

Original Scientific Paper – Originalan naučni rad

KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJA UMREŽAVANJA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA I RAZLIČITOG SADRŽAJA SEGMENTIRANIH POLIURETANA

Vesna Teofilović^{1*}, Mirjana Jovičić¹, Jelena Pavličević¹, Oskar Bera¹, Snežana
Sinadinović-Fišer¹, Milena Špirková², Ayse Zehra Aroguz³

¹Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija,
vesnateofilovic@uns.ac.rs

²Institut za hemiju makromolekula Češke Akademije nauka, Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Prag 6, Češka
Republika

³Departman za hemiju, Inženjerski fakultet, Univerzitet u Istanbulu - Cerrahpasa, Istanbul, Turska

ABSTRAKT

U ovom radu ispitan je uticaj sadržaja termoplastičnih segmentiranih poliuretana na kinetiku reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Pripremljeni su uzorci na osnovu epoksidne smole, sa različitim udelom (10, 15 i 20 mas.%) termoplastičnog poliuretanskog elastomera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%) sintetisanih na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola, heksametilendiizocijanata i produživača lanca butandiola, uz primenu katalizatora dibutiltin dilaurata; kao i bez dodatog elastomera. Svi uzorci su umreženi diaminom *Jeffamine D-2000*. Umrežavanje reaktivnih sistema sa projektovanim sirovinskim sastavom je praćeno diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Primenjeno je pet modela izokonverzije kako bi se ustanovio uticaj sadržaja poliretanskog elastomera, kao i udeo tvrdih segmenata u poliuretanu, na reakciju umrežavanja materijala. Zaključeno je da pri većem sadržaju poliuretana u epoksidnoj matrici (10 i 15 mas.%) proces umrežavanja započinje na nižim temperaturama i maksimalna brzina se ostvaruje na nižim temperaturama, a najveća vrednost promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja je određena za hibridni materijal sa poliuretanom koji u svojoj strukturi ima 30 mas.% tvrdih segmenata. Ustanovljeno je da je poznavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja važno za odabir optimalnih uslova za proizvodnju i preradu hibridnih materijala u industrijskim uslovima.

Ključne reči: hibridni materijali, epoksidne smole, segmentirani poliuretani, kinetika reakcije umrežavanja

UVOD

Epoksidne smole se na svetskom tržištu nalaze još od sredine 20og veka, i koriste se u mnogim oblastima, kao što su boje, adhezivi, premazi i matrice za različite vrste kompozita (Marouf & Bagheri, 2017). Tako široku rasprostranjenost, epoksidi mogu zahvaliti odličnim inženjerskim svojstvima, kao što su otpornost na koroziju (rastvarače, alkalije i neke kiseline), termička i dimenziona stabilnost, kao i adhezivna svojstva, i koje su zahvaljujući njima svoju primenu pronašle u različitim oblastima (Kinloch et al., n.d.). Osim toga, postoji veliki broj različitih epoksidnih smola, kao i umreživača, čijim se mnogobrojnim kombinacijama mogu dobiti različiti materijali za najrazličitije primene. Međutim, iako imaju visok stepen hemijskog umreženja, epoksidne smole su veoma krhke (lomljive) što je jedan od njihovih glavnih nedostataka, pa je kod određenih primena neophodno povećati modul elastičnosti, ali uz zadržavanje drugih mehaničkih svojstava.

Kako bi se postigao taj cilj, naučnici mešaju epoksidne smole sa elastomerima, termoplastima, blok kopolimerima, itd koji imaju visok modul elastičnosti i visoke temperature prelaska u staklasto stanje (T_g), čime nastaju hibridni materijali (Deng et al., 2015). Na primer, Wang i Chen (Wang &

Chen, 1995) su pokazali da epoksidne smole modifikovane poliuretanimi čiji pretpolimer sadrži fenolne hidroksilne grupe imaju poboljšana mehanička svojstva u odnosu na smole modifikovane pretpolimerima sa amino grupama na krajevima, jer se poliuretanski lanci mogu ugraditi u epoksidni materijal preko fizičkih i hemijskih veza, obrazujući interpenetrirajuću (prožimajuću) strukturu. Harani i saradnici (Harani et al., 1998) su dokazali da dodatak poliuretana poboljšava mehaničke karakteristike epoksidnih materijala, jer je reakcija proizvođača lanca sa poliuretanskim prepolimerom koji sadrži krajnje izocijanatne grupe uticala na značajno povećanje otpornosti na udar modifikovanih epoksidnih materijala u odnosu na nemodifikovane. Park i Jin (Park & Jin, 2001) su uočili da slobodna površinska energija polarnih komponenti znatno zavisi od dodatka poliuretana, koji izaziva povećanje otpornosti na udar pri niskim temperaturama, gde zbog novonastalih vodoničnih veza između epoksidne smole i uretanskih grupa u poliuretanu dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava. Bakar i sar. (Bakar et al., n.d.) su uočili da se dodavanjem poliuretana sintetisanog sa viškom izocijanatnih grupa u odnosu na OH grupe, postiže najveći uticaj na poboljšanje mehaničkih svojstava modifikovanih epoksida, što je objašnjeno reakcijom kalemljenja modifikatora i epoksidne matrice.

Važni faktori koji kontrolišu termomehaničko ponašanje i morfologiju hibridnih materijala na osnovu epoksida i termoplastičnih materijala su struktura osnovnog lanca i molekulska masa. Kontrolom navedenih parametara, mogu se strukturirati materijali specifičnih svojstava za primenu kao što su inženjerski materijali za vazduhoplovnu, elektronsku, građevinsku i automobilsku industriju. U ovom radu je ispitan uticaj sadržaja termoplastičnih segmentiranih poliuretana sa različitim udelom (10, 15 i 20 mas.%) termoplastičnog poliuretanskog elastomera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%) sintetisanih na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola, heksametilendiizocijanata i proizvođača lanca butandiola na kinetiku reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola primenom 5 različitih metoda koje se najčešće koriste za izučavanje kinetike umrežavanja termoreaktivnih materijala u neizotermnim uslovima, a koje su razvili: Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink, Friedman i Vyazovkin.

MATERIJALI I METODE

Za pripremu epoksidnih hibridnih materijala korišćene su sledeće sirovine: diglicidiletar bisfenola A (DGEBA, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) i poli(oksipropilen)diamin (Jeffamine D-2000, Huntsman International LLC). Kao punilo, korišćeni su termoplastični poliuretani, sintetisani iz sledećih komponenti: Polikarbonatni diol oznake 5651, (Asahi Kasei Corp.), proizvođač lanca, 1,4-butandiol (BD), heksametilen-diizocijanat (HDI), i katalizator, dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL) (Fluka).

Za modifikaciju epoksidnih smola, korišćeni su termoplastični segmentirani poliuretanski materijali sa različitim udelom tvrdih segmenata: 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata u strukturi. Sadržaj tvrdih segmenata predstavlja odnos zbira mase heksametilendiizocijanata i 1,4-butandiol prema ukupnoj masi smeše. Segmentirani poliuretanski elastomeri u stanju rastopa (zagrejeni na temperaturu od 110 °C) su dodavani u epoksidnu matricu u različitim masenim udelima u odnosu na smolu: 5, 10 i 15 mas. %. Smeša poliuretana i epoksida, je homogenizovana mešanjem pomoću magnetne mešalice dva sata na 40 °C, a zatim još 20 min u ultrazvučnom kupatilu na temperaturi od 40 °C. U homogenizovanu dvokomponentnu smešu dodat je umreživač Jeffamine D-2000. Šifre pripremljenih uzoraka, kao i njihov sastav, dati su u Tabeli 1. Proces umrežavanja dobijenih hibridnih materijala praćen je pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije na instrumentu proizvođača *TA Instruments*, model DSC Q20 sa programiranim zagrevanjem i hlađenjem. Uzorci, mase oko 15 mg, hermetički su zatvarani u aluminijumskim posudicama, a potom je vršeno programirano zagrevanje od 40 °C do 250 °C sa tri različite brzine: 5, 10 i 20 °C/min.

Tabela 1. Šifre i sastav uzoraka hibridnih materijala sa epoksidnom matricom i sa različitim udelom poliuretana sa različitim udelom tvrdih segmenata

Šifra uzorka	Korišćena smola	Umreživač	Udeo PU (mas.%)	Udeo tvrdih segmenata (mas.%)
DGEBA - Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	0	-
DGEBA -5%PU20-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	5	20
DGEBA -0%PU20-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	10	20
DGEBA-15%PU20-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	15	20
DGEBA -5%PU25 -Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	5	25
DGEBA-10%PU25-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	10	25
DGEBA-15%PU25-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	15	25
DGEBA -5%PU30 -Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	5	30
DGEBA-10%PU30-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	10	30
DGEBA-15%PU30-Jeffamine D2000	DGEBA	Jeffamine D-2000	15	30

Modeli izokonverzije

Za izračunavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja na osnovu neizotermnih DSC krivih korišćeno je 5 modela izokonverzije, koji se zasnivaju na pretpostavci da brzina reakcije za dati stepen konverzije zavisi samo od temperature. Korišćeni modeli su: *Vyazovkin-ov*, *Ozawa-Flynn-Wall-ov* (OFW), *Kissinger-Akahira-Sunose-ov* (KAS), *Starink-ov* i *Friedman-ov* (FR) model, i opisuju ih sledeće jednačine (1-7):

1. *Vyazovkin-ov* (S. Vyazovkin, 2006; Sergey Vyazovkin et al., 2011; Sergey Vyazovkin & Wight, 1999) model:

Za svaku vrednost stepena reagovanja (α) energija aktivacije $E_a(\alpha)$ se određuje minimalizacijom sledeće funkcije:

$$f(E_a(\alpha)) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I[E_a(\alpha), T]_i \beta_j}{I[E_a(\alpha), T]_j \beta_i} \quad (1)$$

i numeričkim rešavanjem sledećeg temperaturnog integrala:

$$I[E_a(\alpha), T] = \int_0^T e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT}} dT \quad (2)$$

2. *Ozawa-Flynn-Wall-ov* (Flynn & Wall, 1966) model:

$$\log \beta = \log \left[\frac{k_0 \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3)$$

gde je $g(\alpha)$ funkcija stepena reagovanja:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4)$$

3. *Kissinger-Akahira-Sunose-ov* (Kissinger, 1957) na osnovu *Coats-Redfern-ove* aproksimacije (Coats & Redfern, 1964):

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{R \cdot A}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

4. *Starink-ov* (Starink, 2003) model:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,92}} \right) = \ln \left(\frac{R \cdot A}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

5. *Friedman-ov* (Friedman, 1964) model:

$$\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

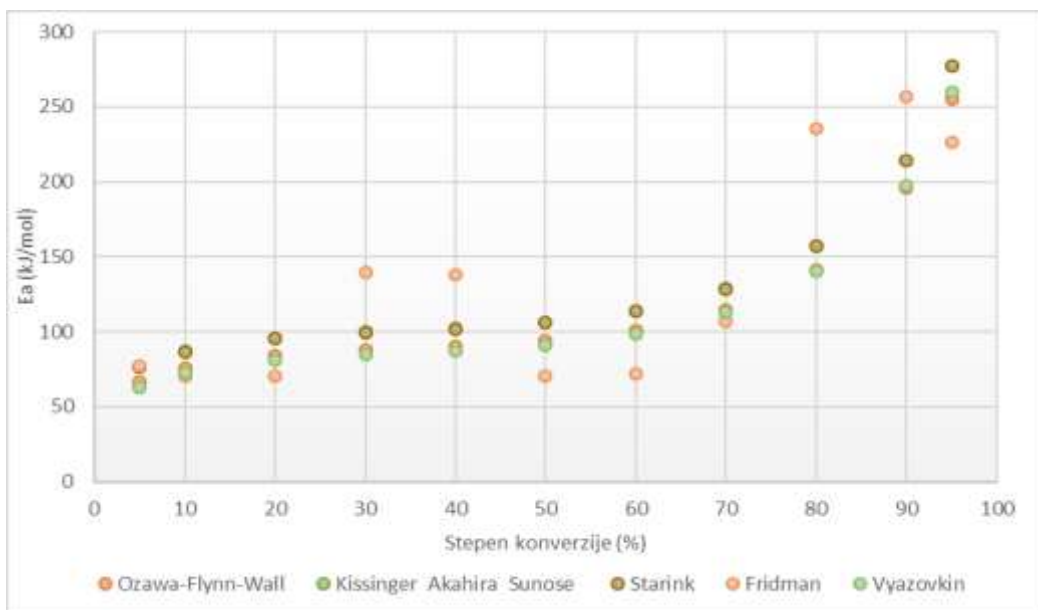
gde je β brzina reakcije ($\beta = dT/dt$ (K/s)), α je stepen reagovanja, k_0 je predeksponencijalni faktor, E_a je energija aktivacije (J/mol), R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK), t je vreme reakcije (s) i T je temperatura reakcije (K), dok funkcija $f(\alpha)$ zavisi od odabranog kinetičkog modela.

REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj primenjene metode na dobijene rezultate

Na graficima prikazanim na Slici 1, pokazan je uticaj modela na dobijene rezultate zavisnosti prividne energije aktivacije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola od stepena reagovanja dobijene Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman, Starink i Vyazovkin modelima izokonverzije, za hibridni materijal na osnovu epoksidnih smola koji sadrži poliuretanski elastomer sa 20 mas. % tvrdih segmenta čiji je udeo 15 mas. %.

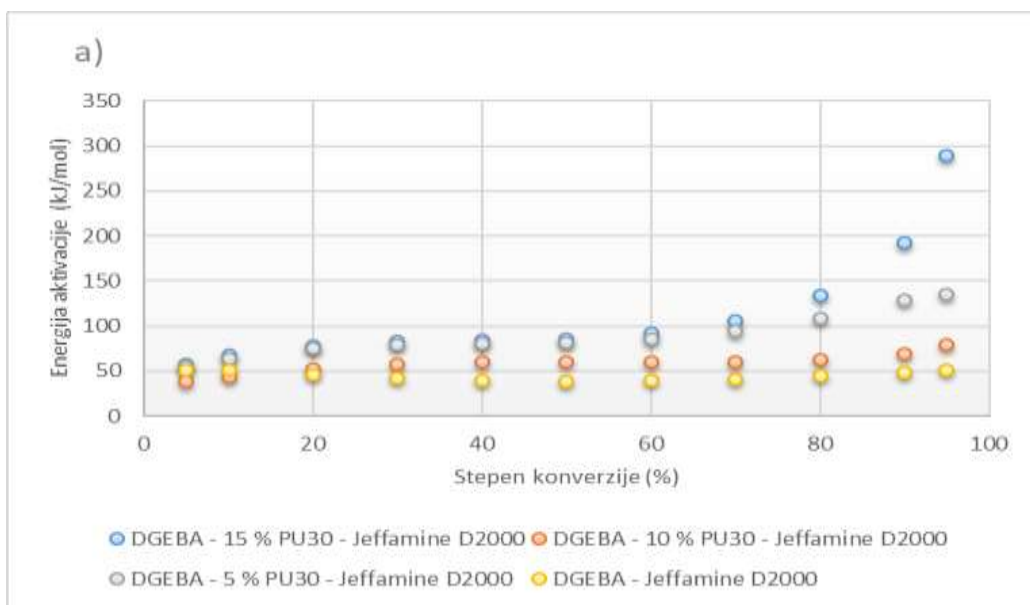
Na osnovu poređenja izračunatih vrednosti za energije aktivacije prizanih na Slici 1, može se uočiti da se rezultati dobijeni primenom Kissinger-Akahira-Sunose i Starink modela skoro preklapaju, dok Ozawa-Flynn-Wall i Vyazovkin modeli opisuju sličan trend promene energije aktivacije umrežavanja smola sa stepenom reagovanja. Kod izračunatih vrednosti za energije aktivacije primenom Friedmanovog modela dolazi do odstupanja vrednosti energije aktivacije u odnosu na one dobijene primenom ostalih modela izokonverzije, što je posledica velikog rasipanja rezultata zbog rešavanja diferencijalne jednačine, i u literaturi je opisano da su vrednosti E_a dobijene primenom Friedmanovog diferencijalnog modela izokonverzije podložne sistemskim greškama (Mohammad et al., 2019). Da bi se povećala preciznost integralnih metoda temperaturni integral, za svaki definisani stepen reagovanja, može biti rešen numerički, kako je to i predloženo u radu S. Vyazovkin i D. Dollimore (Sergey; Vyazovkin & Dollimore, 1996).

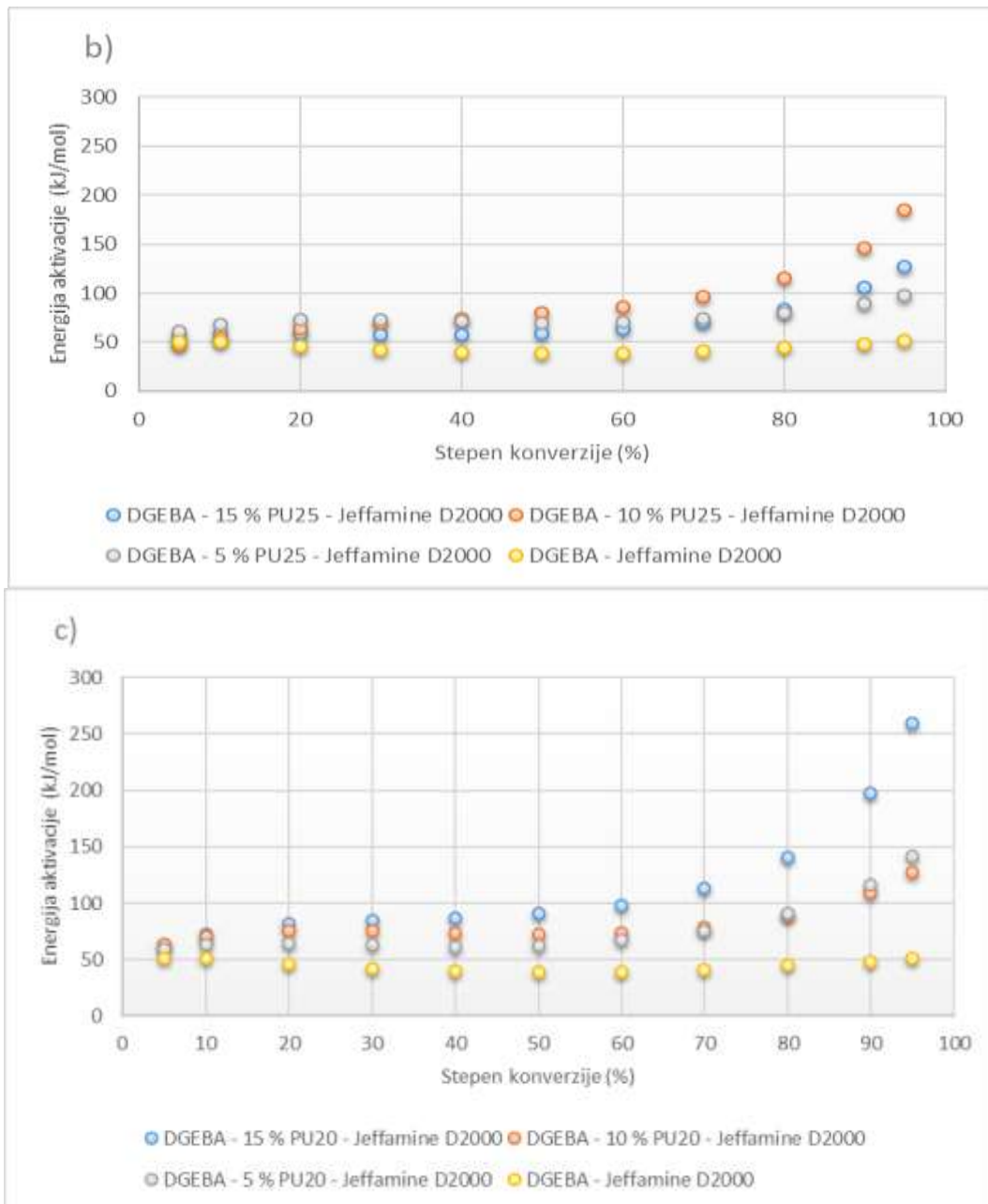


Slika 1. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja hibrida od stepena reagovanja dobijena Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman, Starink i Vyazovkin metodom izokonverzije, za hibridni materijal na osnovu epoksidnih smola koji sadrži poliuretanski elastomer sa 20 mas. % tvrdih segmenta čiji je udeo 15 mas. %.

Uticaj udela segmentiranih poliuretana na kinetiku reakcije umrežavanja dobijenih hibridnih materijala

Na Slici 2. su prikazane zavisnosti energije aktivacije E_a od stepena reagovanja izračunate primenom Vyazovkin modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidnih smola, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim sadržajem (20, 25 i 30 mas. %) tvrdih segmenata.





Slika 2. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Vyazovkin modela izokonzervije, za materijal na osnovu epoksidnih smola, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom a) 30 mas.%, b) 25 mas.% i c) 20 mas. % tvrdih segmenata.

Kao što se može videti sa Slike 2a, kod hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i poliuretanskog punila sa 30 mas. % tvrdih segmenata, najveće vrednosti prividne energije aktivacije se javljaju kod uzoraka sa 15 mas.% poliuretanskog punila, iako su do stepena reagovanja od 60%, te vrednosti približne uzorcima sa 5 mas.% poliuretanskog punila. Nešto niže vrednosti prividne energije aktivacije se javljaju kod uzoraka sa 10 mas.% poliuretanskog punila, dok se kod materijala bez poliuretanskog punila učitavaju najniže vrednosti energije aktivacije.

Sa Slike 2b, može se uočiti da su vrednosti prividne energije aktivacije kod hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i poliuretanskog punila sa 25 mas. % tvrdih segmenata, do stepena reagovanja od 30% najveće za uzorak sa 5 mas.%, dok od stepena reagovanja 40% energija aktivacije je najveća kod uzorka sa 10 mas.% poliuretanskog punila i iznosi 74,48 kJ/mol. Pri stepenu konverzije od 80%, energija aktivacije uzorka sa 15 mas % poliuretanskog punila sa 25 mas.% tvrdih segmenata raste u odnosu na uzorak sa 10 mas. % poliuretanskog punila sa 25 mas.% tvrdih segmenata, i iznosi 82,99 kJ/mol.

Kod uzoraka hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i poliuretanskog punila sa 20 mas. % tvrdih segmenata (Slika 2c), uočeno je da je za sve stepene reagovanja prividna energija aktivacije najveća kod uzorka sa 15 mas. % poliuretanskog punila sa 20 mas.% tvrdih segmenata. Već pri stepenu reagovanja od 60%, prividna energija aktivacije iznosi 98,44 kJ/mol i mnogo je veća u odnosu na vrednosti za uzorke sa 5 i 10 mas.% poliuretanskih punila sa 20 mas.% tvrdih segmenata, koje iznose 67,22 kJ/mol i 73,88 kJ/mol, redom.

Na osnovu svega utvrđenog, može se zaključiti da udeo punila ima veliki uticaj na umrežavanje hibridnih materijala sa različitim udelom poliuretanskih punila sa različitim udelom tvrdih segmenata, i taj uticaj dolazi do izražaja pri stepenu konverzije većem od 60%., jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu poliuretanskih punila, čime je pokazano da prisustvo poliuretanskih punila utiče na ceo mehanizam umrežavanja.

ZAKLJUČCI

Predmet istraživanja ovog rada je strukturiranje i određivanje kinetike reakcija nastajanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola, modifikovanih segmentiranim poliuretanim na osnovu polikarbonatnog diola sa različitim sadržajem tvrdih segmenata. Pripremljena je serija od devet hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola modifikovanih poliuretanim kako bi se ispirao uticaj masenog udela poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola (5, 10 i 15 mas.% u odnosu na epoksidni pretpolimer), kao i udela tvrdih segmenata elastomera (20, 25 i 30 mas.%) na proces umrežavanja. Na osnovu DSC krivih može se uočiti da dodavanje segmentiranih poliuretana utiče na reakciju umrežavanja hibridnih epoksidnih materijala. Pri većoj masi segmentiranih poliuretana u epoksidnoj matrici (10 i 15 mas.%), usled stvaranja vodoničnih veza između epoksidne grupe i uretanskih grupa, proces umrežavanja započinje na nižim temperaturama i maksimalna brzina se ostvaruje na nižim temperaturama. Na osnovu vrednosti promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja, ΔH , zaključeno je da sa povećanjem brzine zagrevanja raste i vrednost ΔH . Nije utvrđena zavisnost ΔH od masenog udela segmentiranog poliuretana (5, 10 i 15 mas.%), a najveća vrednost promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja je određena za hibridni materijal sa poliuretanom koji u svojoj strukturi ima 30 mas.% tvrdih segmenata. Kinetičkom analizom DSC krivih umrežavanja utvrđeno je da dodatak segmentiranog poliuretana u epoksidnu matricu ima veliki uticaj na reakciju umrežavanja. Ovaj uticaj je naročito izražen pri stepenu umreženosti većem od 60 %, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše otežano kretanje reaktanata, pa je reakcija umrežavanja usporena. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu segmentiranih poliuretana.

ZAHVALNICA

Autori ovog rada se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat III45022).

REFERENCE

- Bakar, M., Duk, R., Przybylek, M., & Kostrzewa, M. (n.d.). Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Modified with Polyurethane.
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1964). Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201(4914), 68–69.

- Deng, S., Djukic, L., Paton, R., & Ye, L. (2015). Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures – A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 68, 121–132.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 70A(6), 487.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1), 183–195.
- Harani, H., Fellahi, S., & Bakar, M. (1998). Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(13), 2603–2618.
- Kinloch, A., Lee, J. H., Taylor, A. C., Egan, D., Eger, C., & Sprenger, S. (n.d.). Nanokleben: Schlagzäh und hochfest. *Adhäsion KLEBEN & DICHTEN*, 47(3), 12–16.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702–1706.
- Marouf, B. T., & Bagheri, R. (2017). Applications of Epoxy/Rubber Blends. In *Handbook of Epoxy Blends* (pp. 399–426). Cham: Springer International Publishing.
- Mohammad, S., Paran, R., Vahabi, H., Jouyandeh, M., Ducos, F., Formela, K., & Saeb, M. R. (2019). Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6-acrylonitrile butadiene rubber-halloysite nanotube nanocomposites.
- Park, S.-J., & Jin, J.-S. (2001). Energetic studies on epoxy-polyurethane interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(3), 775–780.
- Starink, M. . (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(1–2), 163–176.
- Vyazovkin, S. (2006). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing.
- Vyazovkin, Sergey, & Dollimore, D. (1996). Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36(1), 42–45.
- Vyazovkin, Sergey, Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19.
- Vyazovkin, Sergey, & Wight, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340–341, 53–68.
- Wang, H.-H., & Chen, J.-C. (1995). Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated or amine-terminated polyurethanes. *Polymer Engineering and Science*, 35(18), 1468–1475.
- Bakar, M., Duk, R., Przybylek, M., & Kostrzewa, M. (n.d.). Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Modified with Polyurethane.
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1964). Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201(4914), 68–69.
- Deng, S., Djukic, L., Paton, R., & Ye, L. (2015). Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures – A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 68, 121–132.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 70A(6), 487.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1), 183–195.
- Harani, H., Fellahi, S., & Bakar, M. (1998). Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*

Science, 70(13), 2603–2618.

- Kinloch, A., Lee, J. H., Taylor, A. C., Egan, D., Eger, C., & Sprenger, S. (n.d.). Nanokleben: Schlagzäh und hochfest. *Adhäsion KLEBEN & DICHTEN*, 47(3), 12–16.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702–1706.
- Marouf, B. T., & Bagheri, R. (2017). Applications of Epoxy/Rubber Blends. In *Handbook of Epoxy Blends* (pp. 399–426). Cham: Springer International Publishing.
- Mohammad, S., Paran, R., Vahabi, H., Jouyandeh, M., Ducos, F., Formela, K., & Saeb, M. R. (2019). Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6-acrylonitrile butadiene rubber-halloysite nanotube nanocomposites.
- Park, S.-J., & Jin, J.-S. (2001). Energetic studies on epoxy-polyurethane interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(3), 775–780.
- Starink, M. . (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(1–2), 163–176.
- Vyazovkin, S. (2006). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing.
- Vyazovkin, Sergey, & Dollimore, D. (1996). Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36(1), 42–45.
- Vyazovkin, Sergey, Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19.
- Vyazovkin, Sergey, & Wight, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340–341, 53–68.
- Wang, H.-H., & Chen, J.-C. (1995). Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated or amine-terminated polyurethanes. *Polymer Engineering and Science*, 35(18), 1468–1475.

CURING KINETICS OF EPOXY BASED HYBRID MATERIALS WITH DIFFERENT CONTENT OF SEGMENTED POLYURETHANES

Vesna Teofilović^{1*}, Mirjana Jovičić¹, Jelena Pavličević¹, Oskar Bera¹, Snežana Sinadinović-Fišer¹, Milena Špírková², Ayse Zehra Aroguz³

¹*Faculty of Technology, University of Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia, vesnateofilovic@uns.ac.rs*

²*Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague, Czech Republic*

³*Chemistry Department, Engineering Faculty, Istanbul University - Cerrahpasa, Istanbul, Turkey*

ABSTRACT

In this paper, the influence of thermoplastic segmented polyurethanes on the curing kinetics of epoxy based hybrid materials was assessed. Samples were prepared with diglycidil ester bisphenole A epoxy resin and different content (10, 15 and 20 wt. %) of thermoplastic segmented polyurethanes with different content of hard segments (20, 25 and 30 wt. %) based on aliphatic polycarbonate macrodiols, hexamethylene diisocyanate and chain extender 1,4-butanediol using the catalyst, dibutyltin dilaurate, and also a sample without added elastomeric polyurethane. All samples were cured with hardener *Jeffamine D-2000*. The curing of the epoxy hybrid materials were investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). Using data obtained from DSC, five isoconversion models were applied to determine the effect of polyurethane elastomer content, as well as the content of hard segments in polyurethane, on the crosslinking reaction of the material. Results showed that for hybrid materials with a higher content of segmented polyurethanes (10 and 15 wt. %), curing process starts at lower temperatures and the maximal speed is achieved at lower temperatures. The highest change in total enthalpy of the crosslinking reaction is determined for the epoxy based hybrid material with polyurethanes containing 30 wt. % of hard segment. It was concluded, that the knowledge of the curing kinetics is important for the selection of optimal fabrication conditions and processing parameters for epoxy based hybrid materials in industrial conditions.

Keywords: hybrid materials, epoxy resins, segmented polyurethanes, curing kinetics.