

Modifikacija epoksidnih smola termoplastičnim segmentiranim poliuretanim na osnovu polikarbonatnog diola

Jelena Pavličević¹, Mirjana Jovičić¹, Vesna Simendić¹, Oskar Bera¹, Radmila Radičević¹, Milena Špirková²

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

²Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Prague, Czech Republic

Izvod

Sintetisani su epoksidni hibridi dodavanjem različitog udela termoplastičnih poliuretana u cilju dobijanja epoksidnog materijala sa poboljšanim mehaničkim i toplotnim svojstvima. Proučavan je uticaj masenog udela sintetisanih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola, kao i udela tvrdih segmenata elastomera na proces umrežavanja epoksidnih kompozita, kao i na toplotna i mehanička svojstva umreženih uzoraka. Kinetički modeli izokonzervacije: dva integralna (Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose) i jedan diferencijalni (Friedman) su primenjeni za analizu DSC podataka dobijenih programiranim zagrevanjem uzoraka od 30 do 300 °C, pri tri različite brzine zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min). Utvrđeno je da dodatak poliuretana utiče na mehanička svojstva modifikovanih epoksidnih uzoraka (zateznu čvrstoću, tvrdoću i prekidno izduženje).

Ključne reči: epoksid, segmentirani poliuretani, DSC, kinetika umrežavanja, mehanička svojstva.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Veliki broj istraživanja posvećen je modifikovanju epoksidnih smola radi poboljšanja njihovih mehaničkih i toplotnih svojstava. Nađeno je da pomenuta svojstva, kao i adhezija smole mogu biti poboljšani dodatkom različitih neorganskih nanočestica [1,2], modifikacijom epoksidne smole neorganskim punilima mikro dimenzija [3], različitim vrstama guma [4], kao i modifikacijom termoplastičnim polimerima kao punilima [5–9]. Radi poboljšavanja mehaničkih svojstava, Wang i Chen [10] su modifikovali epoksidnu bisfenol A smolu sa poliuretanim čiji je prepolimer imao krajnje aromatske aminske grupe, kao i krajnje fenolne hidroksilne grupe. Rezultati ovog načina modifikacije su pokazali da epoksidne smole modifikovane sa poliuretanim čiji prepolimer sadrži fenolne hidroksilne grupe imaju poboljšana mehanička svojstva u odnosu na smole modifikovane sa prepolimerima sa amino grupama na krajevima. Poliuretanski lanci se mogu ugraditi u epoksidne mreže preko fizičkih i hemijskih veza, obrazujući interpenetriju strukturu. Hsieh i Hanh [11] su ispitivali mehanička svojstva epoksidnih smola modifikovanih poliuretanim na osnovu diola različitih dužina. Harani i saradnici [12] su dokazali da dodatak poliuretana poboljšava mehaničke karakteristike epoksida. Reakcija produživača lanca sa poliuretanskim prepolimerom koji sadrži krajnje izocijanatne grupe uticala je na značajno povećanje otpornosti na udar modifikovanih epoksidnih materijala u odnosu na nemodifikovane. Park i Jin

[13] su ispitivali termomehanička svojstva, kao i slobodnu površinsku energiju smeše epoksid/poliuretan. Polarne komponente slobodne površinske energije su znatno zavisile od dodatka poliuretana, koji je izazvao povećanje otpornosti na udar pri niskim temperaturama. Poboljšanje mehaničkih svojstava je nastalo kao rezultat ostvarenih vodoničnih veza između epoksidne smole i uretanskih grupa u poliuretanu. Istraživan je uticaj dodatka poliuretana sa različitim izocijanatnim indeksom na mehanička i toplotna svojstva epoksidnih smola [14]. Najveće poboljšanje mehaničkih svojstava modifikovanih epoksida je postignuto dodavanjem poliuretana sa viškom izocijanatnih grupa, koji je omogućio reakciju kalemljenja modifikatora i epoksidne matrice, i na taj način uticao na dobijanje epoksidnog hibridnog materijala sa boljim mehaničkim karakteristikama.

Jedan od načina poboljšanja mehaničkih svojstava epoksidnih smola jeste njihova modifikacija termoplastičnim poliuretanskim elastomerima dobijenim na osnovu polikarbonatnog diola. Zbog biodegradabilnosti, biokompatibilnosti i jedinstvenog hemijskog sastava, kao i dobrih mehaničkih karakteristika [15] u širokom opsegu temperatura i deformacije ovi poliuretani služe za specijalne namene, a njihova najznačajnija primena je u oblasti medicine [16–20]. Neobična elastičnost poliuretanskih materijala potiče od termodinamičke nekompatibilnosti segmenata, a mehanička svojstva veoma zavise od stepena mikrofaznog razdvajanja, koji ne zavisi samo od sposobnosti tvrdih segmenata da obrazuju vodonične veze, nego i od hemijske strukture i sastava poliuretanskih materijala [21,22].

Poznato je da fizička svojstva umreženih epoksidnih smola zavise od stepena umreženosti [23], uslova

NAUČNI RAD

UDK 678.686.017:678.664:66.018:544

Hem. Ind. 68 (6) 755–765 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND130904086P

Prepiska: J. Pavličević, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija.

E-pošta: jelenapavlicevic@gmail.com

Rad primljen: 4. septembar, 2013

Rad prihvaćen: 26. novembar, 2013

umrežavanja [24,25], kao i vremena i temperature umrežavanja [26]. Iz tog razloga, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) [27] je našla široku primenu za ispitivanje veze između procesa umrežavanja i krajnjih svojstava nemodifikovanih i modifikovanih epoksidnih smola, u cilju dobijanja materijala visokih performansi [28,29].

U ovom istraživanju, vršena je modifikacija epoksidne smole dodatkom alifatskih termoplastičnih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola. Primenom kinetičkih modela izokonverzije: dva integralna (Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose) i jednog diferencijalnog (Friedman) za analizu DSC podataka, proučavan je uticaj udela sintetisanih poliuretana (5, 10 i 15 mas.% u odnosu na epoksid), kao i udela tvrdih segmenata elastomera (20, 25 i 30 mas.%) na proces umrežavanja epoksidnih materijala, kao i na mehanička svojstva dobijenih epoksidnih hibrida.

EKSPERIMENTALNI DEO

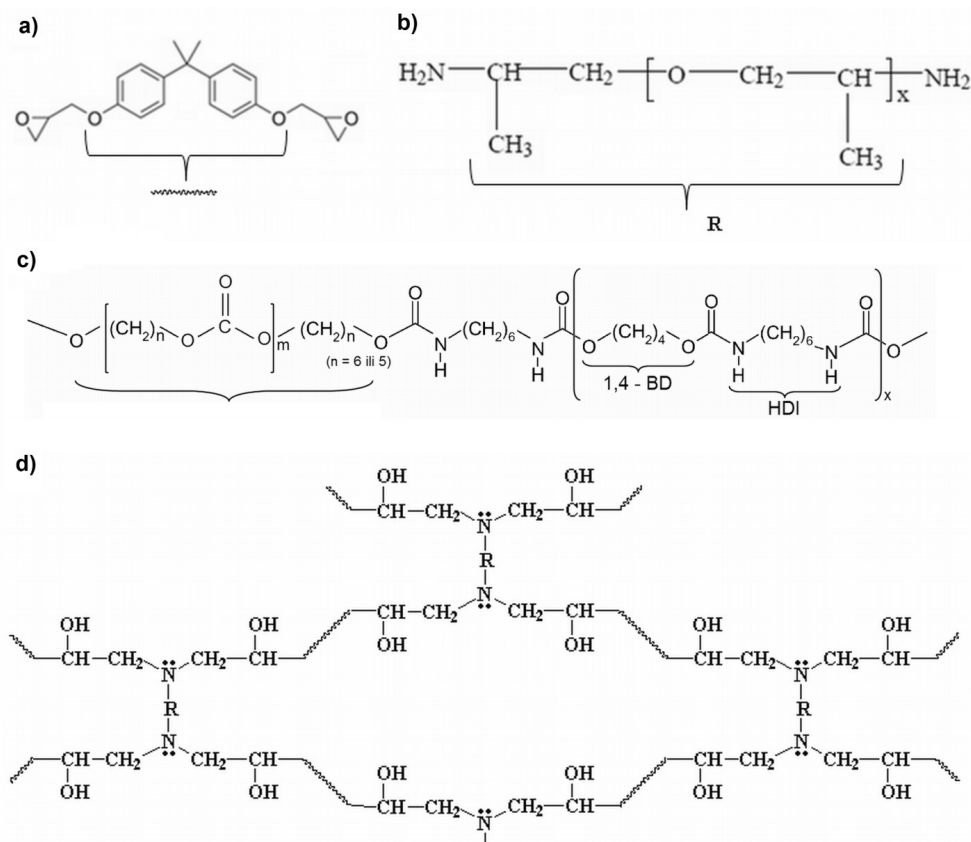
Materijali

Za sintezu termoplastičnih poliuretana korišćene su sve alifatske polazne komponente. Polikarbonatni diol

oznake 5651, molske mase oko 1000 g/mol, je dobijen od proizvođača Asahi Kasei korporacija. Ovaj polikarbonatni diol u lancu sadrži isti broj pentanskih i heksanskih jedinica, i njegove karakteristike su: hidroksilni broj, 111,4 mg KOH/g; sadržaj vode, 0,0052 mas.%, viskoznost na 5 °C, 1619 Pa s. Produživač lanca, 1,4-butandiol (BD), heksametilen-diiocijanat (HDI), i katalizator, dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL), su korišćeni od proizvođača Fluka. Za pripremu epoksidne komponente hibridnih materijala korišćene su sledeće sirovine: diglicidiletar bisfenola A (DGEBA, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) i poli(oksipropilen)diamin (Jeffamine D-2000, Huntsman International LLC), čije su hemijske strukture prikazane na slici 1a i b, redom.

Postupak modifikacije epoksidnih smola

Za dobijanje hibridnih epoksidnih materijala, korišćeni su termoplastični poliuretanski materijali u obliku filmova (slika 1c) sa različitim udelom tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%) koji su određeni kao odnos zbira mase diiocijanata HDI i produživača lanca i ukupne mase reaktivne smeše kod dobijanja poliuretana. Detaljan opis jednostepenog postupka sinteze poliuretanskih materijala je prikazan u prethodnom radu [15].



Slika 1. Hemijske strukture: a) diglicidiletra bisfenola A (DGEBA), b) poli(oksipropilen)diamina (Jeffamine D-2000) i c) poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola i d) umrežene epoksidne smole.

Figure 1. Chemical structures of: a) diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA), b) poly(oxypropylene)diamine (Jeffamine D-2000) and c) polycarbonate-based polyurethane and d) cured epoxy resin.

Dobijeni poliuretanski elastomeri stepena kristaličnosti između 11 i 13% [15], su dodavani u epoksid u različitim masenim udelima u odnosu na smolu (5, 10 i 15 mas.%). Pre dodatka u epoksid, poliuretanski materijal je zagrevan na temperaturi topljenja od 110 °C [30] 20 min, u cilju dobijanja rastopa elastomera. Nakon toga, radi umešavanja pripremljenog rastopa poliuretana i epoksida, vršeno je mešanje smeše pomoću magnetne mešalice 2 h na 40 °C. Zatim je, zbog bolje homogenizacije, smeša dodatno mešana 20 min u ultrazvučnom kupatilu. Nakon toga, u tako pripremljenu dvokomponentnu smešu dodavan je umreživač Jeffamine D-2000. Nova reakciona smeša je zatim postavljena 1 h u vakuum sušnicu radi otklanjanja zaostalih mehurova zarobljenog vazduha. U cilju dobijanja epoksidnih uzoraka u obliku standardnih epruveta za ispitivanje mehaničkih svojstava, reakciona smeša je izlivena u kalupe (SRPS G. S2. 612 standard). Nakon 24 h na sobnoj temperaturi, kalupi su stavljeni u sušnicu, gde je proces umrežavanja trajao dodatnih 4 h na temperaturi od 140 °C.

Praćenje umrežavanja primenom diferencijalno skenirajuće metode

Umrežavanje modifikovanih epoksidnih smola je praćeno diferencijalnim skenirajućim kalorimetrom (DSC Q20, TA Instruments), programiranim zagrevanjem od 30 do 300 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Merenja su vršena u atmosferi azota sa protokom od 50 cm³/min. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila oko 7 mg. Prividni stepen umreženosti (α), srazmeran oslobođenoj toploti tokom reakcije, je izračunat preko površine egzotermnog pika.

Modeli izokonverzije [27]

Najčešće korišćena jednačina za opis brzine reakcije umrežavanja pri neizotermnim uslovima je:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

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/(mol K)), t je vreme reakcije (s) i T je temperatura reakcije (K), dok funkcija $f(\alpha)$ zavisi od odabranog kinetičkog modela. Za izračunavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja na osnovu neizotermnih DSC krivih korišćeni su modeli izokonverzije (Ozawa–Flynn–Wall (OFW), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) i Friedman (FR)) koji se zasnivaju na pretpostavci da brzina reakcije za dati stepen konverzije zavisi samo od temperature.

Ozawa–Flynn–Wall [31] model izokonverzije je opisan sledećom jednačinom:

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

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

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3)$$

Kissinger–Akahira–Sunose [32,33] model na osnovu Coats–Redfern aproksimacije [34] je opisan jednačinom:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{RA}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Kao diferencijalni model izokonverzije odabran je Friedman [35] model koji je opisan jednačinom:

$$\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

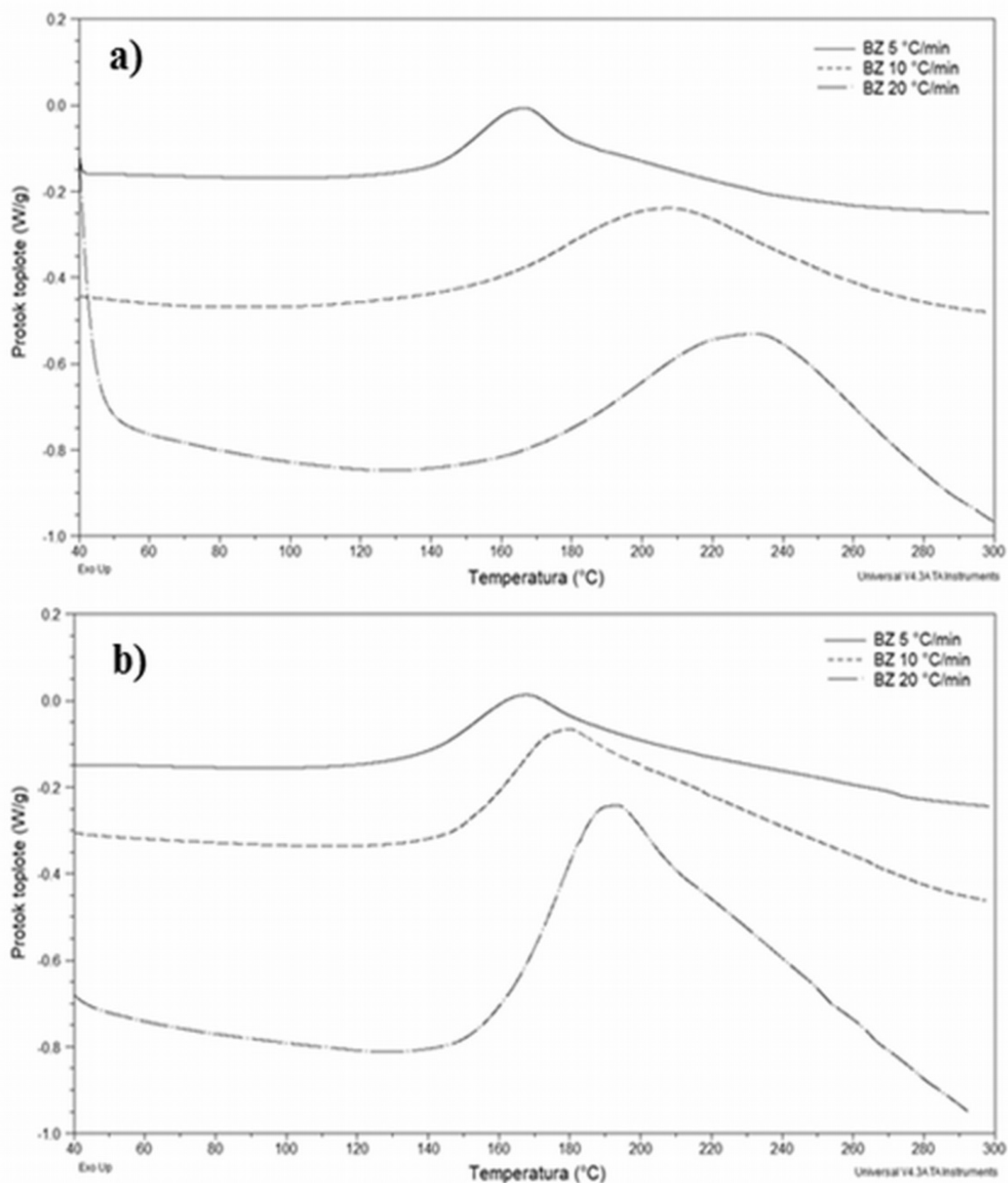
Mehanička ispitivanja

Mehanička ispitivanja epoksidnih materijala (zatezna čvrstoća i izduženje pri kidanju) su rađena na instrumentu Instron 1122 prema SRPS G. S2. 612 standardu (ASTM D882). Veličina uzorka je merena mikrometrom, a brzina pri istezanju je iznosila 100 mm/min. Dobijene vrednosti predstavljaju srednje vrednosti pet merenja. Relativne greške merenja su se kretale u granicama od 2 do 5%. Tvrdoća je određena pomoću Zvik 3100 durometra na šor A skali.

REZULTATI I DISKUSIJA

Umrežavanje epoksidnih smola poli(oksipropilen)diaminom (DGEBA/Jeffamine D-2000) je veoma složeno i može da obuhvata nekoliko različitih hemijskih reakcija, ali se može pretpostaviti da se proces umrežavanja prvenstveno odigrava reakcijom između epoksidne grupe DGEBA i amino grupe Jeffamine D-2000 (slika 1d). Do sada nema mnogo podataka o uticaju dodatka termoplastičnih poliuretana na proces umrežavanja modifikovanih epoksidnih smola. Pretpostavlja se da dolazi do stvaranja fizičkih veza, odnosno, vodoničnih veza između atoma kiseonika iz OH grupa umrežene epoksidne smole i atoma vodonika iz NH grupa tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretanskih elastomera. Na slici 2a date su DSC krive umrežavanja nemodifikovanih sistema DGEBA/Jeffamine D-2000, a na slici 2b prikazane su DSC krive umrežavanja hibrida modifikovanih sa 15 mas.% termoplastičnih poliuretana sa 20 mas.% tvrdih segmenata, za sve tri brzine zagrevanja.

Za sve ispitane nemodifikovane i modifikovane epoksidne uzorke dobijen je širok egzotermni pik na DSC krivoj koji predstavlja reakciju umrežavanja. Sa slike 2 može se uočiti da brzina zagrevanja ima veliki uticaj na



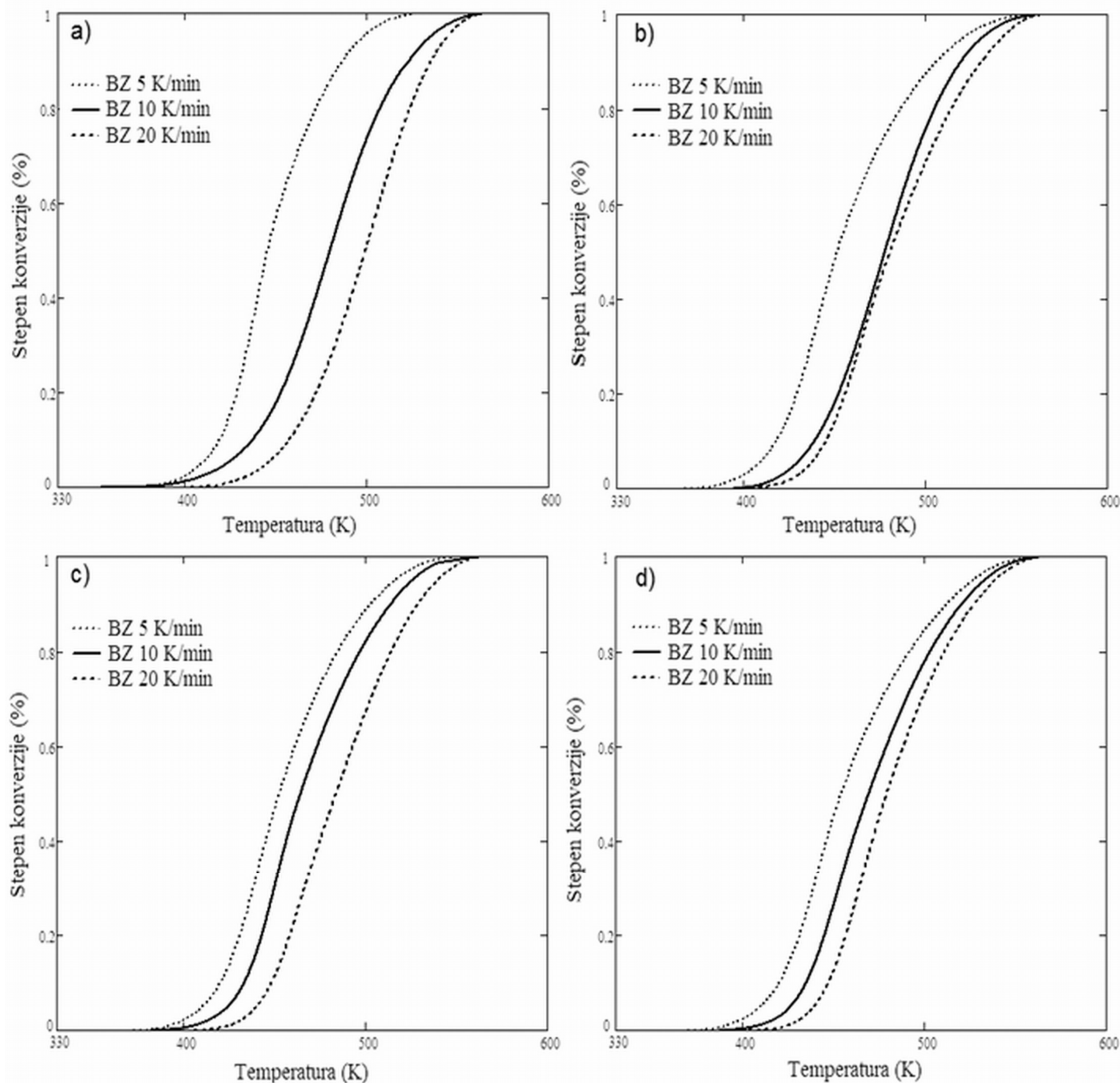
Slika 2. DSC krive umrežavanja epoksidnih sistema pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min: a) DGEBA/Jeffamine D-2000 i b) hibrida koji sadrži 15 mas.% termoplastičnih poliuretana sa 20 mas.% tvrdih segmenata.
 Figure 2. DSC Curves of the curing of epoxy systems at different heating rates (5, 10 and 20 °C/min): a) DGEBA/Jeffamine D-2000 and b) hybrid with 15 wt.% of thermoplastic polyurethanes with 20 wt.% of hard segments.

umrežavanje. Sa porastom brzine zagrevanja površina egzotermnog pika raste i pikovi se pomeraju ka višim temperaturama. Na osnovu dobijenih DSC termograma izračunata je zavisnost stepena reagovanja od temperature (slika 3), sa koje se, takođe, zapaža da umrežavanje zavisi od brzine zagrevanja.

Na slici 4 je prikazan uticaj udela tvrdih segmenata u poliuretanu pri konstantnom masenom sadržaju poli-

uretana od 5 (slika 4a), 10 (slika 4b) i 15 mas.% (slika 4c), na umrežavanje epoksidnih uzoraka, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

Pri dodatku malog sadržaja (5 mas.%) poliuretana, uticaj udela tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%) na pomeranje temperature maksimalne brzine reakcije umrežavanja nije uočen (slika 4a), i ona iznosi za sve modifikovane uzorke 179 °C. Na slici 4b i c može se



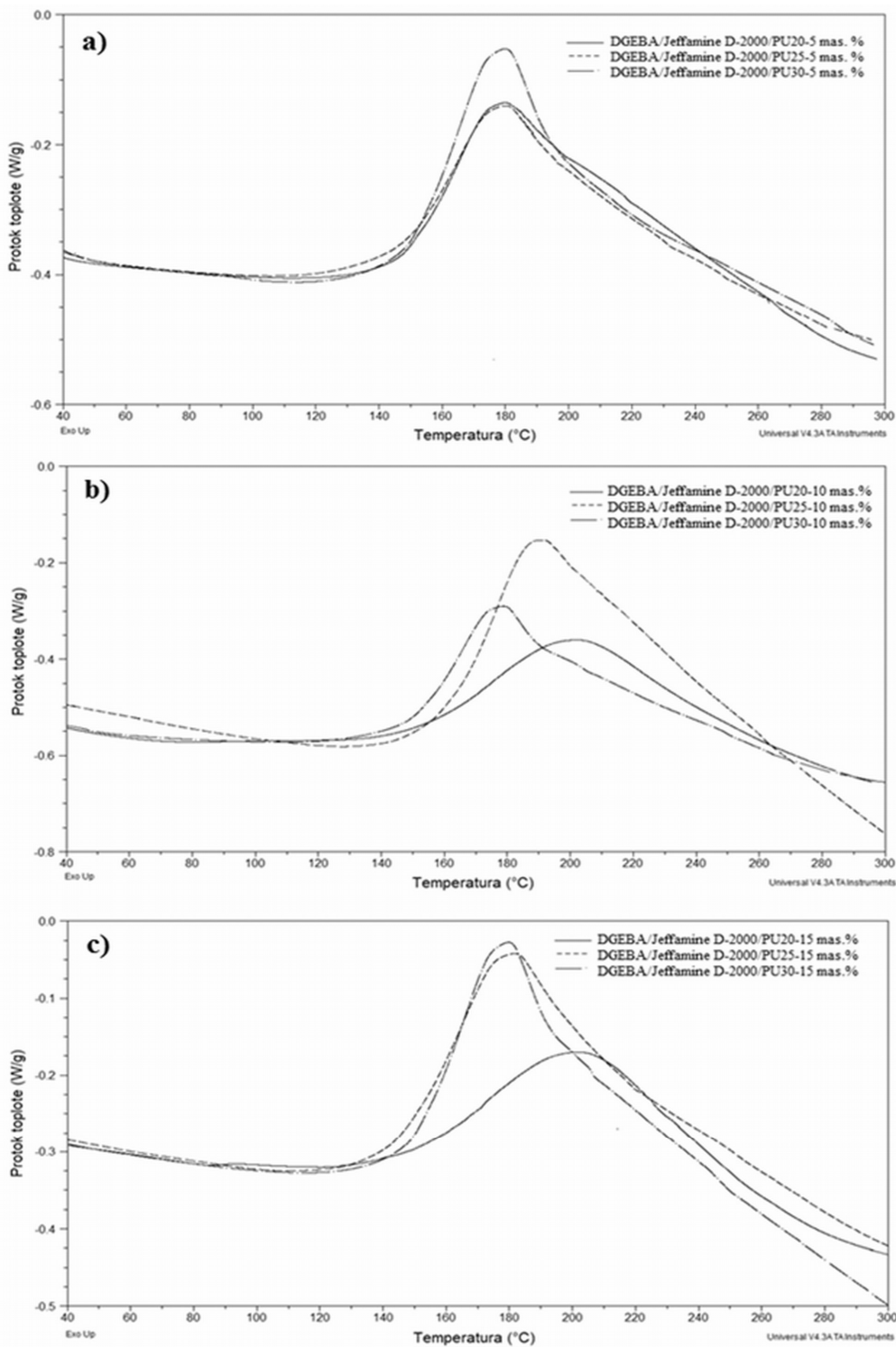
Slika 3. Zavisnost stepena reagovanja od temperature pri različitim brzinama zagrevanja: a) DGEBA/Jeffamine D-2000; b) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-5 mas.%; c) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-10 mas.%; d) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-15 mas.%.
 Figure 3. The conversion degree dependence on temperature recorded at different heating rates; a) DGEBA/Jeffamine D-2000; b) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-5 wt.%; c) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-10 wt.% and d) DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20-15 wt.%.

videti da se sa porastom udela tvrdih segmenata pri većem sadržaju poliuretana (10 i 15 mas.%) u reakcionoj smeši, temperatura maksimalne brzine reakcije umrežavanja pomera ka nižim vrednostima (od 205 do 179 °C). Ovaj efekat se može pripisati uticaju vodoničnih veza između epoksidnih i uretanskih grupa na reakciju umrežavanja epoksidnih hibridnih materijala [13]. Na osnovu slike 4 može se uočiti da pored toga što se sa porastom udela tvrdih segmenata (od 20 do 30 mas.%) u reakcionoj smeši reakcija umrežavanja pomera na niže temperature, menja se i oblik DSC kriva, na osnovu čega se može pretpostaviti da se menjaju i kinetički parametri, tj. sam mehanizam umrežavanja.

Nagib prvog dela krive umrežavanja, koji je proporcionalan brzini reakcije i samim tim utiče na celu kinetiku umrežavanja, raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata poliuretana. To znači da u prisustvu poliure-

tana sa najmanjim udelom tvrdih segmenata (20 mas.%) reakcija započinje ranije, ali traje duže, jer je brzina reakcije manja.

U tabeli 1 date su izračunate vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja, ΔH , čistog epoksida i reakcione smeše epoksida koja sadrži poliuretan (serije DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20, DGEBA/Jeffamine D-2000/PU25 i DGEBA/Jeffamine D-2000/PU30), dobijene pri različitim brzinama zagrevanja reakcione smeše. Na osnovu datih podataka za sve ispitivane serije, uočava se da se sa porastom brzine zagrevanja povećava vrednost ΔH . Nije utvrđena zavisnost promene entalpije reakcije umrežavanja od sadržaja dodatih poliuretana (5, 10 i 15 mas.%), a najveća vrednost ΔH je određena za uzorak sa 30 mas.% tvrdih segmenata poliuretana, pri brzini zagrevanja od 15 °C/min.



Slika 4. DSC krive umrežavanja epoksidnih uzoraka modifikovanih sa a) 5 mas.% poliuretana, b) 10 mas.% poliuretana i c) 15 mas.% poliuretana koji sadrže 20, 25 i 30 mas.% tvrdih segmenata. Brzina zagrevanja je 10 °C/min.
 Figure 4. DSC Curves of the curing of epoxy samples modified with a) 5 wt.% of polyurethanes, b) 10 wt.% of polyurethanes and c) 15 wt.% of polyurethanes with 20, 25 and 30 wt.% of hard segments. Heating rate was 10 °C/min.

Na osnovu DSC podataka za tri brzine zagrevanja, primenjeni su modeli izokonverzije da se razjasni uticaj prisustva poliuretana sa različitim udelima tvrdih segmenata na mehanizam složene reakcije umrežavanja

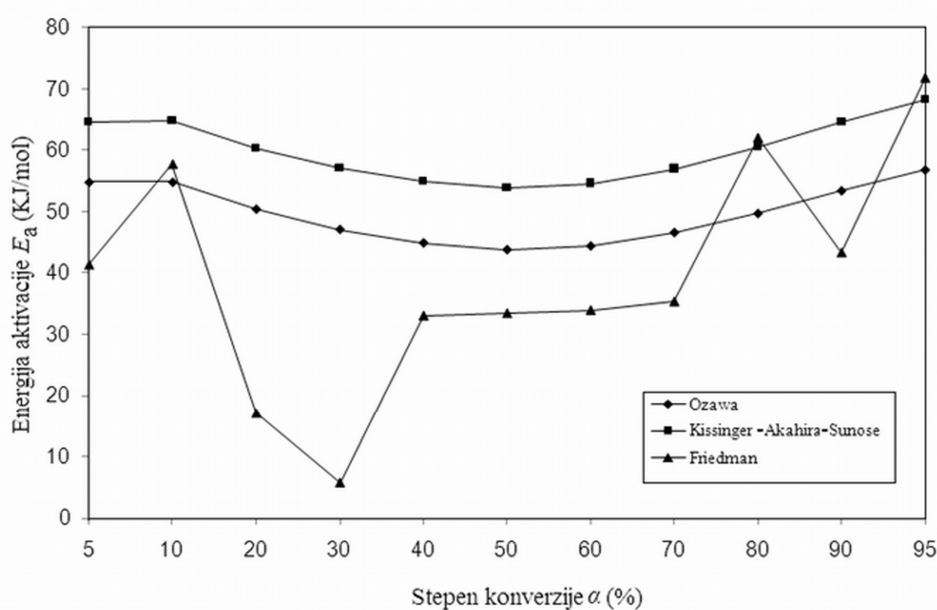
epoksidnih smola. Korišćena su tri modela izokonverzije: dva integralna (Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose) i jedan diferencijalni (Friedman). Primenom ovih modela izračunati su kinetički parametri

Tabela 1. Vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja nemodifikovanih epoksidnih smola, kao i modifikovanih DGEBA uzoraka dodatkom 5, 10 i 15 mas.% poliuretana sa 20 i 30 mas.% tvrdih segmenata, pri različitim brzinama zagrevanja
 Table 1. The values of curing enthalpy of unmodified epoxy resins, as well as modified DGEBA samples with addition of 5, 10 and 15 wt.% of poliurethanes with 20 and 30 wt.% of hard segments, at different heating rates

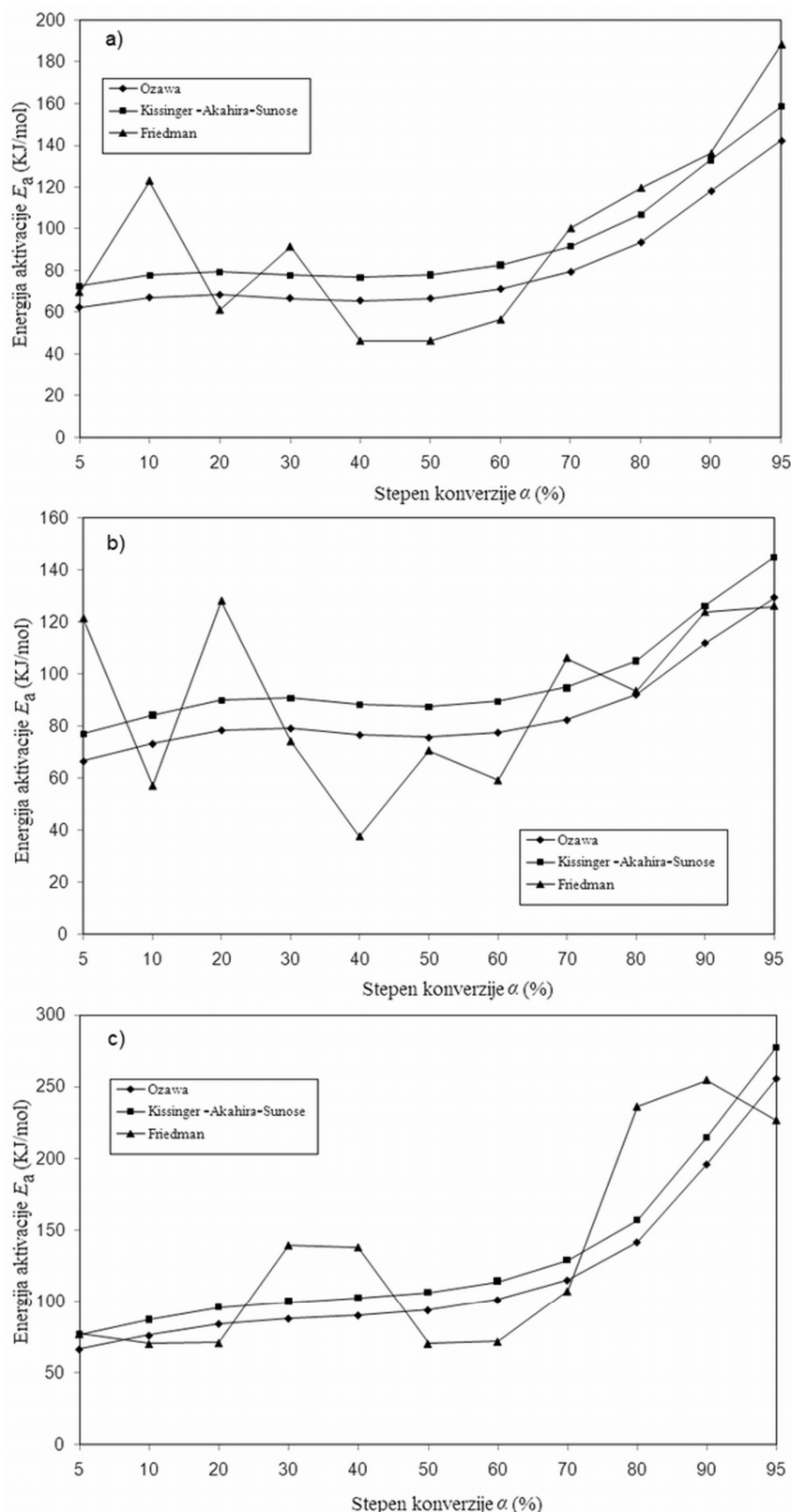
Naziv uzorka	Brzina zagrevanja, °C/min								
	5			10			15		
DGEBA/Jeffamine D-2000	Entalpija, $\Delta H / J g^{-1}$								
	80,4			105,5			103,1		
	Udeo PU, mas.%								
	5	10	15	5	10	15	5	10	15
	Entalpija, $\Delta H / J g^{-1}$								
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20	106,8	109,8	107,1	111,6	123,1	115,3	117,8	135,1	119,4
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU25	111,2	114,6	117,8	119,7	127,0	143,2	124,5	148,0	152,7
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU30	128,7	115,8	119,3	140,4	129,1	149,9	167,7	161,4	168,3

umrežavanja u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95%. Na slikama 5 i 6 prikazane su zavisnosti energije aktivacije, E_a , od stepena reagovanja izračunate primenom sva tri modela izokonverzije, za nemodifikovani sistem DGEBA/Jeffamine D-2000, i za sistem modifikovan poliuretanima sa 20 mas.% tvrdih segmenata. Oza-wa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modeli opisuju sličnu promenu energije aktivacije umrežavanja smola sa stepenom reagovanja (slike 5 i 6), dok je Friedman metod zasnovan na numeričkom diferenciranju, i zbog toga dolazi do odstupanja vrednosti kinetičkih parametara u odnosu na one dobijene primenom Oza-wa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose metoda.

Kod epoksidnih hibrida zapaža se da na početku reakcije za $\alpha < 0,6$ vrednosti E_a za definisane stepene reagovanja su veoma bliske vrednostima energija aktivacije dobijenim za nemodifikovani DGEBA/Jeffamine. Značajne razlike su uočene u drugom delu reakcije, za stepene reagovanja iznad 60%, energije aktivacije znatno rastu sa porastom stepena reagovanja, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežana je pokretljivost molekula reaktanata. Analizom kinetičkih parametara je zaključeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu termoplastičnih poliuretana, čime je pokazano da njihovo prisustvo utiče na ceo mehanizam umrežavanja.



Slika 5. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja hibrida od stepena reagovanja dobijena Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose i Friedman metodom izokonverzije, za nemodifikovani sistem DGEBA/Jeffamine D-2000.
 Figure 5. The activation energy dependence on the curing degree of hybrids, obtained by applying Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose and Friedman isoconversional model, for unmodified system DGEBA/Jeffamine D-2000.



Slika 6. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja hibrida od stepena reagovanja dobijena Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose i Friedman metodom izokonzervije, za DGEBA/Jeffamine D-2000 modifikovan sa poliuretanim koji sadrži 20 mas.% tvrdih segmenta čiji je udeo: a) 5, b) 10 i c) 15 mas.%.

Figure 6. The activation energy dependence on the curing degree of hybrids, obtained by applying Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose and Friedman isoconversional model, for DGEBA/Jeffamine D-2000 modified with different content: a) 5, b) 10 and c) 15 wt.% of polyurethane with 20 wt.% of hard segments.

Uticaj dodatka segmentiranih poliuretana na mehanička svojstva modifikovanih epoksida

U cilju praćenja uticaja dodatka poliuretana sa različitim udelom tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%), kao i uticaja masenog udela poliuretana (5, 10 i 15 mas.%) u odnosu na čist epoksid, određena su mehanička svojstva (vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće na Šoru A skali) odabranih uzoraka i rezultati su prikazani u tabeli 2. Na osnovu specifikacija SRPS G. S2. 612 standarda, za ispitivanje zatezne čvrstoće (σ) i prekidnog izduženja (ϵ) pripremljenih uzoraka u obliku epruveta, vrednosti su dobijene primenom jednačina:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6)$$

Tabela 2. Mehanička svojstva epoksidnih materijala
Table 2. Mechanical properties of epoxy materials

Oznaka uzorka	Udeo PU, mas.%	Zatezna čvrstoća, σ / MPa	Prekidno izduženje, ϵ / %	Tvrdoća, Šor A
DGEBA/Jeffamine D-2000	–	0,41	36	75
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20	5	0,40	239	48
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20	10	0,42	232	50
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU20	15	0,44	227	51
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU25	5	0,43	232	50
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU25	10	0,45	229	53
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU25	15	0,56	107	56
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU30	5	0,45	214	52
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU30	10	0,48	201	58
DGEBA/Jeffamine D-2000/PU30	15	0,59	102	63

$$\epsilon [\%] = 100 \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7)$$

gde je: F - sila izmerena kod kidanja (N); A_0 – površina poprečnog preseka (mm^2); Δl – promena dužine (mm); l_0 – početna dužina uzorka pre istezanja (mm).

Na osnovu rezultata datih u tabeli 2, može se uočiti da zatezna čvrstoća modifikovanih epoksidnih uzoraka raste sa porastom udela tvrdih segmenata poliuretana, kao i sa porastom masenog udela elastomera u odnosu na čist epoksid. Najveća vrednost zatezne čvrstoće (0,59 MPa) je dobijena za uzorak modifikovan sa 15 mas.% poliuretana koji sadrži 30 mas.% tvrdih segmenata. Modifikacijom termoplastičnim segmentiranim poliuretanima na osnovu polikarbonatnog diola značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola što je i očekivano zbog fleksibilnosti mekih segmenata elastomera. Epoksidi modifikovani sa najmanjim udelom tvrdih segmenata (najvećim udelom mekih segmenata), kao i epoksidi modifikovani sa najmanjim masenim udelom pri istom sadržaju tvrdih segmenata poli-

uretana od 25 mas.%, imaju najveće vrednosti prekidnog izduženja (227 i 232%, redom) u odnosu na epoksid bez poliuretana čije vrednost za ϵ iznosi 36%. Dobijeni rezultati su u skladu sa vrednostima pronađenim u literaturi za slične epoksidne sisteme [36]. Dodatkom poliuretana tvrdoća po Šoru A se smanjuje (za nemodifikovani epoksid iznosi 75 Šor A). Sa porastom udela tvrdih segmenata poliuretana dodatih u istom masenom procentu u epoksidnu matricu, tvrdoća raste. Takođe, porast tvrdoće modifikovanih epoksida je uočen i dodatkom većeg masenog sadržaja poliuretana pri istom udelu tvrdih segmenata (Tabela 2).

ZAKLJUČCI

Sintetisana je serija epoksidnih smola modifikovanih poliuretanima na osnovu polikarbonatnog diola i ispitan je uticaj masenog udela sintetisanih poliuretana na

osnovu polikarbonatnog diola (5, 10 i 15 mas.% u odnosu na epoksid), kao i udela tvrdih segmenata elastomera (20, 25 i 30 mas.%) na proces umrežavanja epoksidnih kompozita. Sa porastom udela tvrdih segmenata pri većem sadržaju poliuretana (10 i 15 mas.%) u reakcionoj smeši, temperatura maksimalne brzine reakcije umrežavanja se pomera ka nižim vrednostima (od 205 do 179 °C). Primenom tri modela izokonverzije: dva integralna (Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose) i jednog diferencijalnog (Friedman) izračunate su vrednosti za energije aktivacije umrežavanja epoksidnih hibridnih materijala. Značajne razlike su uočene u drugom delu reakcije umrežavanja epoksida, za stepene reagovanja iznad 60%, energije aktivacije znatno rastu sa porastom stepena reagovanja, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija usporena i otežana je pokretljivost molekula reaktanata. Analizom kinetičkih parametara je zaključeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu termoplastičnih poliuretana na osnovu polikarbonatnih diola, čime je pokazano da njihovo prisustvo utiče na ceo mehanizam umreža-

vanja. Epoksid sa najvećim sadržajem tvrdih segmenata poliuretana ima najveću vrednost zatezne čvrstoće (0,59 MPa) što je i očekivano usled prisustva najveće koncentracije čvorova fizičkih mreža. Dodatkom termoplastičnih segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola, usled velike fleksibilnosti mekih segmenata elastomera.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat III 45022), i Pokrajinskom sekretarijatu za nauku i tehnološki razvoj (projekat 114-451-2396/2011-01). M. Š. duhuje zahvalnost „the Grant Agency of the Czech Republic“ (Czech Science Foundation, project No. P108/10/0195).

LITERATURA

- [1] C. Basara, U. Yilmazer, G. Bayram, Synthesis and characterization of epoxy based nanocomposites, *Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 1081–1086.
- [2] X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer* **42** (2001) 1303–1310.
- [3] N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar, Modification of Epoxy Resin with Kaolin as a Toughening Agent, *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 861–878.
- [4] N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar, Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 251–264.
- [5] J.L. Hedrick, I. Yilgor, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, Chemical modification of matrix Resin networks with engineering thermoplastics, *Polym. Bull.* **13** (1985) 201–208.
- [6] M. Frigione, D. Acierno, L. Mascia, Miscibilization of low molecular weight functionalized polyethylenes in epoxy resins: Part 2. Effects of curing on morphological features and mechanical properties, *Adv. Polym. Technol.* **18** (1999) 237–253.
- [7] D.J. Hourston, J.M. Lane, N.A. MacBeath, Toughening of Epoxy Resins with Thermoplastics II. Tetrafunctional Epoxy-polyetherimide Blends, *Polym. Inter.* **26** (1991) 17–21.
- [8] M. Rong, H. Zeng, Polycarbonate-epoxy semi-interpenetrating polymer network: 2. Phase separation and morphology, *Polymer* **38** (1997) 269–277.
- [9] M. Bakar, I. Wojtania, I. Legocka, J. Gospodarczyk, Property enhancement of epoxy resins by using a combination of polyamide and montmorillonite, *J. Adv. Polym. Technol.* **26** (2007) 223–231.
- [10] H.H. Wang, J.C. Chen, Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated or amine-terminated polyurethanes, *Polym. Eng. Sci.* **35** (1995) 1468–1475.
- [11] K.H. Hsieh, J.L. Han, Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. I. mechanical behavior, *J. Polym. Sci.* **28** (1990) 623–630.
- [12] H. Harani, S. Fellahi, M. Bakar, Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* **70** (1998) 2603–2618.
- [13] S.J. Park, J.S. Jin, Energetic studies on epoxy-polyurethane interpenetrating polymer networks, *Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 775–780.
- [14] M. Bakar, R. Duk, M. Przybyłek, M. Kostrzewa, Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane, *J. Reinf. Plast. Compos.* **28** (2009) 2107–2118.
- [15] M. Špírková, J. Pavličević, A. Strachota, R. Poreba, O. Bera, L. Kaprálková, J. Baldrian, M. Šlouf, N. Lazić, J. Budinski-Simendić, Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship, *Eur. Polym. J.* **47** (2011) 959–972.
- [16] J.W. Boretos, W.S. Pierce, A new elastomer for biomedical applications, *Science* **158** (1967) 1481–1482.
- [17] E.M. Christenson, J.M. Anderson, A. Hiltner, Biodegradation Mechanisms of Polyurethane Elastomers, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **42** (2007) 312–323.
- [18] K.D. Andrews, P. Feugier, R.A. Black, J.A. Hunt, Vascular prostheses: Performance related to cell-shear responses, *J. Surg. Res.* **149** (2008) 39–46.
- [19] J. Urbano, F. Manzarbetia, C. Caramelo, Cholesterol embolism evaluated by polarized light microscopy after primary renal artery stent placement with filter protection, *J. Vasc. and Interv. Radiol.* **19** (2008) 189–194.
- [20] K.B. Chandran, S.H. Kim, G. Han, Stress distribution on the cusps of a polyurethane trileaflet heart valve prosthesis in the closed position, *J. Biomech.* **24** (1991) 385–395.
- [21] Y.S. Kim, J.S. Lee, Q. Ji, J.E. McGrath, Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers, *Polymer* **43** (2002) 7161–7170.
- [22] S. Velankar, S.L. Cooper, Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length, *Macromolecules* **31** (1998) 9181–9192.
- [23] S. Montserrat, J. Málek, A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin, *Thermochim. Acta* **228** (1993) 47–60.
- [24] D. Rosu, F. Mustata, C.N. Cascaval, Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta* **370** (2001) 105–110.
- [25] S. Montserrat, Calorimetric measurement of the maximum glass transition temperature in a thermosetting resin, *J. Thermal. Anal.* **40** (1993) 553–563.
- [26] C.N. Cascaval, D. Rosu, A. Stoleriu, Curing of some epoxy-acrylate glycidyl ethers based on para-alkyl substituted phenols, *Polym. Deg. Stab.* **55** (1997) 281–285.
- [27] M.C. Jovičić, O.J. Bera, J.M. Pavličević, V.B. Simendić, R. Ž. Radičević, The influence of montmorillonite content on the kinetics of curing of epoxy nanocomposites, *Hem. Ind.* **66** (2012) 863–870.
- [28] R. Thiagarajan, P.V. Reddy, S. Sridhar, M.C. Ratra, Determination of cure schedules of epoxies by differential scanning calorimetry, *J. Thermal. Anal.* **36** (1990) 277–287.

- [29] D. Roşu, C.N. Caşcaval, F. Mustată, C. Ciobanu, Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data, *Thermochim. Acta* **383** (2002) 119–127.
- [30] O. Bera, B. Pilić, J. Pavličević, M. Jovičić, B. Holló, K. Mészáros Szécsényi, M. Špírková, Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites, *Thermochim. Acta* **515** (2011) 1–5.
- [31] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2** (1970) 301–324.
- [32] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702–1706.
- [33] T. Akahira, T. Sunose, Trans. Joint convention of four electrical institutes, Research Report, Chiba Institute of Technology Sci. Technol. **16** (1971) 22–31.
- [34] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* **201** (1964) 68–69.
- [35] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci.* **6** (1964) 183–195.
- [36] L. Liu, H. D. Wagner, Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 1861–1868.

SUMMARY

MODIFICATION OF EPOXY RESINS WITH THERMOPLASTIC SEGMENTED POLYCARBONATE-BASED POLYURETHANES

Jelena Pavličević¹, Mirjana Jovičić¹, Vesna Simendić¹, Oskar Bera¹, Radmila Radičević¹, Milena Špírková²

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia

²Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Prague, Czech Republic

(Scientific paper)

In this paper, the epoxy hybrid materials were synthesized by addition of thermoplastic segmented aliphatic polyurethanes with good elastic properties. The modified epoxy samples were obtained by curing of previously homogenized mixture of prepared polyurethane melts, epoxy resin and crosslinking agent Jeffamine D-2000. The influence of different weight content of polyurethanes (5, 10 and 15 wt.% compared to pure epoxy resin), as well the influence of different hard segments of elastomers (20, 25 and 30 wt.%), on the curing of modified epoxy systems was studied. The curing was followed by differential scanning calorimetry (DSC), in dynamic regime from 30 to 300 °C, at three heating rates (5, 10 and 20 °C/min). With the increase of hard segments in content of polyurethanes added in higher concentration (10 and 15 wt.%) into epoxy matrix, the temperature of maximum ratio of curing was shifted to lower values (from 205 to 179 °C). Obtained DSC data were analysed using two integral methods (Ozawa–Flynn–Wall and Kissinger–Akahira–Sunose) and one differential kinetic model (Friedman). The significant differences were observed in the second part of the epoxy curing (for the reaction degrees higher than 60%), where the values of activation energies remarkably increase. The addition of polyurethane elastomers retarded the curing process due to decreased mobility of reactant molecules caused by higher viscosity of reaction mixture. By detailed analysis of determined kinetic parameters, it is concluded that the influence of slow diffusion is more pronounced in the presence of thermoplastic polycarbonate-based polyurethanes, which confirmed their effect on the mechanism of epoxy curing. The highest tensile strength and hardness showed the DGEBA modified with the polyurethane with the highest hard segment content. The tensile strength of modified epoxy was increased by increasing the hard segment in content of polyurethane and its concentration in matrix. The elongation at break of modified epoxy samples was significantly improved by addition of polycarbonate-based polyurethanes with low hard segment content, due to higher content of flexible soft segment chains.

Keywords: Epoxy • Segmented polyurethanes • DSC • Curing kinetics • Mechanical properties