакционноспособных групп (или дробному превращению) и что скорость реакции пропорциональна измеренному тепловому потоку. Тепловой поток как функция температуры и времени непосредственно регистрируется термоанализатором и подвергается дальнейшей обработке для получения кинетических данных.

Степень конверсии рассчитывается по уравнению

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

где ΔH_i — теплота реакции в момент времени t (Дж·г⁻¹), $\Delta H_{\text{общ}}$ — общая теплота реакции (Дж·г⁻¹).

Скорость реакции выражается уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH(t)}{dH_{\text{общ}} dt} = k(T)f(\alpha), \quad (2)$$

где $dH(t)/dt$ — скорость теплового потока, $f(\alpha)$ — кинетическая модель, $k(T)$ — константа скорости реакции.

Константа скорости реакции $k(T)$ выражается с помощью уравнения Аррениуса:

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}, \quad (3)$$

где E_a — энергия активации реакции, A — предэкспоненциальный множитель, $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная (Дж⁻¹·моль⁻¹·К⁻¹).

Температуры экзотермических пиков $T_{\text{пик}}$, полученные при различных скоростях нагрева из термограмм, были использованы при расчете общей энергии активации с помощью методов Киссинджера [14] и Озавы [15]. Данные методы находят широкое применение при изучении кинетики реакции отвержде-

ния эпоксиаминных систем в неизотермических условиях из-за простоты расчетов.

Уравнение Киссинджера выражается следующим образом:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\text{пик}}^2} = \frac{E_a}{RT_{\text{пик}}} - \ln \frac{AR}{E_a}. \quad (4)$$

Значения кинетических параметров отверждения (энергия активация E_a и предэкспоненциальный множитель A) рассчитывали из наклона прямой на графике зависимости $\ln(\beta/T_{\text{пик}}^2)$ от $1/T_{\text{пик}}$.

Метод Озавы основан на линейной зависимости логарифма скорости нагрева и обратной величины температуры максимума экзотермического пика:

$$\ln \beta = \text{const} - 1.052 \frac{E_a}{RT_{\text{пик}}}. \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), E_a может быть получена из наклона зависимости $\ln \beta$ от $1/T_{\text{пик}}$.

Неизоконверсионные методы Киссинджера и Озавы предполагают, что конверсия на каждом экзотермическом пике термограмм является постоянной и не зависит от скорости нагрева. Однако реакция отверждения эпоксидной смолы является достаточно сложной, поэтому энергия активации изменяется по мере увеличения степени конверсии полимера, и часто общей энергии активации недостаточно для описания кинетических параметров реакции. Поэтому для более точного определения E_a при разных степенях конверсии используют изоконверсионные методы. В данной работе был использован интегральный изоконверсионный метод Старинка [16] [уравнение (6)]:

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.92}} = \text{const} - 1.0008 \frac{E_a}{RT}. \quad (6)$$

Кажущаяся E_a для определенной степени конверсии определяется из наклона графиков зависимости $\ln(\beta/T^{1.92})$ от обратной температуры $1/T$.

Чтобы получить значения основных кинетических данных (так называемый кинетический триплет), необходимо определить модель реакции. Механизм отверждения эпоксидных композиций в основном в литературе описывается двумя кинетическими моделями: модель n -ного порядка и автокаталитическая модель (модель Шестака–Берггрена).

Кинетическая модель n -ного порядка может быть описана следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)(1 - \alpha)^n, \quad (7)$$

где n — порядок реакции.

В свою очередь, автокаталитическая модель предполагает, что реакция подчиняется уравнению Шестака–Берггрена:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \alpha^m (1 - \alpha)^n, \quad (8)$$

где m — порядок автокаталитической реакции, n — порядок реакции с отвердителем.

Уравнение (8) чаще используется для описания кинетики отверждения эпоксидных систем. Параметр n отображает типичную модель реакции n -ного порядка, поскольку он показывает, что скорость реакции пропорциональна непрореагировавшему веществу $(1 - \alpha)$, в то время как параметр m отражает автокаталитический эффект (степень конверсии пропорциональна прореагировавшему веществу).

Одним из наиболее подходящих методов для определения модели реакции и ее кинетических параметров путем экспериментального расчета функций $y(\alpha)$ и $z(\alpha)$ является метод Малека [17]:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} e^x, \quad (9)$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \frac{d\alpha}{dt} \frac{\beta}{T}, \quad (10)$$

$$\pi(x) = \frac{x^2 + 18x^3 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}, \quad (11)$$

где $x = \frac{E_a}{RT}$, $\pi(x)$ — приближенное значение температурного интеграла, которое хорошо описывается рациональным выражением 4-й степени [18], предложенным Сенумом и Янгом [уравнение (11)].

Из полученных нормализованных графиков зависимости $y(\alpha)$ и $z(\alpha)$ от α находили значения α_m и α_p^∞ для каждого из графиков соответственно, α_m — степень отверждения, соответствующая максимуму функции $y(\alpha)$; α_p^∞ — степень отверждения, соответствующая максимуму $z(\alpha)$. Данные значения использовали для получения кинетических параметров реакции. Согласно методу Малека отношение порядков реакции из уравнения (8) можно представить в следующем виде:

$$p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{1 - \alpha_m}. \quad (12)$$

Используя уравнение (12), уравнение (8) можно преобразовать к виду

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} e^x \right] = \ln A + n \ln [\alpha^p (1 - \alpha)]. \quad (13)$$

Затем кинетические параметры n и $\ln A$ были найдены из графика зависимости $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ от $\ln[\alpha^p(1 - \alpha)]$.

Все термограммы реакции отверждения эпоксиуретановых композиций (рис. 3) имеют только один экзотермический пик независимо от реакционных систем и скоростей нагрева. Вероятно, это свидетельствует о том, что исследуемые реакции можно рассматривать как единый кинетический процесс. При этом скорость нагрева значительно влияет на положение экзотермического пика. Так, с увеличением скорости нагрева экзотермический пик смещается в диапазон более высоких температур и уширяется, что подтверждается увеличением температуры начала реакции $T_{н.р.}$, температуры пика $T_{пик}$, температуры окончания реакции $T_{к.р.}$ (табл. 2).

Следует отметить, что экзотермические пики на термограммах эпоксиуретановых композиций с отвердителем Этал45М имеют более пологий вид и большую ширину пика в сравнении с композициями с ПЭПА и смещены в зону больших температур. Это связано с реакционной способностью отвердителей, которая выше у ПЭПА по целому ряду причин — это алифатический полиамин и разветвленный полимер [19], для которого была показана высокая эффективность в качестве отвердителя для эпоксидных смол. Сравнительно низкая реакционная способность Этал-45М связана с меньшей нуклеофильностью ароматических аминов.

На основании полученных зависимостей скорости реакции от степени конверсии (рис. 4) можно сделать ряд заключений: скорость нагрева не изменяет механизм реакции отверждения; реакция отверждения носит автокаталитический характер, и кинетические данные должны обрабатываться в соответствии с этим результатом; процесс отверждения может быть разбит на три стадии. Это особенно наглядно видно для менее активного отвердителя Этал-45М, в то время как для ПЭПА стадии размыты.

На первом этапе смола переходит в состояние геля, скорость отверждения на этом этапе очень низкая. После стадии гелеобразования скорость отверждения начинает быстро увеличиваться и достигает максимума. Композиция постепенно переходит в стеклообразное состояние. С увеличением степени сшивки скорость отверждения уменьшается. После того как конверсия достигала 0.9, скорость отверждения заметно понижается вследствие снижения тепловой подвижности функциональных групп и появляющихся стерических затруднений.

Энергия активации E_a для процессов отверждения была определена неизоконверсионными методами

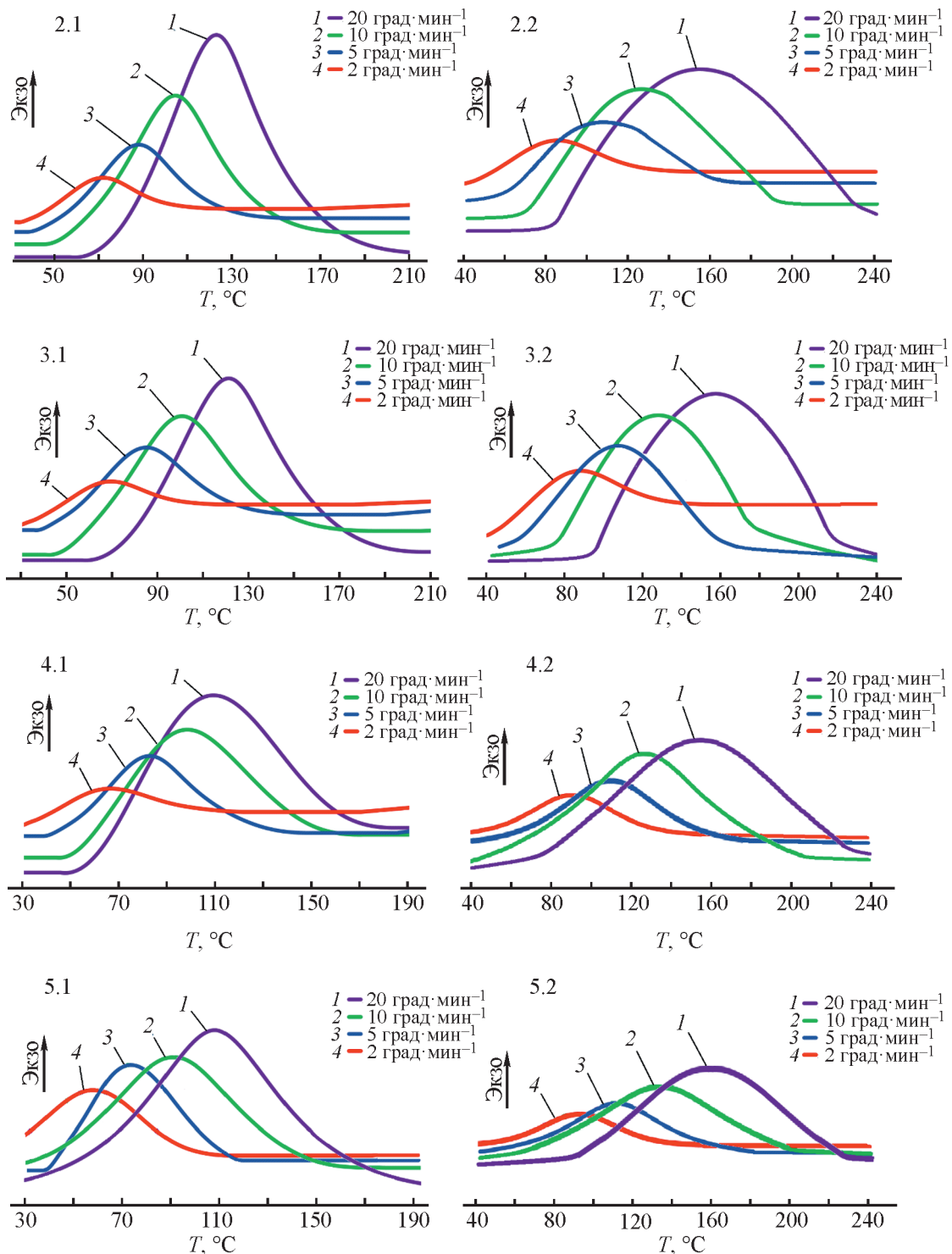


Рис. 3. Термограммы реакции отверждения эпоксиуретановых композиций при различных скоростях нагрева образцов отвержденных ПЭПА (композиции 2.1, 3.1, 4.1, 5.1) и Этал-45М (композиции 2.2, 3.2, 4.2, 5.2).

Озавы и Киссинджера (табл. 3). Значения E_a были рассчитаны из наклона графиков зависимости $\ln\beta$ и $\ln(\beta/T_{\text{пик}}^2)$ от обратной температуры $1/T$, как показано на рис. 5. Энергии активации, полученные методом Озавы, больше на 3–6 кДж·моль⁻¹, чем рас-

считано методом Киссинджера. Данное различие можно объяснить использованием различных способов аппроксимирования, что приводит к незначительному расхождению конечных значений энергии активации [20]. С увеличением количества синтези-

Таблица 2
Основные параметры отверждения эпоксиуретановых композиций

Композиция	Скорость нагрева β , град·мин ⁻¹	Температура начала реакции $T_{н.р.}$, К	Температура пика $T_{пик}$, К	Температура конца реакции $T_{к.р.}$, К
2.1	2	307.7	343.1	382.7
	5	318.1	360.7	413.9
	10	328.8	377.8	426.2
	20	341.3	399.1	460.4
3.1	2	307.8	344.5	385.6
	5	319.7	362.4	418.6
	10	329.8	378.1	437.2
	20	349.0	400.7	467.7
4.1	2	308.5	336.1	398.3
	5	321.0	359.3	421.8
	10	327.9	372.2	443.8
	20	336.2	388.7	457.3
5.1	2	303.0	332.6	384.9
	5	316.4	355.6	403.3
	10	327.3	367.0	437.3
	20	341.8	378.8	471.8
2.2	2	318.4	356.6	391.5
	5	333.1	376.8	427.7
	10	341.4	391.4	448.1
	20	355.2	411.7	477.4
3.2	2	320.1	362.6	394.2
	5	326.6	385.1	445.6
	10	345.4	398.6	467.7
	20	364.0	417.3	498.2
4.2	2	322.9	368.1	398.4
	5	324.1	383.8	468.2
	10	349.2	397.9	480.5
	20	367.0	422.9	507.1
5.2	2	321.1	372.4	401.0
	5	327.4	386.5	449.1
	10	345.6	402.9	485.6
	20	364.8	426.8	512.8

рованного в среде эпоксидной смолы полиуретана происходит уменьшение доли эпоксидных групп в системе, что приводит к изменению энергии активации и скорости реакции отверждения исследуемых композиций.

Энергии активации для определенной степени конверсии рассчитывали методом Старинка [уравнение (6)] из наклона графиков зависимости $\ln(\beta/T^{1.92})$ от обратной температуры $1/T$, после чего был построен график зависимости энергии активации от конверсии (рис. 6).

Как отмечено выше, процесс отверждения можно разбить на три стадии, и энергии активации изменяются в соответствии с химизмом предложенного процесса. Для композиций с Этал-45М энергии активации изменяются более интенсивно в выбранном интервале степеней конверсии — от 63–67 до 40–45 кДж·моль⁻¹, в то время как для композиций с отвердителем ПЭПА на основе алифатических аминов E_a для всех соотношений снижается на 3–5 кДж·моль⁻¹. Значение E_a с Этал-45М составляет в среднем 50–60 кДж·моль⁻¹, что близко к полученным

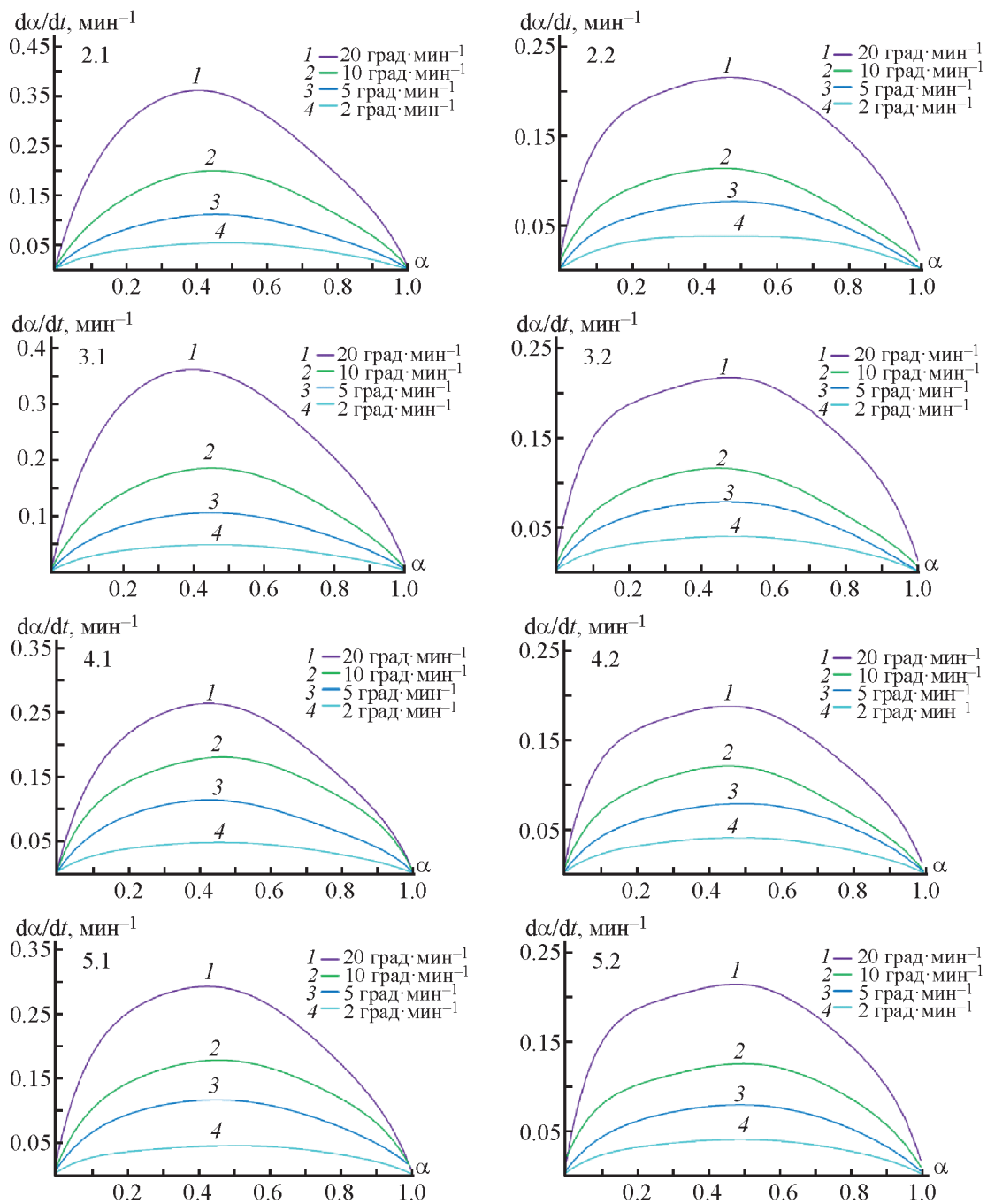


Рис. 4. Зависимости скорости отверждения от степени конверсии при различных скоростях нагрева.

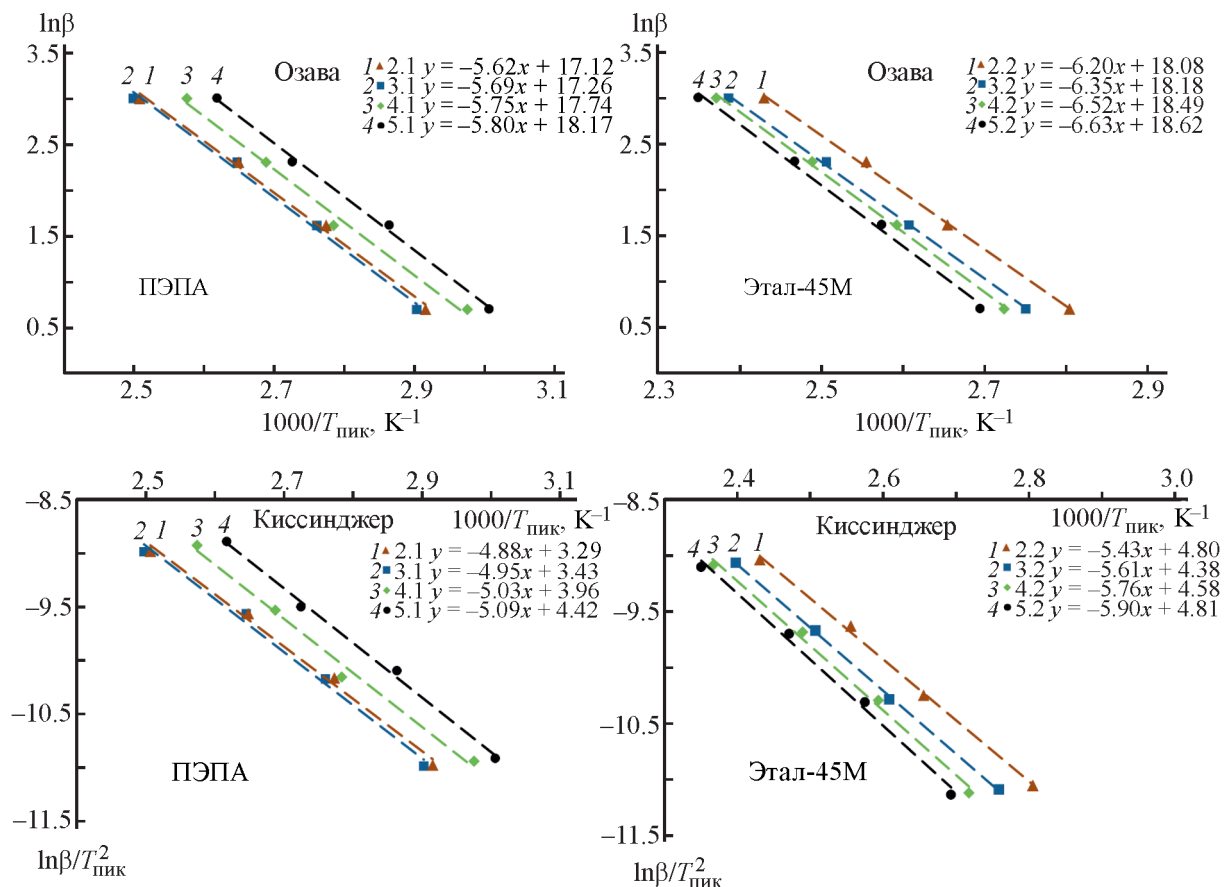
ранее результатам для эпоксидных смол, отверждаемых ароматическими аминами [21–23].

Для расчета основных кинетических параметров использовали значения E_a , определенные методом Старинка, который считается более точным в сравнении с рассмотренными неизоконверсионными методами [20, 24].

Согласно методу Малека для автокаталитических реакций должны соблюдаться следующие условия: $\alpha_p^\infty \neq 0.632$ и $0 < \alpha_m < \alpha_p^\infty$. Значение максимума функ-

ции $z(\alpha)$, равное 0.632, соответствует модели ЖМА (Johnson–Mehl–Avrami) [17]. Поэтому можно утверждать, что рассматриваемые процессы отверждения эпоксиуретановых связующих в неизотермических условиях могут быть хорошо описаны выбранной двухпараметрической автокаталитической моделью Шестака–Берггрена [25].

Стоит обратить внимание, что согласно ряду исследований [26–28] α_m может отражать автокаталитическую тенденцию реакции: т. е. чем меньше

Рис. 5. Графики для определения E_a методами Озава и Киссинджера для композиций 2.1–5.1 и 2.2–5.2.

значение α_m , тем меньше реакция склонна к автокаталитической.

В соответствии с уравнением (13) были построены зависимости $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ от $\ln[\alpha^n(1-\alpha)]$ при различных скоростях нагрева для $\alpha \in [0.1; 0.9]$ и определены значения кинетических параметров n , A , m , рассчитанных по кинетической модели Шестака–Берггрена (табл. 4). Следует отметить, что «хвосты» пиков неізотермических прогонов дифференциаль-

ной сканирующей калориметрии приводят к значительным погрешностям при расчете кинетических параметров [29–31], поэтому крайние диапазоны конверсии следует исключить.

Подстановка средних значений A , m , n с ранее полученными E_a в уравнение (4) позволяет получить уравнения скорости реакции в неізотермическом режиме для исследуемых эпоксиуретановых связующих:

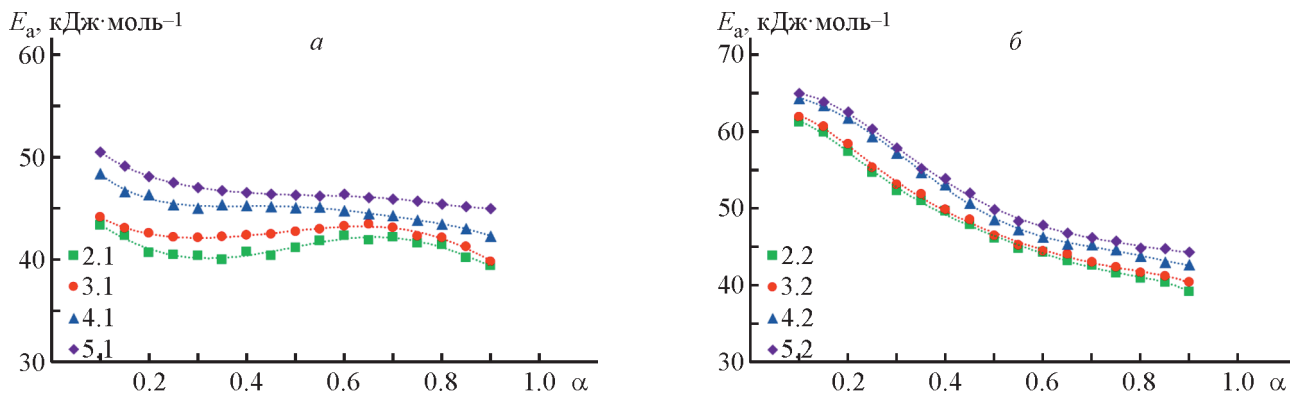


Рис. 6. Зависимости энергии активации от степени конверсии для эпоксиуретановых композиций с отвердителями ПЭПА (а) и Этал-45М (б), рассчитанные методом Старинка.

$$\text{Композиция 2.1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0.41 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-41261}{RT}\right)} \alpha^{0.274} (1 - \alpha)^{1.214}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (14)$$

$$\text{Композиция 3.1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0.74 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-42533}{RT}\right)} \alpha^{0.283} (1 - \alpha)^{1.329}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (15)$$

$$\text{Композиция 4.1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 1.89 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-45313}{RT}\right)} \alpha^{0.228} (1 - \alpha)^{1.239}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (16)$$

$$\text{Композиция 5.1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 4.84 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-46729}{RT}\right)} \alpha^{0.262} (1 - \alpha)^{1.287}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (17)$$

$$\text{Композиция 2.2} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 6.86 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-51360}{RT}\right)} \alpha^{0.203} (1 - \alpha)^{1.703}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (18)$$

$$\text{Композиция 3.2} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 8.51 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-52547}{RT}\right)} \alpha^{0.207} (1 - \alpha)^{1.709}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (19)$$

$$\text{Композиция 4.2} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 17.96 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-54165}{RT}\right)} \alpha^{0.301} (1 - \alpha)^{1.867}, \alpha \in [0.1; 0.9]; \quad (20)$$

$$\text{Композиция 5.2} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 45.20 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-55762}{RT}\right)} \alpha^{0.314} (1 - \alpha)^{1.981}, \alpha \in [0.1; 0.9]. \quad (21)$$

Правильность выбора кинетической модели была подтверждена путем построения зависимости $d\alpha/dt$ от температуры при различной скорости нагрева для экспериментальных и расчетных кривых. Пример графиков для композиции 2.1 приведен на рис. 7, из которого видно, что вычисленные данные хорошо согласуются с экспериментальными. Таким образом, можно утверждать, что выбранная автокаталитическая модель подходит для описания процесса отверждения, изученного в данной работе.

Физико-механические свойства. Были определены физико-механические характеристики эпоксиуретановых композиций (табл. 5). Конверсия эпоксидных

групп во всех композициях достигает максимально возможной при отверждении по ранее указанному температурному режиму, что позволяет производить сравнение эксплуатационных свойств исследуемых композиций.

Эпоксиуретановые композиции уступают по механической прочности составам без полиуретана, однако отличаются увеличенной эластичностью, а значит, и ударопрочностью, что и является целью создания подобных композиций. Обращает на себя внимание превосходство по механическим свойствам композиций, отвержденных Этал-45М, над композициями, отвержденными ПЭПА. Вероятно, это напрямую связано с кинетикой отверждения. Менее активный отвердитель позволяет четко разделить стадии формирования надмолекулярной сетчатой структуры,

Таблица 3

Значения энергии активации E_a , рассчитанные методом Киссинджера и Озавы

Композиция	Энергия активации E_a , кДж·моль ⁻¹	
	метод Киссинджера	метод Озавы
2.1	40.6	44.4
3.1	41.1	45.0
4.1	41.8	45.4
5.1	42.3	45.9
2.2	45.2	48.8
3.2	46.4	50.2
4.2	47.7	51.6
5.2	48.6	52.5

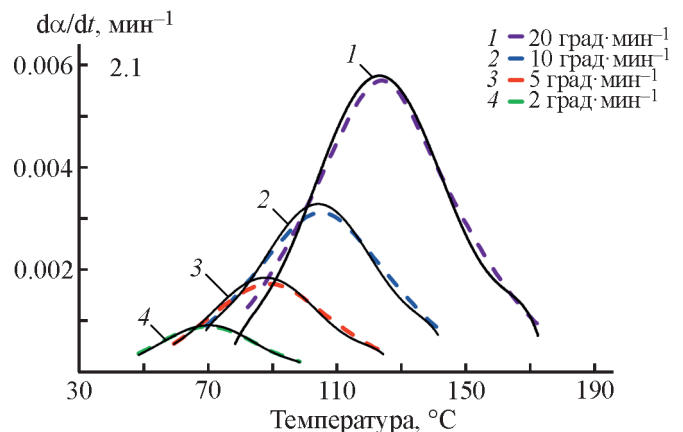


Рис. 7. Сравнение экспериментальной скорости отверждения и рассчитанной по модели Шестака-Бергена для композиции 2.1.

Таблица 4
Средние значения кинетических параметров для модели Шестака–Берггрена

Композиция	Логарифм предэкспоненциального множителя $\ln A$ [с^{-1}]	Максимум функции $y(\alpha)$ α_m	Максимум функции $z(\alpha)$ α_p^∞	m	n
2.1	8.32	0.18	0.48	0.27	1.21
3.1	8.91	0.18	0.49	0.28	1.33
4.1	9.9	0.16	0.51	0.23	1.24
5.1	10.77	0.17	0.50	0.26	1.29
2.2	11.12	0.11	0.53	0.20	1.69
3.2	11.31	0.11	0.53	0.21	1.71
4.2	12.02	0.14	0.54	0.30	1.87
5.2	12.96	0.14	0.54	0.34	1.98

Таблица 5
Физико-механические свойства композиций

Параметр	Композиция									
	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	1.2	2.2	3.2	4.2	5.2
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	50.7 ± 1.52	45.6 ± 1.24	38.8 ± 1.39	35.5 ± 0.92	31.7 ± 0.86	62.9 ± 1.12	57.4 ± 1.34	49.9 ± 1.61	45.5 ± 0.79	40.2 ± 0.94
Относительное удлинение ϵ , %	0.91 ± 0.06	1.08 ± 0.08	1.23 ± 0.08	1.44 ± 0.07	1.89 ± 0.12	1.42 ± 0.09	1.63 ± 0.10	2.18 ± 0.08	2.53 ± 0.12	3.70 ± 0.15
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	108.2 ± 2.4	104.7 ± 3.1	98.4 ± 2.1	95.2 ± 2.6	91.1 ± 2.8	112.1 ± 2.9	110.2 ± 2.1	107.5 ± 1.8	104.3 ± 1.9	100.1 ± 1.7
Твердость по Шору Д, усл. ед.	83.2 ± 0.7	80.6 ± 1.0	78.2 ± 0.9	77.4 ± 0.7	75.9 ± 1.1	81.4 ± 0.7	79.8 ± 0.9	76.3 ± 0.8	74.3 ± 0.5	71.2 ± 0.7

что делает ее более совершенной и, следовательно, обеспечивает лучшие механические свойства итоговых материалов.

Выводы

Процесс отверждения эпоксиуретановых композиций, особенностью синтеза которых является получение полиуретана в среде эпоксидной смолы без использования растворителей, идет медленнее с отвердителем Этал-45М, чем с ПЭПА. Это связано с меньшей реакционной способностью ароматических аминов в составе отвердителя Этал-45М. Увеличение количества полиуретана в системе приводит к повышению значений энергии активации и снижению скорости реакции отверждения исследуемых композиций.

Процесс отверждения эпоксиуретановых композиций носит автокаталитический характер и хорошо описывается с помощью двухпараметрической кинетической модели Шестака–Берггрена. Сравнение зависимостей скорости реакции от температуры для экспериментальных и расчетных данных подтвердило правильность выбора модели.

Введение полиуретана позволяет повысить эластичность и ударную прочность эпоксидных композиций, а также снизить их жесткость без значительного ухудшения физико-механических характеристик.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Братасюк Никита Андреевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0349-964X>

Зуев Вячеслав Викторович, д.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5366-6143>

Список литературы

- [1] Jin F. L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 29. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>
- [2] Mohan P. A Critical review: The modification, properties, and applications of epoxy resins // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2013. V. 52. N 2. P. 107–125. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.727057>
- [3] Pascault J. P., Williams R. J. J. Epoxy polymers: New materials and innovations. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. P. 213–234. <https://doi.org/10.1002/9783527628704>
- [4] Ramos V. D., Da Costa H. M., Soares V. L. P., Nascimento R. S. V. Modification of epoxy resin: A comparison of different types of elastomer // *Polym. Test.* 2005. V. 24. N 3. P. 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.09.010>
- [5] Готлиб Е. М., Нгуен А., Соколова А. Г. Модификация эпоксидных полимеров циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел // *Вестн. МГСУ.* 2018. Т. 13. № 12. С. 1491–1498. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.12.1491-1498>
- [6] Paluvai N. R., Mohanty S., Nayak S. K. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: A review // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2014. V. 53. N 16. P. 1723–1758. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919658>
- [7] Бабин А. Н., Гусева М. А., Гребенева Т. А., Ткачук А. И. Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом // *Тр. ВИАМ.* 2016. № 1. С. 90–98.
- [8] Сычева М. В., Гарипов Р. М., Дебердеев Р. Я. Модификация эпоксидных материалов изоцианатами // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2009. № 6. С. 193–198.
- [9] Park S.-J., Jin J.-S. Energetic studies on epoxy-polyurethane interpenetrating polymer networks // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 82. P. 775–780. <https://doi.org/10.1002/app.1903>
- [10] Zhang X., Qiao L., Lu X., Jiang L., Cao T. Preparation and properties of toluene-diisocyanate-trimer-modified epoxy resin // *Polymers.* 2019. V. 11. N 3. P. 416–428. <https://doi.org/10.3390/polym11030416>
- [11] Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., Siwek E. Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 119. P. 2925–2932. <https://doi.org/10.1002/app.32974>
- [12] Li Y., Mao S. Study on the properties and application of epoxy resin/polyurethane semiinterpenetrating polymer networks // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. P. 2059–2063. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960919\)61:12<2059::AID-APP2>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960919)61:12<2059::AID-APP2>3.0.CO;2-9)
- [13] Allport D. C., Gilbert D. S., Outterside S. M. MDI and TDI: Safety, health & environment. A source book and practical guide. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. P. 277–291.
- [14] Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. N 11. P. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- [15] Ozawa T. A New method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. V. 38. P. 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- [16] Starink M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison

- of the accuracy of isoconversion methods // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 404. P. 163–176. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)
- [17] *Málek J.* Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 335. P. 239–253. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00449-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00449-4)
- [18] *Senum G. I., Yang R. T.* Rational approximations of the integral of the Arrhenius function // *J. Therm. Anal.* 1977. V. 11. P. 445–447. <https://doi.org/10.1007/BF01903696>
- [19] *Gogoi S., Barua S., Karak N.* Cross-linking kinetics of hyperbranched epoxy cured hyperbranched polyurethane and optimization of reaction conversion by central composite design // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 127. P. 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.053>
- [20] *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [21] *Yu X., Chen S., Xu Y.* Curing kinetics and properties of epoxy resin with 1,4-bis (2,4-diaminophenoxy)benzene // *J. Wuhan Univ. Technol.* 2018. V. 33. P. 1256–1262. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1960-3>
- [22] *Karkanias P. I., Partridge I. K.* Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 1419–1431. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000815\)77:7<1419::AID-APP3>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000815)77:7<1419::AID-APP3>3.0.CO;2-N)
- [23] *Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S., Mititelu A., Sladic C., Vincent L.* A Study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 1815–1821. <https://doi.org/10.1002/macp.200350051>
- [24] *Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J. J.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 590. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
- [25] *Simon P.* Fourty years of the Sesták–Berggren equation // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 156–157. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.030>
- [26] *Wan J., Bu Z.-Y., Xu C.-J., Fan H., Li B.-G.* Model-fitting and model-free nonisothermal curing kinetics of epoxy resin with a low-volatile five-armed starlike aliphatic polyamine // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 525. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.07.018>
- [27] *Wan J., Bu Z.-Y., Xu C.-J., Li B.-G., Fan H.* Preparation, curing kinetics, and properties of a novel low-volatile starlike aliphatic-polyamine curing agent for epoxy resins // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. P. 357–367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.004>
- [28] *Wan J., Bu Z.-Y., Xu C.-J., Li B.-G., Fan H.* Learning about novel amine-adduct curing agents for epoxy resins: Butyl-glycidylether-modified poly(propyleneimine) dendrimers // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 519. P. 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.038>
- [29] *Wan J., Li B.-G., Fan H., Bu Z.-Y., Xu C.-J.* Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 511. P. 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.024>
- [30] *Rosu D., Cascaval C. N., Mustata F., Ciobanu C.* Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 383. P. 119–127. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00672-4)
- [31] *Zhao K., Wang J., Song X., Liang C., Xu S.* Curing kinetics of nanostructured epoxy blends toughened with epoxidized carboxyl-terminated liquid rubber // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 605. P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.007>