

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРДОВЫМ ПОЛИСУЛЬФОНОМ

А.А. Абдувахидова¹, С.В. Полунин^{1*}, канд. хим. наук, И.Ю. Горбунова¹, д-р хим. наук,
Д.А. Константинова¹, В.В. Шутов¹, Д.А. Трофимов², канд. техн. наук,
Е.В. Беляева², канд. техн. наук, Т.И. Андреева³, д-р техн. наук

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (Москва, 125047, Россия; *e-mail: mcpion@gmail.com)

²АО «НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова» (Московская область, г. о. Солнечногорск, пгт. Андреевка, 141551, Россия)

³АО «Институт пластмасс» (Москва, 111024, Россия)

Поступила в редакцию 16.02.2026

Принята после доработки 19.03.2026

Принята к публикации 15.04.2026

DOI: 10.31044/1813-7008-2026-0-7-24-30

Статья посвящена исследованию кинетики отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного кардовым сополимером полисульфона. При помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что на начальной стадии процесс отверждения удовлетворительно описывается кинетическим уравнением второго порядка. Установлено, что введение полисульфона приводит к снижению энергии активации реакции в среднем на 8–17 кДж/моль. Показано, что при степени конверсии выше 0,7 процесс отверждения описывается кинетическим уравнением с учетом автоторможения, а энергия активации на данной стадии принимает значение 9–12 кДж/моль. Методом Вязовкина рассчитана зависимость энергии активации от степени конверсии для эпокси-полисульфоновых связующих. Выявлено, что повышение содержания термопласта сокращает область высокоэластического состояния реакционноспособной системы.

Ключевые слова: эпоксидная смола, кардовый сополимер полисульфона, дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетика, энергия активации, метод Вязовкина.

Введение

Эпоксидные полимеры находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в аэрокосмической сфере, машиностроении, автомобилестроении, электронике [1–4]. Однако использование данного класса материалов ограничивается их низкой ударной вязкостью и относительно невысокой трещиностойкостью [5]. Для устранения этих недостатков в состав эпоксидных систем вводят различные модификаторы, среди которых наибольшее распространение получили суперконструкционные термопласты, например, полисульфоны (ПСФ), поли-

эфиримиды (ПЭИ), полиариленэфиркетоны (ПАЭК) [6–10]. Их добавление оказывает существенное влияние не только на физико-механические свойства получаемых полимеров, но и на процесс отверждения эпоксидных связующих [11, 12].

Существуют различные методы исследования процесса отверждения, например, осцилляционная и ротационная реометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), инфракрасная и диэлектрическая спектроскопия [13–17]. ДСК является наиболее распространенным из них, так как позволяет определить кинетические параметры протекающей реакции для прогнозирования

многоступенчатых режимов отверждения, что дает возможность достижения оптимальных функциональных свойств конечных изделий на основе термореактивных материалов [18].

Из литературы известно, что процесс отверждения эпоксидных олигомеров с аминными отвердителями удовлетворительно описывается кинетическим уравнением (1) второго порядка [19]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^2, \quad (1)$$

где α — степень конверсии по ДСК; $\frac{d\alpha}{dt}$ — скорость реакции отверждения, мин^{-1} ; k — константа скорости реакции отверждения, мин^{-1} ; t — время отверждения, мин.

Установлено, что в процессе отверждения при достижении определенной степени конверсии возникают диффузионные ограничения, которые в динамическом режиме вызваны гелеобразованием, а в изотермическом — стеклованием реакционноспособной системы [19, 20].

В статье [21] показано, что при глубоких степенях конверсии процесс отверждения переходит в область диффузионного контроля и может быть описан уравнением (2), учитывающим эффект автоторможения [21]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \cdot (1 - \xi \cdot \alpha), \quad (2)$$

где ξ — безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения на завершающей стадии процесса.

Ранее был исследован процесс отверждения эпоксидных связующих, модифицированных полисульфоном марки ПСФФ-70К, с помощью ротационной и осцилляционной реометрии [22]. Однако насколько известно авторам, в настоящее время данные об исследовании калориметрической кинетики отверждения эпоксидных связующих, содержащих вышеупомянутый термопласт, отсутствуют.

Таким образом, цель настоящей работы состоит в определении кинетических параметров отверждения эпоксидных систем, содержащих кардовый сополимер полисульфона.

В данной работе были использованы эпоксидиановый олигомер (ЭО, молекуляр-

ная масса $M_w = 420$ г/моль, Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd., Цзянсу, Китай) и отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС, BASF, Людвигсхафен, Германия). На 100 мас. ч. ЭО подмешивали 30 мас. ч. ДДС, что близко к стехиометрическому соотношению. В качестве термопластичного модификатора применяли кардовый сополимер полисульфона (со-ПСФ) марки ПСФФ-70К (приведенная вязкость — 40,6 мл/г, АО «Институт пластмасс», Москва, Россия). Термопласт вводили в эпоксидную смолу в количестве 10, 15 и 20 мас. ч. при 100 °С в течение 2 ч. Смешение модификатора и отвердителя с ЭО осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки для равномерного распределения компонентов.

Процесс отверждения изучали на приборе DSC Polyma NETZSCH (NETZSCH, Зельб, Германия) в сканирующем режиме со скоростью нагрева 5 °С/мин и в изотермическом режиме при температурах 160, 170 и 180 °С.

С помощью метода ДСК по формуле (3) рассчитали степень конверсии исследуемых эпоксидных связующих:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{total}}, \quad (3)$$

где α — степень конверсии по ДСК; ΔH — теплота процесса при изотермическом режиме отверждения, Дж/г; ΔH_{total} — максимальная теплота процесса, Дж/г, определенная в сканирующем режиме (табл. 1). При определении теплоты процесса отверждения вычитали массу термопластичного модификатора, так как он не является реакционноспособным.

На рис. 1 представлена зависимость степени конверсии по ДСК для немодифицированной системы (см. рис. 1, а), а также для образцов, содержащих 10–20 мас. ч. со-ПСФ (см. рис 1, б–г). Видно, что введение поли-

1. Максимальная теплота процесса отверждения в сканирующем режиме для эпоксидных связующих

Содержание со-ПСФ, мас. ч.	ΔH_{total} , Дж/г
0	385
10	386
15	374
20	378
Среднее значение	381 ± 6

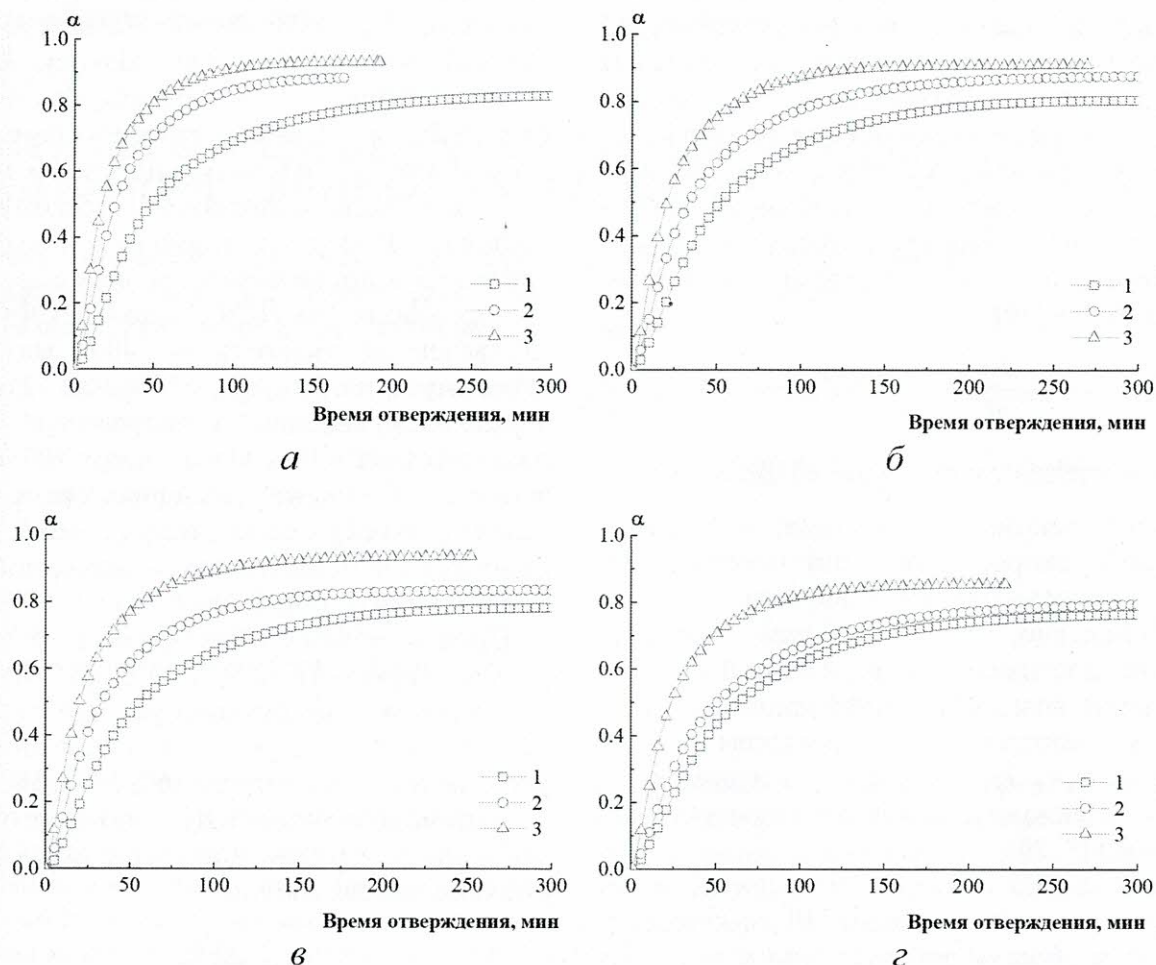


Рис. 1. Зависимость степени конверсии по ДСК от времени отверждения для эпоксидных связующих с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.:
 а — 0; б — 10; в — 15; г — 20 при 160 (1), 170 (2) и 180 °С (3)

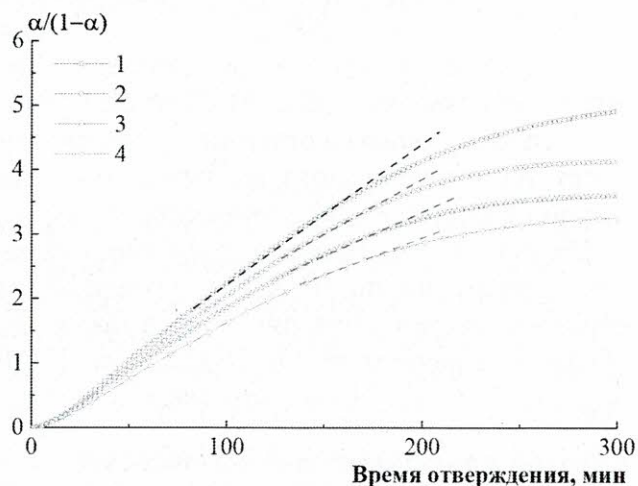


Рис. 2. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для эпоксидных связующих с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.:
 1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 при 160 °С

сульфона в основном приводит к пониженному значению предельной степени кон-

версии α_{∞} . Вероятно, это связано с ростом стерических затруднений в присутствии термопласта вследствие разбавления им реакционноспособной системы, а также ввиду повышения начальной вязкости модифицированных связующих по сравнению с образцом, не содержащим со-ПСФ [22]. В частности, при содержании полисульфона в количестве 20 мас. ч. значение α_{∞} оказывается ниже на 0,10–0,15 по сравнению с чистым эпоксидным связующим.

Кинетическое уравнение второго порядка удовлетворительно описывает изменение степени превращения на начальной стадии отверждения. На рис. 2 представлен график зависимости α от времени отверждения в линейных координатах уравнения (1). По начальному прямолинейному участку (пунктирная линия) определили константу скорости реакции. Видно, что при степени конверсии

2. Данные, полученные реокинетическим и калориметрическим методами

Содержание со-ПСФ, мас. ч.	t^*/t_v , мин		
	160 °C	170 °C	180 °C
0	55/122	42/113	32/110
10	73/123	45/114	37/109
15	74/120	51/115	37/110
20	79/125	55/117	39/112

примерно 0,6–0,7 наблюдается отклонение от линейности. Это связано с переходом процесса отверждения из области кинетического контроля в диффузионную. Далее ввиду появления диффузионных ограничений для описания изменения степени превращения часто используют уравнение (2), учитывающее эффект автоторможения. Видно, что при $\xi = 1$ данное уравнение превращается в кинетическое уравнение второго порядка (1), т.е. при $\alpha_\infty = \xi^{-1}$ скорость реакции $\frac{d\alpha}{dt} = 0$.

Ранее было показано, что время гелеобразования (t^*) в системах, модифицированных со-ПСФ, например, при 160 °C, составляет 55–79 мин в зависимости от содержания термопласта [22]. Соответственно, возникновение диффузионных ограничений в изотермических условиях отверждения связано не с гелеобразованием, а со стеклованием реакционноспособной системы в процессе отверждения. Таким образом, время стеклования (t_v) при переходе в область диффузионного контроля для исследуемых образцов составляет ~109–125 мин в зависимости от температуры протекания реакции (табл. 2). Далее процесс отверждения можно описать вышеупомянутым кинетическим уравнением (2) (рис. 3).

Как видно из табл. 2, повышение температуры приводит к небольшому сокращению времени стеклования ввиду интенсификации процесса формирования сетки физических связей в отверждающейся системе.

На рис. 4 представлена зависимость температуры от времени гелеобразования и времени стеклования исследуемых связующих в координатах, предложенных Гиллхемом [23]. Можно отметить, что чем выше содержание термопласта, тем больше значение t^* , до на-

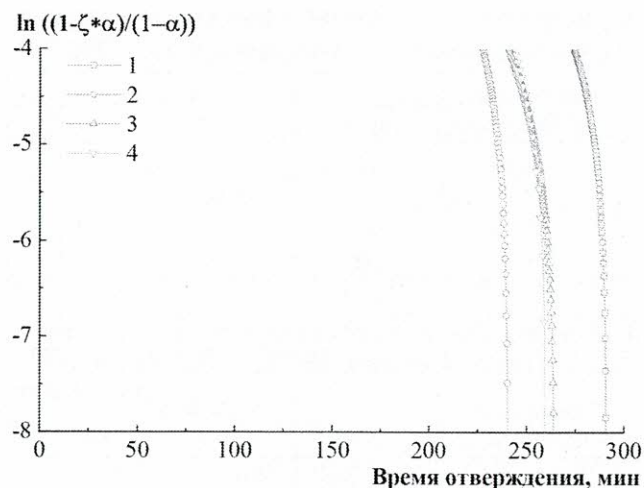


Рис. 3. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения, учитывающего эффект автоторможения, для эпоксидных связующих с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20 при 160 °C

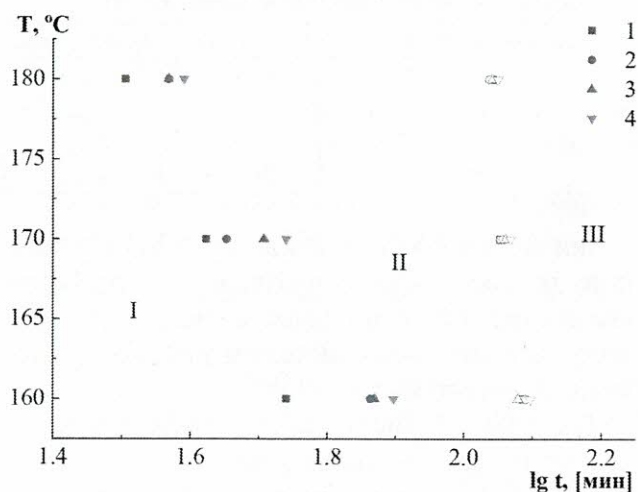


Рис. 4. Диаграмма Гиллхема для эпоксидных связующих с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20. Время гелеобразования (закрашенные символы), время стеклования (полные символы)

ступления которого система находится в вязкотекучем состоянии (см. рис. 4, область I). Таким образом, введение со-ПСФ сокращает область высокоэластического состояния (см. рис. 4, область II) по сравнению с немодифицированным связующим. При этом время перехода образцов в стеклообразное состояние (см. рис. 4, область III) практически не зависит от добавления термопласта. Однако следует принять во внимание тот факт, что степень конверсии в момент стеклования снижается при повышении содержания со-ПСФ в составе связующего (табл. 3). Это связано с повышением температуры стекло-

3. Значение степени конверсии в момент стеклования реакционноспособной системы при 160, 170 и 180 °С

Содержание со-ПСФ, мас. ч.	α при t_g		
	160 °С	170 °С	180 °С
0	0,73	0,86	0,92
10	0,71	0,80	0,89
15	0,68	0,79	0,90
20	0,66	0,70	0,83

4. Значение константы скорости реакции $k \cdot 10^3$, мин⁻¹, и параметра автоторможения ξ при 160, 170 и 180 °С

Содержание со-ПСФ, мас. ч.	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹ / ξ		
	160 °С	170 °С	180 °С
0	22/1,205	40/1,136	63/1,075
10	29/1,250	49/1,149	75/1,099
15	34/1,282	50/1,205	93/1,111
20	40/1,316	56/1,266	97/1,176

5. Результаты расчета энергии активации

Содержание со-ПСФ, мас. ч.	E_k , кДж/моль	E_ξ , кДж/моль
0	86 ± 6	9 ± 1
10	78 ± 6	11 ± 2
15	73 ± 11	12 ± 1
20	69 ± 13	9 ± 2

вания эпоксидной системы, модифицированной теплостойким кардовым сополимером полисульфона, что согласуется с данными, полученными ранее методом динамического механического анализа [24].

По рис. 2 были рассчитаны значения константы скорости реакции (k), а по данным рис. 1 определили параметр ξ как $1/\alpha_\infty$ (табл. 4). На рис. 5 показаны зависимости $\ln k$ и $\ln \xi$ от T в координатах уравнения Аррениуса. Значения k и ξ при трех температурах позволяют рассчитать значения энергии активации начальной (E_k), а также на завершающей (E_ξ) стадии процесса отверждения по уравнениям (4) и (5) соответственно (табл. 5):

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right), \quad (4)$$

$$\xi = \xi_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\xi}{RT}\right), \quad (5)$$

где k_0 и ξ_0 — предэкспоненциальные множители, мин⁻¹; E_k — энергия активации начальной стадии процесса отверждения, кДж/моль; E_ξ — энергия активации реакции отверждения на стадии автоторможения, кДж/моль;

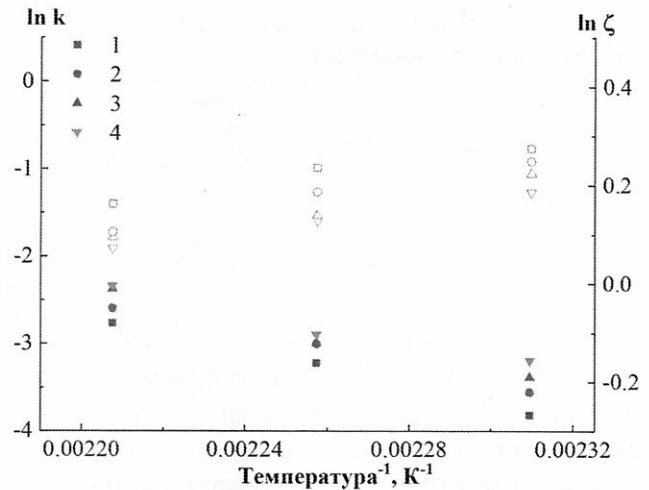


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции k (закрашенные символы) и константы автоторможения ξ (полые символы) от температуры для эпоксидных связующих, с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20

R — универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К); T — температура, К.

На начальном этапе отверждения энергия активации принимает значение 69–83 кДж/моль, а на завершающем — 9–12 кДж/моль. Следует отметить, что в модифицированной системе E_k оказывается ниже на 9–20%, чем при отверждении чистого ЭО, что связано с наличием концевых гидроксильных групп в составе со-ПСФ, которые способствуют протеканию реакции [25–27]. Значения E_ξ сопоставимы с величиной энергии активации диффузионных процессов [28], что полностью подтверждает гипотезу перехода процесса отверждения в диффузионную область в момент стеклования системы.

Применение интегрального безмодельного изоконверсионного метода Вязовкина позволяет рассчитать зависимость энергии активации (E_α) от степени конверсии. Принципиально этот метод основан на следующем соотношении [29]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \left\{ \frac{J[E_\alpha, T_i(t)]}{J[E_\alpha, T_j(t)]} \right\}, \quad (5)$$

$$J[E_\alpha, T] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left[-\frac{E_\alpha}{RT}\right] dt. \quad (6)$$

По данным рис. 6 видно, что до степени конверсии 0,5–0,6 значения энергии акти-

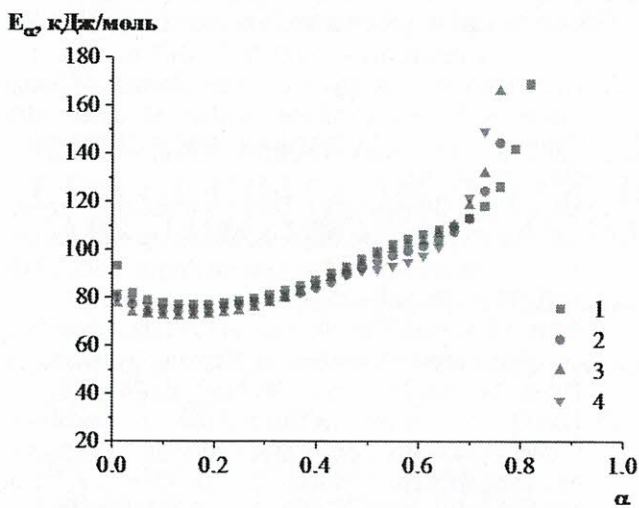


Рис. 6. Зависимость энергии активации от степени конверсии для эпоксидных связующих, с различным содержанием со-ПСФ, мас. ч.:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20

вации как для чистого эпоксидного связующего, так и для содержащего со-ПСФ практически накладываются друг на друга. При $\alpha > 0,5$ система с 20 мас. ч. модификатора характеризуется пониженным значением энергии активации примерно на 10–15 кДж/моль по сравнению с немодифицированным связующим, что коррелирует с результатами расчетов по кинетическому уравнению второго порядка. При степени конверсии выше 0,7 наблюдается резкий рост энергии активации, что связано с возникающей в ходе расчета по абсолютным степеням конверсии ошибки, которая становится более значительной при приближении к $\alpha = 1$ [30].

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что процесс отверждения на начальной стадии описывается кинетическим уравнением второго порядка, а на завершающей стадии при переходе в область диффузионного контроля — уравнением, учитывающим эффект автоторможения. Методом Вязовкина показано, что введение в эпоксидное связующее полисульфона в количестве 20 мас. ч. приводит к снижению энергии активации начальной стадии процесса отверждения до 20% по сравнению с немодифицированной системой. Это свидетельствует о том, что добавление термопласта способствует протеканию реакции, что обусловлено нали-

чием в его составе концевых гидроксильных групп. Введение кардового сополимера полисульфона приводит к сокращению области высокоэластичности на диаграмме Гиллхема, что связано с повышенным временем гелеобразования эпоксидного связующего в присутствии термопласта. Полученные системы могут быть использованы при производстве армированных пластиков, применяемых в авиа- и ракетостроении в качестве полимерной матрицы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-69-00012, <https://rscf.ru/project/25-69-00012/>

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guadagno L. и др. Development of epoxy mixtures for application in aeronautics and aerospace // RSC Adv. 2014. V. 4. No 30. P. 15474–15488.
2. Sakib Md.N., Asif Iqba A. Epoxy Based Nanocomposite Material for Automotive Application- A Short Review // IJAME. 2021. No 3. P. 18.
3. Spee T., Van Duivenbooden C., Terwoert J. Epoxy Resins in the Construction Industry // Annals of the New York Academy of Sciences. 2006. V. 1076. No 1. P. 429–438.
4. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 29. P. 1–11.
5. Jin F.-L., Park S.-J. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer // Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 478. No 1–2. P. 402–405.
6. Zhang J. et al. Advances in Toughening Modification Methods for Epoxy Resins: A Comprehensive Review // Polymers. 2025. V. 17. No 9. P. 1288.
7. Storozhuk I.P. et al. Development of Polyethersulfones for Modification of Epoxy Resins // Polym. Sci. Ser. B. 2024. V. 66. No 4. P. 514–523.
8. Chen H. et al. Mechanical properties of reactive polyetherimide-modified tetrafunctional epoxy systems // Polymer. 2023. V. 270. P. 125763.
9. Kapasharov A.T. et al. The Investigation of Effect of Superconstructive Thermoplastics on the Properties of Epoxy Anhydride Binders // KEM. 2021. V. 899. P. 220–225.
10. Kopitsyna M.N. et al. The Properties of Epoxy Binders Modified by Furan Resin and Polysulfone // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. No 3. P. 299–306.
11. Cruz-Cruz I. et al. Influence of Epoxy Resin Curing Kinetics on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites // Polymers. 2022. V. 14. No 6. P. 1100.

12. **Li G.** et al. Curing kinetics and mechanisms of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy/amine systems using isothermal DSC and NIR // *Thermochimica Acta*. 2010. V. 497. No 1—2. P. 27—34.
13. **Polunin S.V.** et al. Oscillation rheometry of curing process of epoxy binders modified with polyetherimide // *Fine Chem. Technol.* 2025. V. 19. No 6. P. 528—535.
14. **Bornosuz N.V.** et al. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders // *Materials*. 2020. V. 13. No 24. P. 5685.
15. **Achilias D.S.** et al. Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2012. V. 49. No 8. P. 630—638.
16. **Cai H.** et al. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 473. No 1—2. P. 101—105.
17. **Li J.** et al. Curing Kinetics and Dielectric Properties of Anhydride Cured Epoxy Resin With Different Accelerator Contents // *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2023. V. 30. No 1. P. 20—30.
18. **Puhurcuoğlu N., Arman Y.** Parameter estimation of epoxy resin cure kinetics by dynamics DSC data // *Polymers for Advanced Techs.* 2024. V. 35. No 7. P. e6498.
19. **Arinina M.P.** et al. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry // *Polym. Sci. Ser. A*. 2018. V. 60. No 5. P. 683—690.
20. **Verchere D.** et al. Buildup of epoxycycloaliphatic amine networks. Kinetics, vitrification, and gelation // *Macromolecules*. 1990. V. 23. No 3. P. 725—731.
21. **Vyalov A.I.** et al. Study of the effect of modification on the rheokinetics of epoxyamine composition curing using rheometry and differential scanning calorimetry // *Plastičeskie massy*. 2022. V. 1. No 5, 6. P. 13—15.
22. **Polunin S.V.** et al. Studying the Rheokinetics of Curing Processes in Epoxy Amine Binders Modified with Carding Polysulfon // *Polym. Sci. Ser. D*. 2023. V. 16. No 4. P. 824—829.
23. **Enns J.B., Gillham J.K.** Time—temperature—transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets // *J of Applied Polymer Sci.* 1983. V. 28. No 8. P. 2567—2591.
24. **Polunin S.V.** et al. The Influence of Carding Polysulfone on Viscoelastic Properties of Epoxide Polymers // *Polym. Sci. Ser. D*. 2023. V. 16. No 3. P. 678—680.
25. **Ling Q.** et al. Morphology, thermal and mechanical performance of epoxy / polysulfone composites improved by curing with two different aromatic diamines // *J of Applied Polymer Sci.* 2020. V. 137. No 41. P. 49265.
26. **Sun Z.** et al. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // *Polymers*. 2019. V. 11. No 3. P. 461.
27. **Xu W.** et al. Modification of epoxy resins with different molecular weight poly(aryl ether sulfone) as effective toughening agents // *Polymer*. 2025. V. 325. P. 128324.
28. **Claeys L.** et al. Critical assessment of the evaluation of thermal desorption spectroscopy data for duplex stainless steels: A combined experimental and numerical approach // *Acta Materialia*. 2020. V. 186. P. 190—198.
29. **Vyazovkin S.** et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics // *Thermochimica Acta*. 2022. V. 714. P. 179243.
30. **Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.** Kinetic analysis of isothermal cures performed below the limiting glass transition temperature // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. No 2. P. 85—90.

Внимание!

Уважаемые подписчики,

на нашем сайте www.nait.ru доступна подписка на электронные версии всех журналов научно-технического издательства ООО «Наука и технологии». Вы можете оформить подписку как на полнотекстовую версию журнала, так и на одну или несколько интересующих Вас статей.

Кроме того, с 2017 года Вы можете оформить подписку на электронные версии всех наших журналов и на сайте «НАУЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ БИБЛИОТЕКИ» <http://elibrary.ru>.