

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

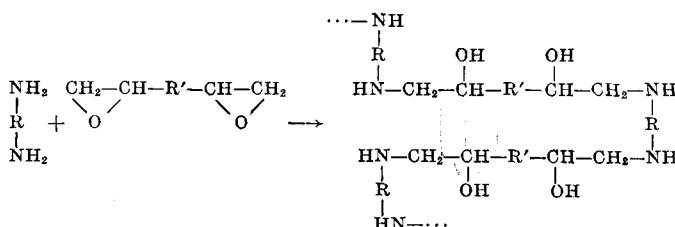
1959

О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ АМИНАМИ

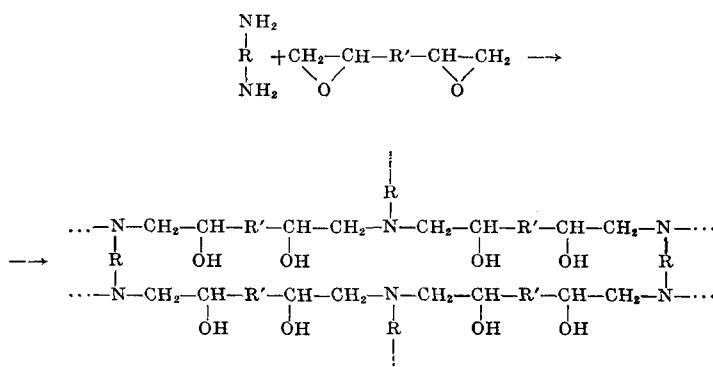
*Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, И. И. Левантовская,
М. С. Акутин*

В качестве отвердителей эпоксидных смол в технике широко применяются различные амины, позволяющие проводить процесс отверждения на холода. В работах [1—4], в которых рассматривается механизм процесса отверждения эпоксидных смол аминами, указывается на возможность замещения как одного, так и обоих атомов водорода аминогруппы по следующей схеме:

(I)



(II)



Однако достаточно четких доказательств протекания этих реакций в литературе не приводится. Вместе с тем возникновение пространственных структур в смоле можно представить только в случае образования третичных аминов (II). Сорокиным и Венковой [5] при изучении взаимодействия модельных веществ (фенилглицидных эфиров) с аминами было показано, что, как правило, в этих случаях образуются третичные основания, т. е. продукты замещения всех атомов водорода аминогруппы аминов.

С целью выяснения характера взаимодействия эпоксидных групп смолы с аминогруппами представляло интерес исследовать реакции эпоксидных смол с различными аминами. В качестве объекта исследования была выбрана эпоксидная смола с молекулярным весом 500. Из ароматических

аминов были взяты анилин, этиланилин и диметиланилин; из аминов жирного ряда — моно-, ди- и триэтаноламины. При использовании аминов мы предполагали, что при введении в смолу первичного амина произойдет резкое нарастание молекулярного веса, обусловленное значительным увеличением длины молекул смолы за счет взаимодействия двух атомов водорода аминогруппы с эпоксидными группами.

В случае введения в смолу вторичного амина нарастание молекулярного веса должно быть значительно меньшим, так как при этом может реагировать лишь один атом водорода аминогруппы с эпоксидной группой смолы. Наконец, при введении третичного амина в смоле не должно наблюдаться заметных изменений свойств.

Об увеличении молекулярного веса мы судили по нарастанию температуры стеклования образцов. Кроме того, изменение содержания эпоксидных групп в продуктах реакции смол с аминами характеризовалось химическими аналитическими методами и при помощи инфракрасной спектроскопии. Образцы смол с добавкой анилина и его производных для снятия термомеханических кривых готовили следующим образом: после введения в смолу соответствующего амина образцы выдерживали при 100—110° в течение 5 час.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые образцов эпоксидных смол с добавкой 20 вес. ч. анилина, этиланилина и диметиланилина на 100 вес. ч. смолы, снятые на динамометрических весах [6]. Как видно из рис. 1,

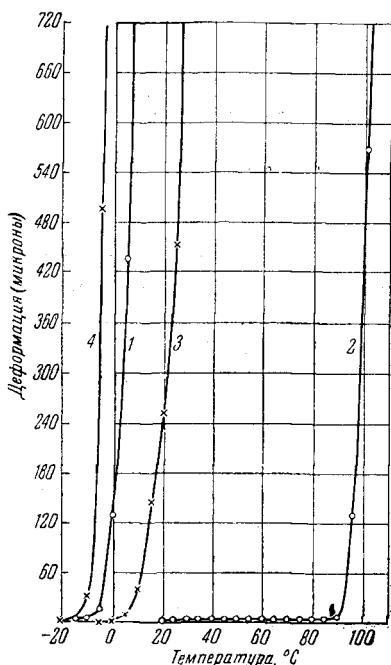


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 0,07 \text{ кг}/\text{см}^2$) для эпоксидной смолы (1); эпоксидной смолы с добавкой анилина (2); этиланилина (3) и диметиланилина (4)

температура стеклования смолы соответствует -5° , температура стеклования образца с анилином $+95^\circ$, с этиланилином $+10^\circ$ и с диметиланилином -10° . Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в случае применения анилина наблюдается наибольшее повышение температуры стеклования, характеризующее нарастание молекулярного веса за счет взаимодействия эпоксидных групп смолы с атомами водорода аминогруппы. В случае же диметиланилина наблюдается даже некоторое понижение температуры стеклования, указывающее на отсутствие в данных условиях химической реакции и связанное с пластифицирующим действием амина*.

Эти данные подтверждаются также результатами определения содержания эпоксидных групп в смоле с добавками ароматических аминов после прогревания при 100—110° в течение 5 час. Так, если условно принять, что в исходной смоле содержится 100% эпоксидных групп, то в смоле с добавкой анилина они почти полностью вступают в реакцию; с этиланилином реагирует 38% эпоксидных групп, а с диметиланилином в этих условиях

* Длительный прогрев образцов смолы с добавкой анилина и его производных (10 час.) при 150—200° показал, что в присутствии анилина и этиланилина смола мало меняет свои свойства и не образует трехмерных структур, в то время как под влиянием диметиланилина происходит отверждение смолы. Механизм этого процесса не совсем ясен; в литературе [7, 8] делаются попытки объяснить этот факт катализитическим действием третичных аминов на процесс отверждения эпоксидных смол.

сохраняются все 100% эпоксидных групп. Подобные же результаты были получены при снятии инфракрасных спектров этих образцов (рис. 2). Как известно [9, 10], для эпоксидной группы характерна полоса 10,9 μ . Из рис. 2 видно, что в случае применения анилина в смоле остается незначительное количество непрореагировавших эпоксидных групп; с этилани-

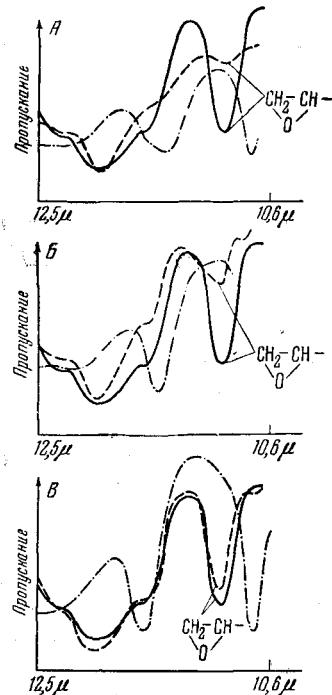


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения в инфракрасной области:

А) эпоксидной смолы (—); анилина (—·—); эпоксидной смолы с добавкой анилина (—·—·—);
Б) эпоксидной смолы (—); этиланилина (—·—); эпоксидной смолы с добавкой этиланилина (—·—·—);
В) эпоксидной смолы (—); диметиланилина (—·—); эпоксидной смолы с добавкой диметиланилина (—·—·—)

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 0,07 \text{ кГ/см}^2$) для эпоксидной смолы (1); эпоксидной смолы с добавкой моноэтаноламина (2); диэтаноламина (3) и триэтаноламина (4)

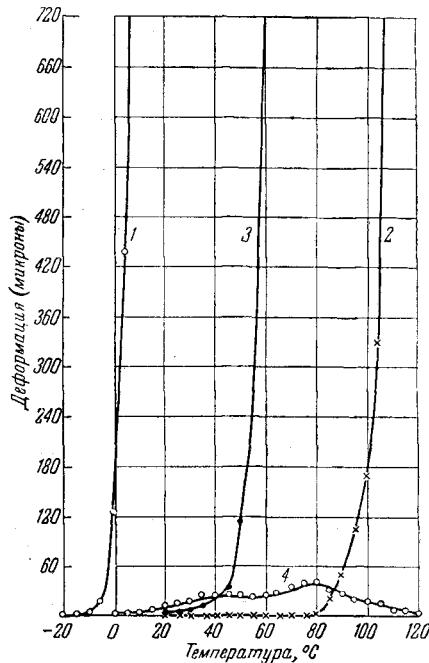


Рис. 3

лином количество непрореагировавших эпоксидных групп возрастает, и, наконец, с диметиланилином количество эпоксидных групп почти не меняется по сравнению с исходной смолой.

Для исследования взаимодействия эпоксидной смолы с моно-, ди- и триэтаноламинами образцы готовили следующим образом: амин вводили в смолу, и образец нагревали до 70° в течение 10 мин. В случае введения моноэтаноламина наблюдается сильная экзотермическая реакция. На рис. 3 представлена зависимость деформации от температуры для эпоксидной смолы с добавкой 20 вес. ч. моно-, ди- и триэтаноламинов на 100 вес. ч. смолы. Как видно из рис. 3, наибольшее повышение температуры стеклования наблюдается в случае введения в смолу моноэтаноламина (85°); с диэтаноламином нарастание температуры стеклования значительно меньше (35°), а в случае триэтаноламина имеет место образование трехмерной структуры в смоле уже на холода. В определенных условиях моно- и диэтаноламины также способны отверждать эпоксидную смолу. Реакция эпоксидных групп смолы с моно- и диэтаноламинами протекает более сложно, так как последние содержат реакционноспособные группы, различные по своему характеру (амино- и гидроксильные группы), что отлича-

ет их от обычных применяемых для эпоксидных смол отвердителей с одинаковыми функциональными группами.

По-видимому, в случае применения моноэтаноламина на первой стадии преобладает взаимодействие обоих атомов водорода аминогруппы с эпоксидными группами, что приводит к нарастанию длины линейных цепей молекул, выражаящемуся в резком повышении температуры

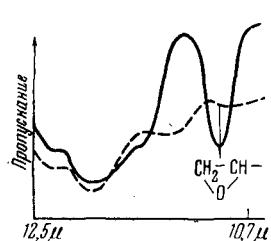


Рис. 4

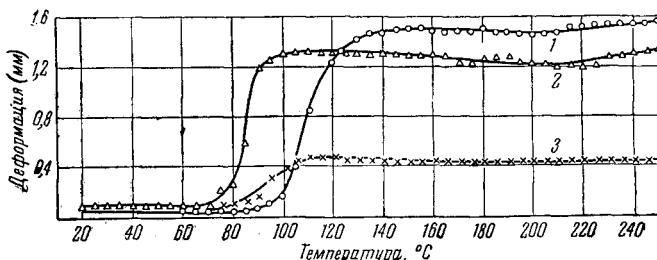


Рис. 5

Рис. 4. Спектры поглощения в инфракрасной области: эпоксидной смолы (—); эпоксидной смолы (100 вес. ч.) с добавкой моноэтаноламина (20 вес. ч.) (- - -)

Рис. 5. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кГ/см}^2$) для эпоксидной смолы с добавкой моноэтаноламина (10 вес. ч.) (1); диэтаноламина (20 вес. ч.) (2); триэтаноламина (20 вес. ч.) (3). Образцы выдержаны при 150° в течение 10 час.

стеклования. При избытке моноэтаноламина (20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы) реакция со смолой ограничивается первой стадией, так как основное количество эпоксидных групп расходуется на образование длинных линейных цепей. Эти данные подтверждаются инфракрасными спектрами продуктов реакции смолы с моноэтаноламином, приведенными на рис. 4. Из рис. 4 видно, что при взаимодействии 20 вес. ч. моноэтаноламина и 100 вес. ч. эпоксидной смолы эпоксидные группы практически полностью исчезают. В случае применения расчетного количества моноэтаноламина * (10 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы) реакция протекает в две стадии. Первая стадия аналогична вышеописанной, а во второй стадии наблюдается реакция между гидроксильной группой моноэтаноламина и оставшимися непрореагировавшими эпоксидными группами смолы с образованием редкой трехмерной сетки (рис. 5; термомеханические кривые снимались на консистометре [11]). Вторая стадия требует для своего протекания более жестких условий, т. е. длительного нагревания при более высоких температурах (10 час. при 150°). Реакция эпоксидных групп с гидроксилсодержащими соединениями известна и, как установлено, протекает с образованием эфирной связи [12, 13].

В случае диэтаноламина реакция протекает аналогично реакции с моноэтаноламином и сначала преобладает взаимодействие между атомом водорода аминогруппы и эпоксидной группой смолы, что приводит к некоторому повышению температуры стеклования. Если предположить, что вначале протекает реакция между эпоксидными группами смолы и гидроксильными группами диэтаноламина, то нарастание молекулярного веса должно было бы быть большим и значительно резче должна была бы повыситься температура стеклования. Вторая стадия процесса состоит во взаимодействии обеих гидроксильных групп с эпоксидными группами, в результате чего смола отверждается. Вторая стадия процесса проходит при более низкой температуре (70°), чем в случае моноэтаноламина, и приводит к получению менее эластичных продуктов (см. рис. 5). Это объясняется тем, что

* С учетом трех функциональных групп моноэтаноламина, способных вступать в реакцию.

взаимодействие одного атома водорода с эпоксидной группой приводит к образованию более коротких цепей (чем в случае реакции с первичными аминами), которые затем спиваются гидроксильными группами отвердителя в более густую сетчатую структуру.

С триэтаноламином реакция отверждения происходит уже на холода, так как одновременно реагируют три одинаковые функциональные группы. Возникающая при этом трехмерная структура обладает наименьшей эластичностью вследствие того, что процессы спшивания и нарастания цепей идут одновременно (см. рис. 5).

На рис. 6 приведены инфракрасные спектры эпоксидной смолы в исходном состоянии и с добавками этианоламинов до и после прогревания. Данные инфракрасной спектроскопии показывают, что до нагревания количество эпоксидных групп в образцах с моно- (10 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы) и диэтаноламинами значительно больше, чем после нагревания. После нагревания образцов наблюдается практически пол-

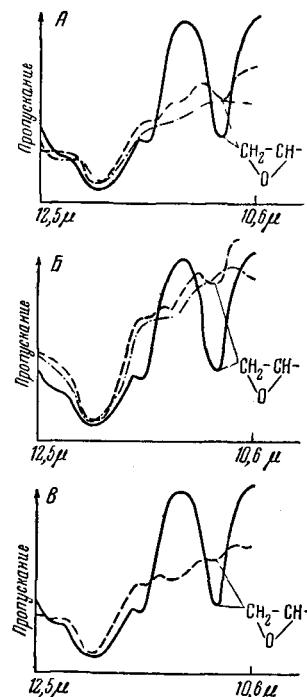


Рис. 6. Спектры поглощения в инфракрасной области:

A) эпоксидной смолы (—); эпоксидной смолы (100 вес. ч.) с добавкой моноэтаноламина (10 вес. ч.) (---); эпоксидной смолы (100 вес. ч.) с добавкой моноэтаноламина (10 вес. ч.), прогретой при 150° в течение 10 час. (—·—); B) эпоксидной смолы (—); эпоксидной смолы (200 вес. ч.) с добавкой диэтаноламина (20 вес. ч.) (—·—); эпоксидной смолы (100 вес. ч.) с добавкой диэтаноламина (20 вес. ч.), прогретой при 70° в течение 10 час. (—·—); В) эпоксидной смолы (—); эпоксидной смолы (100 вес. ч.) с добавкой триэтаноламина (20 вес. ч.) (—·—)

ное исчезновение эпоксидных групп. В непрогретом образце с триэтаноламином содержание эпоксидных групп незначительно, так как реакция отверждения проходит уже на холоде.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при взаимодействии первичных и вторичных аминов с эпоксидными группами смолы происходит образование третичных аминов, однако при этом не исключена возможность образования также и вторичных аминов. Пространственные же структуры, а также их жесткость определяются количеством третичных аминов, образовавшихся в смоле в результате процесса отверждения.

Выводы

1. На основании исследования реакции первичных и вторичных аминов с эпоксидными смолами установлено, что при этом образуются третичные амины.

2. Процесс образования трехмерных структур в эпоксидных смолах связан с возникновением третичных аминов; содержание последних определяет жесткость пространственных структур.

Научно-исследовательский и проектный
институт пластических масс

Поступила в редакцию
14 VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Theile, P. Colom b, Chimia, 9, 104, 1955.
2. P. Brügel, Kunststoffe, 45, 335, 1955.
3. W. Bandaruk, Soc. Plast. Eng. J., 12, № 8, 20, 50, 1956.

4. G. Kann Pley, *Kunststoffe*, 47, 693, 1957.
5. M. Ф. Сорокин, Е. С. Венкова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 25, 58, 1957.
6. B. A. Kargin, T. I. Sogolova, *ЖФХ*, 23, 530, 1949.
7. H. Jahn, *Plaste u. Kautschuk*, 50, 83, 1954.
8. F. J. Allen, W. M. Hunter, *J. Appl. Chem.*, 7, 86, 1957.
9. O. Neill, C. P. Cole, *J. Appl. Chem.*, 6, 356, 1956.
10. H. Dappenberg, W. R. Harr, *Anal. Chem.*, 28, 86, 1956.
11. Г. М. Бартенев, *ЖФХ*, 24, 1210, 1950.
12. L. Schechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 86, 1956.
13. М. Ф. Сорокин, А. М. Лагузина, Научн. докл. высш. шк. (Отд. Химия и химическая технология), 1958, 110.

ON THE MECHANISM OF HARDENING OF EPOXIDE RESINS BY AMINES

L. I. Golubenkova, B. M. Kovarskaya, I. I. Levantovskaya, M. S. Akutin

S u m m a r y

The interaction of epoxide resins with amines of both the aromatic and aliphatic series has been studied with the aid of thermomechanical and infrared spectroscopic methods.

It has been shown that as a result of the interaction both secondary and tertiary amines are formed. The process of development of tri-dimensional structures in epoxide resins is associated with the formation of tertiary amines, the content of which determines the rigidity of the structures.