

## РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУИЛЕНДИАМИНОВ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ АМИННОГО И АНГИДРИДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

© М. С. Федосеев<sup>1</sup>, В. Е. Антипин<sup>1</sup>, П. А. Ситников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,

614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

<sup>2</sup> Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,

167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

E-mail: msfedoseev@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 31 августа 2020 г.

*Проведена оптимизация молекулярной структуры замещенных 3,5-толуилендиаминов методом *ab initio*, что позволило на основании полученных данных о длине связей и валентных углах провести расчет объема валентных колебаний и стерического фактора этильного и метилтиольного заместителей. Установлена линейная зависимость суммарного стерического фактора заместителей в молекулах замещенных 3,5-толуилендиаминов от энергии активации реакции их полиприсоединения с новолачной эпоксидной смолой. Для 4-фенилазофенола, 4-метоксиазобензола, 4-фенилазо-N,N'-диметиланилина, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, фенилазо-4-нафтиламина, исследованных в качестве катализаторов реакции полиприсоединения изометилтетрагидрофталевого ангидрида к эпоксидной смоле, наблюдается зависимость энергии активации от величины электронной плотности на атоме азота азогруппы. Полученные линейные зависимости свидетельствуют об установленной латентности эпоксидных связующих, зависящей в основном от отвердителей и катализаторов. С использованием расчетно-экспериментального метода оценки реакционной способности отвердителей и катализаторов получены термостойкие полимеры и композиты с хорошими физико-механическими и термомеханическими характеристиками, удовлетворяющие современным требованиям к изделиям, работающим в широком диапазоне температур.*

Ключевые слова: эпоксидное связующее; катализатор отверждения; электронная структура; стерический фактор; полимерный композит

DOI: 10.31857/S0044461821010126

Полимерные материалы на основе эпоксидных связующих аминного и ангидридного отверждения находят широкое применение в строительной индустрии, машиностроении, авиационной, ракетно-космической, атомной промышленности, в энергетике [1].

В технологической практике изготовления крупногабаритных изделий из полимерных связующих целесообразно применение латентных связующих с повышенной жизнеспособностью при температурных

режимах формования композита и быстро отверждающихся при повышенной температуре.

В качестве латентных отвердителей эпоксидных диановых смол типа ЭД-20 известны основания Шиффа, дициандиамида, комплексы фторида бора с аминами, комплексы кислот Льюиса с трис(галоген)-алкилфосфатами, азосоединения [2–6]. В качестве латентных катализаторов при ангидридном отверждении эпоксидных смол известны соли 1-бу-

тил-3-метилимидазолия, четвертичные фосфониевые соли (*n*-бутилтрифенилфосфоний бромид) [7].

Следует полагать, что имеют место два основных механизма действия латентных отвердителей и катализаторов. Первый основан на разложении отвердителя или катализатора при повышенных температурах (160–220°C) на соединения, которые являются потенциальными отвердителями или катализаторами отверждения связующих. Второй механизм действия зависит от химического строения вещества, структура которого влияет на его реакционную способность при различных температурах. Если при низких температурах (20–100°C) заметной реакции отверждения в присутствии отвердителя или катализатора не происходит (вязкость не изменяется), а при повышенных (100–200°C) идет процесс отверждения связующего, то можно утверждать, что отвердитель или катализатор являются латентными. Это позволяет создавать композиции с неограниченным сроком хранения при низких температурах хранения. Полученные при латентном отверждении полимеры и композиционные материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 обладают достаточно хорошими технологическими и механическими свойствами, но недостаточной теплостойкостью, что ограничивает их применение в технологии изготовления теплостойких композиционных полимерных материалов, предназначенных для эксплуатации в изделиях при высоких температурах.

Цель работы — выбор эффективных органических соединений в качестве отвердителей и катализаторов аминного и ангидридного отверждения эпоксидных связующих, предназначенных для получения теплостойких полимеров и композитов. Предполагается, что реакционная способность и латентность отвердителей и катализаторов зависит от их химической структуры.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись связующие на основе трехфункциональной новолачной эпоксидной смолы УП-643, аминных отвердителей 3,5-диэтил-2,4- и 2,6-толуилендиамина (Е-100), 3,5-диметилтио-2,4- и 2,6-толуилендиамина (Е-300) и *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), ангидридного отвердителя изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА). В качестве катализаторов ангидридного отверждения изучены азосоединения различного строения, четвертичные аммониевые соли — тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетраэтиламмоний иодид (ТЭАИ). Компоненты связующего брали в стехиометриче-

ском соотношении. Специальными опытами при изучении кинетики отверждения было определено оптимальное содержание катализаторов — 0.5 мас%. Характеристики объектов исследования представлены в табл. 1.

Кинетику отверждения связующих изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822e (Mettler Toledo) в динамическом режиме при скорости нагрева 5, 10 и 15 град·мин<sup>-1</sup> в интервале температур 25–300°C. На термограммах фиксировалась температура начала процесса ( $T_{НАЧ}$ ), температура максимума тепловыделения ( $T_{ПИК}$ ), мощность тепловыделения от времени  $Q$ . Для вычисления энергии активации применяли метод кратных скоростей нагрева по Киссинджеру, позволяющий определять энергию активации реакции отверждения независимо от ее порядка. Разложение четвертичных аммониевых солей изучали методом синхронного термического анализа на приборе STA PT 1600.

Физико-механические характеристики отвержденных полимеров при растяжении — условную прочность  $\sigma$  (максимальное напряжение, отнесенное к площади начального сечения образца) и относительную критическую деформацию  $\varepsilon$  — определяли на образцах в виде лопаток при заданной температуре и скорости растяжения образцов 100 мм·мин<sup>-1</sup> на разрывной машине Instron 3565 по ГОСТ 11262–80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Характеристики при сжатии определяли на образцах в виде цилиндров при заданной температуре на универсальной электромеханической машине FS100CT (Testometric Company LTD) с климатической камерой Т48150Е по ГОСТ 4651–82 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие» при скорости испытаний 1 мм·мин<sup>-1</sup>.

Термомеханические свойства полимеров — динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь — определяли на установке Netzsch DMA 242С. Испытание проводили при частоте 0.5 Гц в интервале температур 100–250°C со скоростью нагрева 2 град·мин<sup>-1</sup>. Образцы представляли собой балки размерами  $\sim(40 \times 6 \times 4)$  мм. Размеры каждого образца определяли с точностью до 0.05 мм. Режим нагружения — трехточечный изгиб. Перемещение заданной величины прикладывали к среднему сечению балки. Амплитуда изгиба балки составляла 5060 мкм. Такой режим внешнего воздействия реализовывал в поверхностных слоях балки скорость деформации  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  с.

Реологические свойства эпоксидных связующих и их жизнеспособность (индукционный эффект)

**Таблица 1**  
Объекты исследования

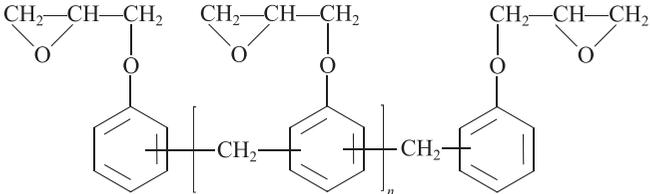
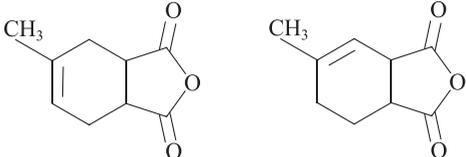
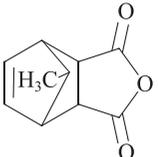
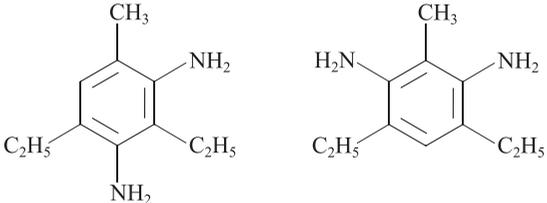
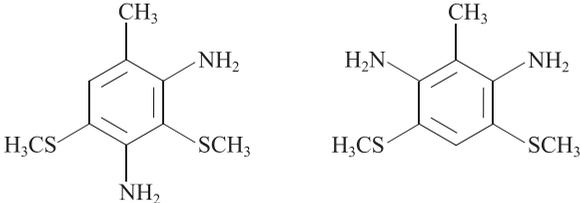
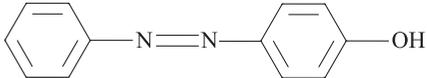
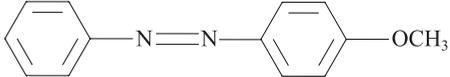
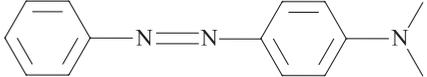
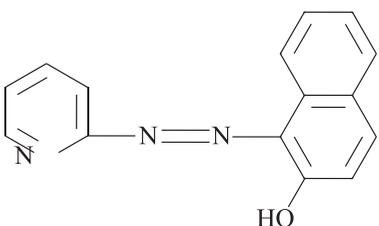
Реактив	Формула	Обозначение, производитель
Полиглицидиловый эфир новолачной эпоксидной смолы (содержание эпоксидных групп 24.7%)	 <p><math>n = 0.7</math></p>	УП-643, ХИМЕКС Лимитед, г. Санкт-Петербург, Россия
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (98.9%)		ИМТГФА, ООО «Стерлитамакский нефтехимический завод», Россия
Метил-5-норборнен-2,3-дикарбоновый ангидрид (99.5%)		Метилэндиковый ангидрид МЭА, ХИМЕКС Лимитед, г. Санкт-Петербург, Россия
3,5-Диэтил-2,4- и 2,6-толуиленадиамин (98%)		E-100, Sigma-Aldrich, США
3,5-Диметилтио-2,4- и 2,6-толуиленадиамин (98%)		E-300, Sigma-Aldrich, США
4-Фенилазофенол (97%)		ФАФ, Acros Organics, США
4-Метоксиазобензол (99%)		МАБ, Sigma-Aldrich, США
4-Фенилазо-N,N-диметиланилин (97%)		Диметилловый желтый ДМЖ, Acros Organics, США
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (98%)		ПАН-1, Acros Organics, США

Таблица 1 (продолжение)

Реактив	Формула	Обозначение, производитель
Фенилазо-4-нафтиламин (98%)		Нафтиловый красный НК, Acros Organics, США
Тетрабутиламмоний хлорид (95%)		ТБАХ, Alfa Aesar, Великобритания
Тетрабутиламмоний бромид (98%)		ТБАБ, Alfa Aesar, Великобритания
Тетраэтиламмоний иодид (98.5%)		ТЭАИ, Alfa Aesar, Великобритания

оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре Rheotest-2 с узлом конус–плита при постоянной скорости сдвига  $180 \text{ с}^{-1}$  при температуре  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, реакционная способность аминных отвердителей Е-100 и Е-300 несколько различается и значительно выше активности ангидридных отвердителей изометилтетрагидрофталевого ангидрида и метилэндикового ангидрида (рис. 1, табл. 2). Энергия активации процесса отверждения

смолы отвердителями диаминами в зависимости от природы их заместителей колеблется от 64 до  $115 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а изометилтетрагидрофталевого ангидрида под действием азосоединений — в пределах  $119\text{--}160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Различие в реакционной способности латентных отвердителей подтверждается результатами измерения вязкости связующего с этими отвердителями в процессе хранения при комнатной температуре (рис. 2). По достижении вязкости  $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$  (технологическая вязкость) отвердители и катализаторы в связующих располагаются в ряд (в порядке повышения реакционной активности) азосоединения, Е-300, четвертичные аммониевые соли, Е-100.

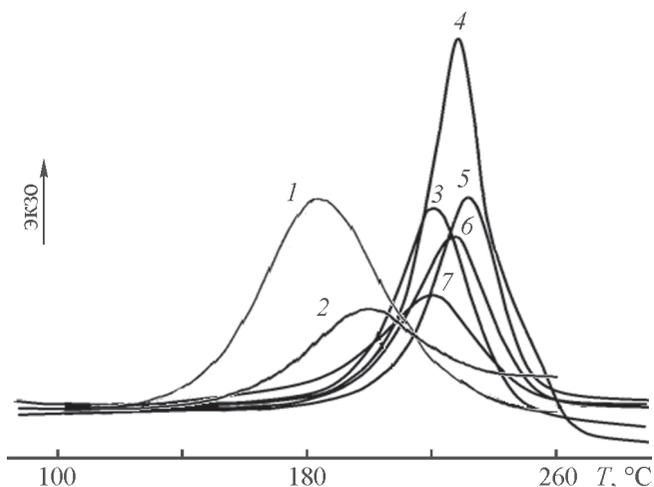


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отверждения эпоксидной смолы УП-643 отвердителями Е-100 (1), Е-300 (2), изометилтетрагидрофталевым ангидридом с катализаторами фенилазо-4-нафтиламином (3), 4-фенилазо-N,N-диметиланилином (4), 4-метоксиазобензолом (5), 4-фенилазофенолом (6), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (7).

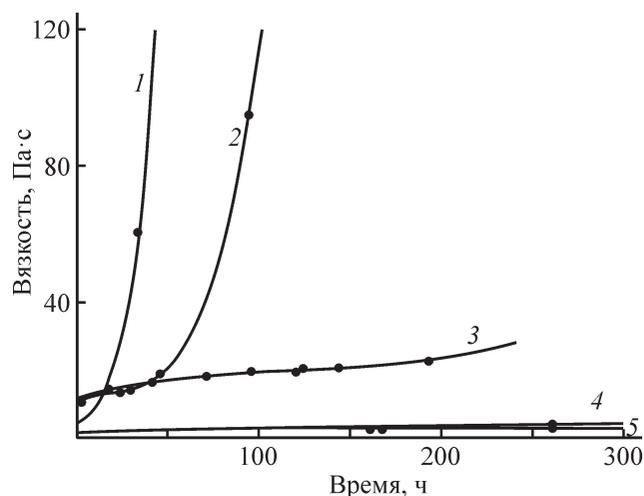


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости эпоксидного связующего с отвердителями Е100 (2), Е-300 (3) и изометилтетрагидрофталевого ангидрида с катализаторами УП-606/2 (1), 4-фенилазофенолом (4) и 4-метоксиазобензолом (5) от времени при  $25^\circ\text{C}$ .

Таблица 2

Кинетические параметры отверждения смолы УП-643 аминными и ангидридными системами отверждения

Латентная система отверждения	Температура пиковая $T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	Тепловой эффект $Q$ , Дж·г <sup>-1</sup>	Энергия активации $E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
УП-643 + Е-300	207	200	115
УП-643 + Е-100	174	224	105
УП-643 + м-ФДА	120	221	64
УП-643 + ИМТГФА + ФАФ	228	231	140
УП-643 + ИМТГФА + МАБ	233	266	151
УП-643 + ИМТГФА + ДМЖ	220	242	127
УП-643 + ИМТГФА + ПАН-1	219	224	160
УП-643 + ИМТГФА + НК	221	217	119
УП-643 + МЭА + ТБАХ	166	209	74

Отвердители Е-100 и Е-300 представляют собой замещенные ароматические амины, в которых аминогруппа является стерически «закрытой» объемными заместителями: этильной в молекуле Е-100 и метилтиольной в молекуле Е-300.

Проведена оценка влияния стерического фактора заместителей в молекулах Е-100 и Е-300 на химическую активность отвердителей в реакции с эпоксидной смолой в соответствии с методом, описанным в литературе [8]. Для этого выполнялась оптимизация молекулярной структуры методом *ab initio* в базе 6-311G 2p 2df в ПО Gamess [9, 10] и на основании полученных длин связей и валентных углов проводился расчет объема валентных колебаний и стерического фактора (табл. 3).

В соответствии с уравнением Тафта (1) для случая стерического контроля реакции отверждения можно переписать уравнение в виде (2). Изменение энергии Гельмгольца по аналогии с изменением энергии Гиббса можно записать через константу равновесия. Принимая постоянство константы скорости обратной реакции для реакции отверждения, получаем (3). Используя (4), получаем (5), т. е. для случая стерического контроля реакции отверждения должна наблюдаться прямая зависимость между изменением

стерического фактора и изменением энергии активации.

$$\Delta\Delta F = -2.3RT(\sigma^*\rho + E_S\delta + \Delta nh + \psi), \quad (1)$$

$$\Delta\Delta F \approx -2.3RT(E_S\delta), \quad (2)$$

$$\Delta\Delta F = \Delta(-RT\ln K_p) \approx \Delta(-RT\ln k_{\text{прямой}}), \quad (3)$$

$$k_{\text{прямой}} = Ae^{E_a/RT}, \quad (4)$$

$$\Delta E_S \sim \Delta E_a, \quad (5)$$

где  $\Delta\Delta F$  — разность  $\Delta F_i - \Delta F_0$  — изменение свободной энергии Гельмгольца в реакционной серии с участием соединения с изменяющимся *i*-заместителем и при стандартном заместителе (CH<sub>3</sub>);  $\sigma^*$  — константа Тафта;  $\rho$  — константа, характеризующая реакционную серию;  $E_S$  — константа Тафта, характеризующая пространственные затруднения;  $\delta$  — константа, характеризующая влияние пространственного фактора на реакционный центр в данной реакционной серии;  $\Delta nh$  — поправка на влияние числа атомов водорода, влияющих на делокализацию  $\pi$ -электронов;  $\psi$  — поправка, учитывающая сопряжение заместителя с реакционным центром;  $K_p$  — константа равновесия реакции;  $k_{\text{прямой}}$  — константа скорости реакции

Таблица 3

Объем колебаний и стерический фактор заместителей в отвердителях Е-100 и Е-300

Заместитель (отвердитель)	Объем колебаний, А <sup>3</sup>	Стерический фактор заместителя $E_S$	Суммарный стерический фактор заместителей в молекуле отвердителя
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Е-100)	55.3	-0.47	-0.94
—SCH <sub>3</sub> (Е-300)	61.8	-0.65	-1.34
—Н (м-фенилендиамин)	—	0.25	0.75

отверждения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

Экспериментально полученная зависимость суммарного стерического фактора заместителей ( $E_S$ ) в молекулах аминных отвердителей E-100, E-300 и *m*-фенилендиамина от энергии активации в реакции отверждения с эпоксидной смолой приведена на рис. 3. Полученные результаты хорошо описываются линейной зависимостью, что подтверждает преимущественное влияние стерических факторов на активность реакции отверждения эпоксидных смол 3,5-замещенными 2,4-толуилендиаминами.

Для эпоксиангидридных связующих в литературе не описан общепринятый механизм отверждения. Непосредственно эпоксидная группа реагирует с ангидридом с малой скоростью, что не позволяет получить полимеры даже с плохими свойствами. Для обеспечения оптимальных условий процесса отверждения — температуры и времени — используются различные катализаторы, как правило третичные амины.

Четвертичные аммониевые соли тетрабутиламмоний хлорид, тетрабутиламмоний бромид, тетраэтиламмоний иодид и азосоединения 4-фенилазофенол, 4-метоксиазобензол, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и другие могут выступать латентными катализаторами ангидридного отверждения эпоксидных связующих [6].

Известно, что четвертичные аммониевые соли при нагревании разлагаются с образованием третичных аминов [11]. Третичные амины — активные катализаторы реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот.

Термостойкость аммониевых солей соответствует описанному в литературе порядку [11] и растет в ряду

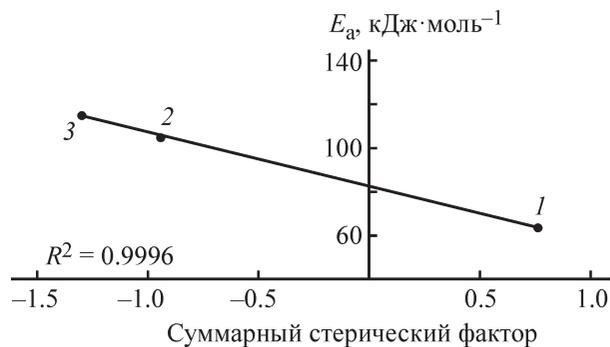


Рис. 3. Зависимость расчетной величины суммарного стерического фактора для заместителей в молекуле отвердителей E-100 (2), E-300 (3) и *m*-фенилендиамина (1) от энергии активации отверждения эпоксидной смолы.

ТБАХ < ТБАБ < ТЭАИ (рис. 4). Следует отметить, что аналогично росту термостойкости катализатора растет и  $T_{\text{Пик}}$  реакции отверждения с соответствующим катализатором — от 162 до 176°C (рис. 5).

На основании выявленной зависимости можно утверждать, что механизм каталитического действия четвертичных аммониевых солей включает стадию разложения с образованием третичного амина с последующим каталитическим действием последнего.

Предполагается, что каталитическая активность азосоединений в реакции отверждения эпоксиангидридных связующих должна быть связана с электронной структурой азогруппы в молекуле катализатора. Методом *ab initio* в базисе 6-311++G 2p 2df в ПО Gamess [9, 10] проведен расчет электронной структуры молекул азосоединений, обеспечивающих каталитический эффект в реакции отверждения. Полученные

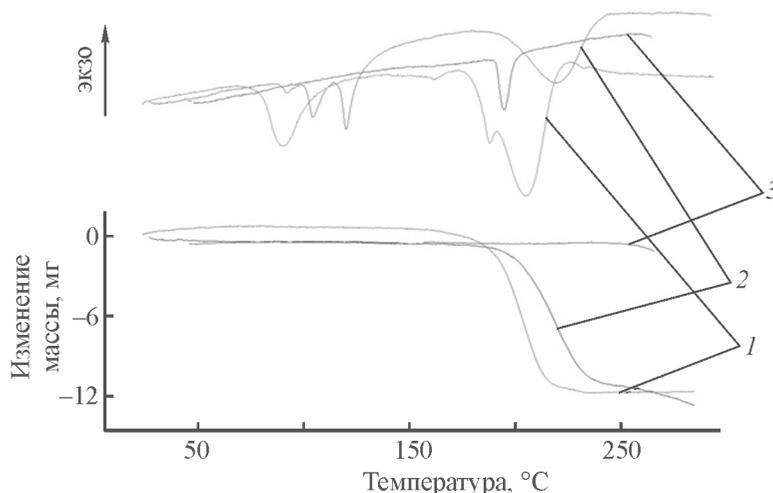


Рис. 4. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии разложения солей тетрабутиламмоний хлорида (1), тетрабутиламмоний бромида (2), тетраэтиламмоний иодида (3).

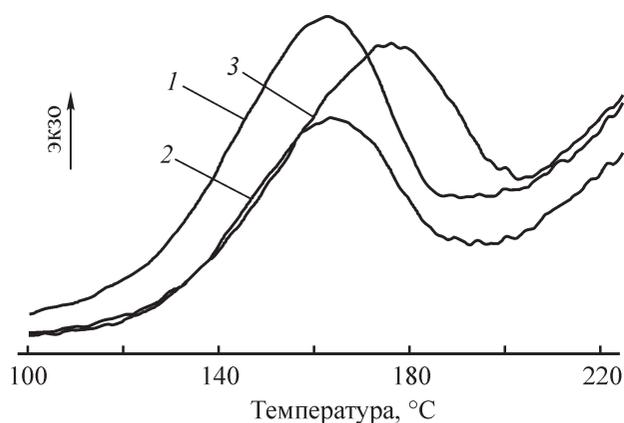


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отверждения связующего УП-643 + + изометилтетрагидрофталевого ангидрида с катализаторами тетрабутиламмоний хлоридом (1), тетрабутиламмоний бромидом (2), тетрабутиламмоний иодидом (3) (0.5 мас%).

величины электронной плотности, электростатического потенциала и зарядов по Левдину и Малликену на атомах азота азогруппы приведены в табл. 4.

Экспериментально определенные по кривым ДСК методом Киссинджера энергии активации и  $T_{\text{ПИК}}$  реакции отверждения эпоксиангидридного связующего с азосоединениями приведены в табл. 2.

Для исследованных азосоединений наблюдается зависимость энергии активации реакции отверждения от величины электронной плотности на атоме азота азогруппы (рис. 6). Низкий коэффициент корреляции можно объяснить снижением величины энергии активации для связующего с катализатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, обусловленным наличием

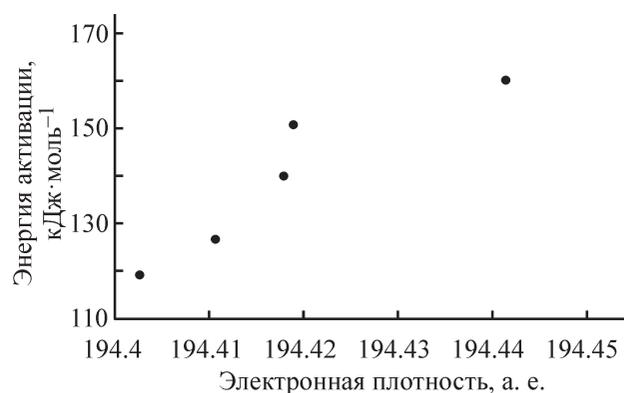


Рис. 6. Зависимость энергии активации реакции отверждения связующего УП-643 + изометилтетрагидрофталевого ангидрида от электронной плотности на атоме азота азогруппы в исследованных катализаторах.

в положении 2 гидроксильной группы, близкой к активному центру катализа — азогруппе.

Полученные результаты изучения кинетики отверждения эпоксидных связующих диаминами 3,5-диэтил- и 3,5-диметилтиотолуилendiаминами и ангидридами в присутствии латентных катализаторов четвертичных аммониевых соединений и азосоединений легли в основу получения полимеров и композитов на их основе.

Таким образом, полимеры, полученные отверждением трехфункциональной эпоксидной новолачной смолы УП-643 как 3,5-толуилendiаминами, так и метилэндиковым ангидридом в присутствии катализаторов имеют близкие значения разрывной прочности в интервале температур 25–150°C 30–45 МПа и при сжатии 130–152 МПа (табл. 5). Существенного изменения физико-механических характеристик при

Таблица 4

Энергия активации реакции отверждения эпоксиангидридного связующего УП-643 + изометилтетрагидрофталевого ангидрида под действием азосоединений и расчетные значения характеристик молекул катализаторов

Катализатор	Энергия активации $E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Электронная плотность на атоме N азогруппы, а. е.	Электростатический потенциал на атоме N азогруппы, а. е.	Заряд на атоме N азогруппы	
				по Левдину	по Малликену
4-Фенилазофенол	140	194.4180	-18.31095	0.0144585	-0.091373
4-Метоксиазобензол	151	194.4190	-18.31305	0.015377	-0.0962095
4-Фенилазо-N,N-диметиланилин	127	194.4105	-18.32070	0.008696	-0.0936425
Фенилазо-4-нафтиламин	119	194.4025	-18.32495	0.016854	-0.071923
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	160	194.4415	-18.31080	0.030806	-0.0663895

Таблица 5

Физико-механические свойства полимеров аминного и ангидридного отверждения эпоксидной смолы УП-643

Отвердитель, катализатор	Свойства при растяжении $\sigma$ , МПа/ $\epsilon$ , %		Свойства при сжатии $\sigma$ , МПа/ $E$ , МПа/ $\epsilon$ , %		Температура $T_{1000}$ , °C	Температура стеклования $T_g$ , °C	
	25°C	150°C	25°C	150°C		расчет	опыт
2,4-Диаминотолуилен	36/10	32/12	152/1840/28	146/1790/32	—	—	—
3,5-Диэтил-2,4-толуилендиамин	45/14	42/15	145/1800/24	140/1770/27	178	215	200
3,5-Диметилтио-2,4-толуилендиамин	42/9	35/12	150/1950/23	140/1890/26	190	264	205
Метилэндиковый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (0.5 мас%)	35/6	30/11	140/1720/33	130/1690/38	178	189	196
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (0.5 мас%)	36/7	34/8	136/1750/30	127/1750/27	150	165	158
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + 4-фенилазо-N,N-диметиланилин	36/10	34/12	150/1720/24	145/1685/28	153	166	159
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	42/10	38/12	155/1790/22	152/1710/24	165	175	170

150°C не происходит, что говорит о их достаточно высокой теплостойкости.

Для подтверждения этих выводов были определены методом динамического механического анализа термомеханические свойства — модуль упругости и тангенс угла механических потерь в более широком диапазоне температур (рис. 7).

Сравнительный анализ экспериментальных данных позволил выявить типы полимеров с высокими значениями модуля упругости и температуры стеклования, которую оценивали по перегибу на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры (рис. 7, табл. 5). Расчетные значения температуры стеклования получены в соответствии с [12]. Определена температура  $T_{1000}$  — температура, при которой материал сохраняет значение модуля упругости 1000 МПа. Такое значение было выбрано из соображения, что при этой величине полимер может быть использован в качестве конструкционного материала (табл. 5).

Температура стеклования ( $T_g$ ), характеризующая теплостойкость полимеров, полученных отверждением эпоксидной смолы УП-643 изометилтетрагидрофталевым ангидридом под действием катализаторов УП-606/2, тетрабутиламмоний хлорида, 4-фенилазо-N,N-диметиланилина составляет 157–158°C. В при-

сутствии катализатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола температура стеклования полимера повышается до 170°C, что связано, по всей вероятности, с тем, что указанное азосоединение не только проявляет каталитические свойства в реакции отверждения эпоксидной смолы, но и выступает как структурный модификатор, т. е. встраивается в молекулярную сетчатую структуру полимера.

Полимеры, полученные отверждением эпоксидной смолы УП-643 метилэндиковым ангидридом и 3,5-диэтил- и 3,5-диметилтиотолуилендиаминами имеют более высокие значения  $T_{1000}$  и температуры стеклования 196, 200 и 205°C соответственно. С близкими значениями модуля упругости и температуры стеклования были получены полимеры на основе дициклопентадиенэпоксидной новолачной смолы Tactis 556, отвержденной 4,4'-диаминодифенилсульфоном [13]. Указанные полимеры авторы отнесли к теплостойким конструкционным полимерам.

Таким образом, эпоксидные полимеры и композиты, полученные с применением латентных катализаторов и отвердителей, выбранных с учетом расчетно-экспериментального способа оценки их реакционной способности, обладают достаточно высокой теплостойкостью, хорошими физико-механическими и термомеханическими характеристиками

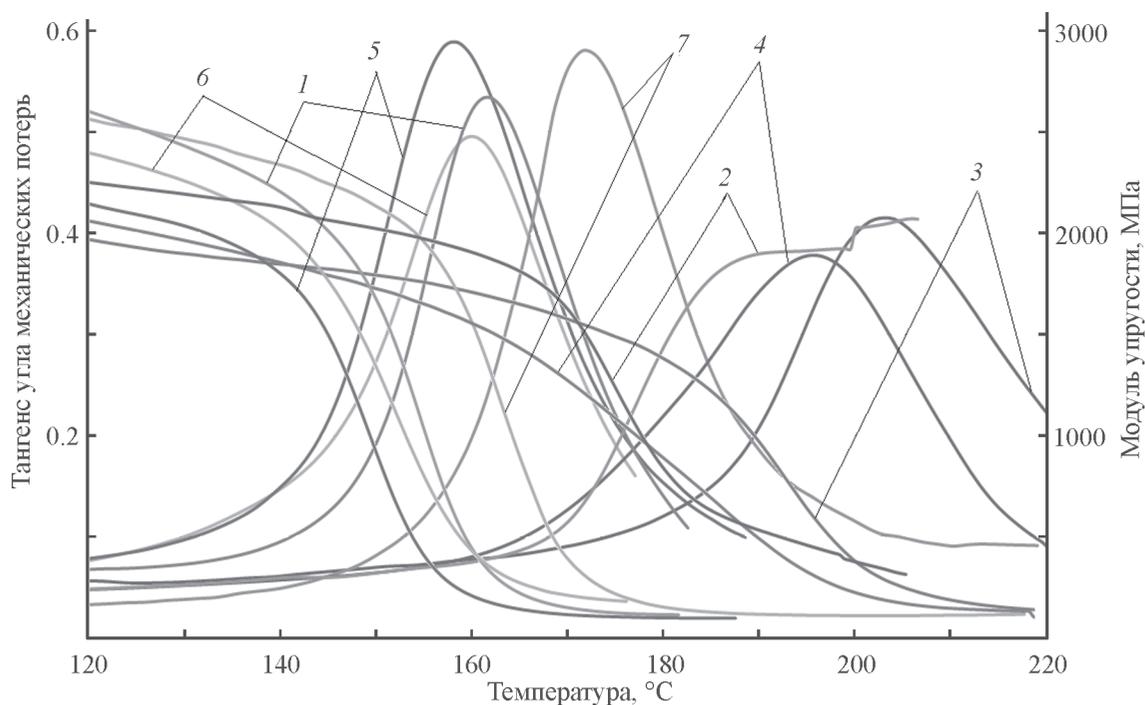


Рис. 7. Тангенс угла механических потерь и модуль упругости при частоте 0,5 Гц для полимеров на основе смолы УП-643 и отвердителей изометилтетрагидрофталевого ангидрида + тетрабутиламмоний бромид (1), 3,5-диэтил-2,4-толуилендиамин (2), 3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамин (3), метилэндиковый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (4), изометилтетрагидрофталевого ангидрида + тетрабутиламмоний хлорид (5), изометилтетрагидрофталевого ангидрида + 4-фенилазо-N,N-диметиланилин (6), изометилтетрагидрофталевого ангидрида + 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (7).

в широком диапазоне температур и могут быть использованы в технике.

### Выводы

По результатам определения методом дифференциальной сканирующей калориметрии энергии активации и зависимости вязкости при хранении при комнатной температуре от времени установлена латентность связующих на основе эпоксидной смолы УП-643 с отвердителями 3,5-диэтил-, 3,5-диметилтио-2,4- и 2,6-толуилендиаминами и изометилтетрагидрофталевым ангидридом под действием различных катализаторов — азосоединений и четвертичных аммониевых солей. Установлено, что термостойкость солей растет в ряду ТБАХ < ТБАБ < ТЭАИ и аналогично росту термостойкости растет и максимальная температура реакции ангидридного отверждения смолы с соответствующим катализатором от 162 до 176°C. Полимеры, полученные отверждением эпоксидной смолы УП-643 латентными 3,5-диметилтио- и 3,5-диэтилтолуилендиаминами, ангидридами кислот под действием различных катализаторов — азосоединений и четвертичных аммониевых солей имеют

высокую температуру стеклования 158–205°C в зависимости от природы отвердителя, характеризующую теплостойкость, и высокие физико-механические и термомеханические характеристики.

### Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118022290056-8 и с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Федосеев Михаил Степанович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9775-5025>

Антупин Вячеслав Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4337-1760>

Ситников Петр Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9937-9801>

## Список литературы

- [1] Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиац. материалы и технологии*. 2012. № 8. С. 7–17.
- [2] Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания / Пер. с англ. под ред. Г. В. Комарова. СПб: Профессия, 2007. С. 249–283 [Pocius A. V. Adhesion and Adhesives Technology. Munich: Hanser Publishers, 2002].
- [3] Зиновьев Е. Г., Ефимов В. А., Кольцов Н. И. Комплексы кислот Льюиса с трис(галоген)алкилфосфатами — новые отвердители эпоксидных смол // *Пласт. массы*. 2008. № 2. С. 32–33.
- [4] Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2016. Т. 3. С. 36–39.
- [5] Федосеев М. С., Груздев М. С., Державинская Л. Ф. Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, полученных под действием новых катализаторов — солей 1-бутил-3-метилимидазолия // *Перспектив. материалы*. 2011. № 6. С. 83–90.
- [6] Федосеев М. С., Антипин В. Е., Державинская Л. Ф., Ощепкова Т. Е., Гусев В. Ю. Каталитическое отверждение эпоксиангидридных связующих под действием азосоединений // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 9. С. 1243–1251 [Fedoseev M. S., Antipin V. E., Derzhavinskaya L. F., Oshchepkova T. E., Gusev V. Y. Catalytic curing of epoxy-anhydride binders under the action of azo compounds // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 9. P. 1532–1539. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090245>].
- [7] Хамидуллин О. Л., Амирова Л. М. Оптимизация режимов отверждения эпоксиангидридного связующего с новым фосфониевым катализатором на основе кинетической модели реакции // *Вестн. технол. ун-та*. 2018. Т. 21. № 2. С. 59–62.
- [8] Кодолов В. И. Возможности эмпирического моделирования в физической органической химии. Влияние полярного и стерического факторов на реакционную способность органических соединений // *Хим. физика и мезоскопия*. 2017. Т. 19. № 1. С. 97–106.
- [9] Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- [10] Маслий А. Н., Кузнецов А. В. Расчеты методом функционала плотности статической электронной поляризуемости ферроцена: исследование зависимости от атомного базиса // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. Т. 17. № 4. С. 7–9.
- [11] Журавлев О. Е., Никольский В. М., Ворончихина Л. И. Термическая стабильность гексафторфосфатов и галогенидов четвертичного аммония // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 6. С. 881–887 [Zhuravlev O. E., Nikol'skii V. M., Voronchikhina L. I. Thermal stability of quaternary ammonium hexafluorophosphates and halides // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 6. P. 824–830. <https://doi.org/10.1134/S1070427213060062>].
- [12] Аскадский А. А. Расчетные способы определения физических характеристик полимеров // *Успехи химии*. 1977. Т. 46. Вып. 6. С. 1122–1151.
- [13] Beanco I., Cicala G., Costa M. Development of an epoxy system characterized by low water absorption and high thermomechanical performances // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 4880–4887. <https://doi.org/10.1002/app.23276>