

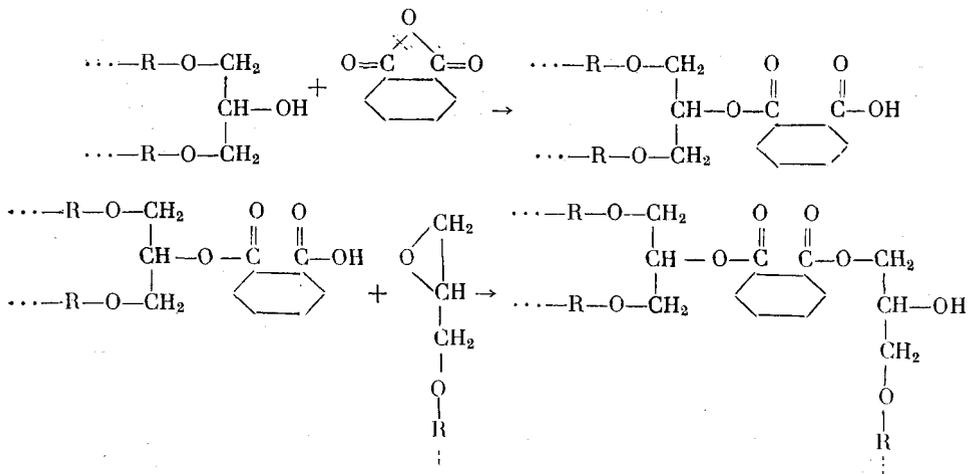
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

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

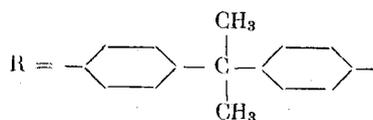
Как известно, эпоксидные смолы под влиянием различных органических соединений переходят в отвержденное состояние, характеризующееся образованием трехмерных структур. В предыдущих сообщениях [1,2] приведены результаты термомеханического исследования процесса отверждения эпоксидных смол различного молекулярного веса под влиянием аминов и фенольно-формальдегидных резольных смол. Наряду с аминами, отверждающими эпоксидные смолы уже на холоду, для технических целей, кроме фенольно-формальдегидных смол, применяются также ангидриды дикарбоновых кислот (малеиновой и фталевой), требующие для отверждения эпоксидных смол применения высоких температур.

В настоящей работе исследовалось термомеханическое поведение эпоксидных смол (марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-13 и ЭД-15) под влиянием малеинового и фталевого ангидридов.

Исходя из многочисленных литературных данных [3—5] можно предположить, что отверждение эпоксидных смол дикарбоновыми кислотами и их ангидридами происходит за счет взаимодействия реакционноспособных групп кислот или ангидридов с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы. В частности, приводится наиболее вероятный механизм взаимодействия эпоксидной смолы с фталевым ангидридом:



где



Как видно из приведенной схемы, взаимодействие гидроксильной группы эпоксидной смолы с фталевым ангидридом является промежуточной стадией. Конечное отверждение происходит при взаимодействии образовавшейся карбоксильной группы с эпоксидной группой смолы. Таким об-

разом, и в данном случае ответственными за отверждение эпоксидной смолы ангидридами дикарбоновых кислот являются эпоксидные группы. Подобная схема будет справедлива и для случая отверждения эпоксидной смолы малеиновым ангидридом.

Исходя из приведенной формулы, для получения наиболее отвержденных продуктов (для полного использования эпоксидных групп) на каждую эпоксидную группу необходимо брать один моль ангидрида. В таблице

Эпокси- дная смола	Молеку- лярный вес	Количество отверди- теля смолы (вес. %)	
		малеино- вый ангидрид	фталевый ангидрид
ЭД-5	400	50	75
ЭД-6	500	40	60
ЭД-13	1500	13	20
ЭД-15	2000	10	15

приведены расчетные количества фталевого и малеинового ангидридов для отверждения эпоксидных смол различных марок. Образцы исследуемых смол получали введением расплавленного ангидрида в смолу, нагретую до 110°. Термомеханические кривые снимали на консистометре.

Как уже указывалось, отверждение эпоксидных смол ангидридами дикарбоновых кислот происходит в отличие от аминов только при повышенных

температурах. Но для получения полностью отвержденных продуктов, т. е. продуктов, обладающих достаточно плотной трехмерной сетчатой структурой, необходим дополнительный прогрев. Для установления оптимального температурного режима отверждения образцы смол с соответствующими добавками малеинового ангидрида выдерживали: 1 час при 70°, 2 часа при 100°, а затем прогревали при 100, 150, 200, 250 и 300° в течение 10 час. В случае применения в качестве отвердителя фталевого ангидрида образцы перед прогревом выдерживали 1 час при 70°, 2 часа при 100° и 1 час при 130°, так как скорость отверждения смолы фталевым ангидридом замедлена.

На рис. 1 и 2 представлены термомеханические кривые образцов эпоксидной смолы ЭД-6*, отвержденных малеиновым ангидридом. При введении 15% малеинового ангидрида (рис. 1) возникают отвержденные структуры, обладающие значительной эластичностью и сравнительно низкой температурой стеклования ($T_c = 70^\circ$). При дальнейшем прогреве образцов при 100° и выше процесс отверждения идет дальше с образованием более жестких структур, характеризующихся более густой пространственной сеткой; при этом температура стеклования повышается на 20°. Прогрев при 250° вызывает наиболее интенсивное протекание процесса отверждения, приводящее к резкому возрастанию T_c (140°); прогрев при 300° приводит к некоторой деструкции образца. При введении 30% малеинового ангидрида (рис. 2) образуются более жесткие структуры. Прогрев этих образцов при 100° приводит к получению образцов, T_c которых практически не меняется при действии более высоких температур. Введение больших количеств малеинового ангидрида не способствует образованию более жестких структур, а наоборот, приводит к значительной хрупкости в образцах.

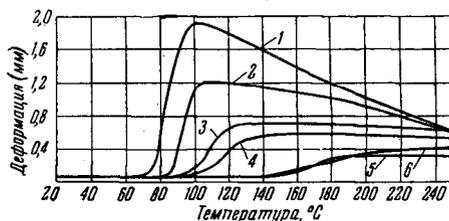


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-6, отвержденной 15% малеинового ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4); 250° (5) и 300° (6)

* Из исследованных четырех марок эпоксидной смолы (ЭД-5, ЭД-6, ЭД-13 и ЭД-15) термомеханические кривые приводятся для двух характерных эпоксидных смол: низкомолекулярной ЭД-6 (молекулярный вес 500) и высокомолекулярной ЭД-15 (молекулярный вес 2000).

В случае применения в качестве отвердителя фталевого ангидрида для смолы ЭД-6 (рис. 3 и 4) наблюдается аналогичная картина. Введение 30% фталевого ангидрида способствует образованию жестких структур только при прогревах при высоких температурах (250°). Исходные образцы и

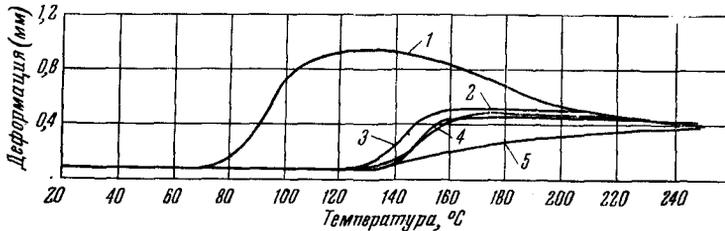


Рис. 2. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-6, отвержденной 30% малеинового ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

образцы, прогретые при 100 и 150°, разрушаются при испытании под действием небольшого напряжения. Большое количество фталевого ангидрида (40%) дает более теплостойкие продукты, особенно при дополнительном прогреве (рис. 4). Как и в случае малеинового ангидрида, введение больших количеств фталевого ангидрида приводит к образованию хрупких структур. Те же самые закономерности наблюдаются и в случае отверждения более высокомолекулярной смолы ЭД-15 теми же отвердителями (рис. 5—8). Эпоксидная смола марки ЭД-15, отвержденная малеиновым ангидридом, менее эластична при высоких температурах, чем та же смола, отвержденная фталевым ангидридом. Однако последняя при комнатной температуре обладает значительной хрупкостью.

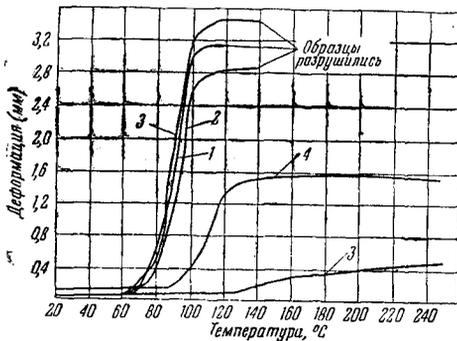


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-6, отвержденной 30% фталевого ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

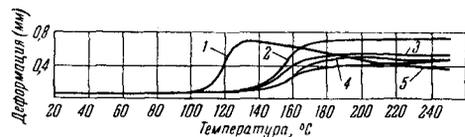


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-6, отвержденной 40% фталевого ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

Как видно из приведенных данных, для смол ЭД-6 (а также ЭД-5) практическое количество вводимого для отверждения ангидрида не соответствует расчетным данным (см. таблицу) и всегда оказывается меньше последнего. Это несоответствие можно объяснить тем, что быстро протекающие процессы отверждения приводят к образованию жестких структур, препятствующих дальнейшей диффузии отвердителя в образец. Поэтому остающееся неизрасходованным некоторое количество отвердителя является инертным наполнителем, ухудшающим механические свойства отвержденных образцов. Для смолы ЭД-15 (более высокомолекулярной),

содержащей меньшее количество эпоксидных групп, расходуется примерно расчетное количество отвердителя.

Эпоксидные смолы, отвержденные малеиновым или фталевым ангидридами, имеют более высокую теплостойкость ($\sim 250^\circ$), чем те же смолы, отвержденные аминами ($\sim 150^\circ$). Кроме того, эпоксидная смола с введенным в нее ангидридом до прогрева обладает большей жизнеспособностью

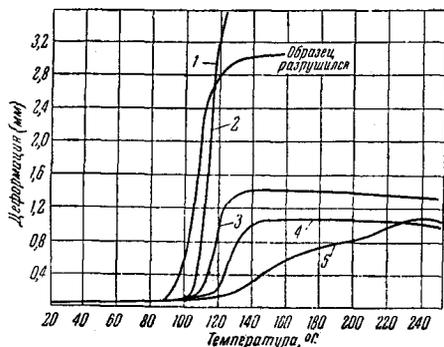


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-15, отвержденной 7% малеинового ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

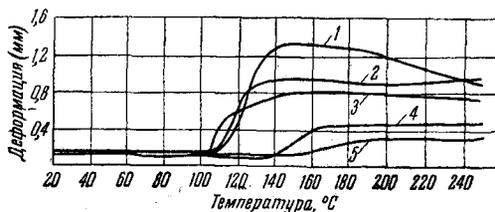


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-15, отвержденной 15% малеинового ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

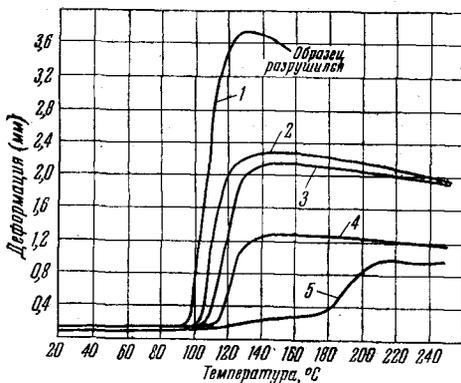


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-15, отвержденной 10% фталевого ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

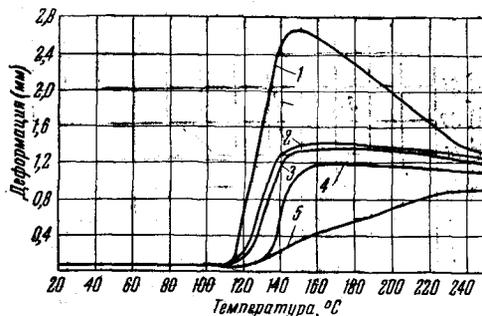


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость деформации от температуры ($\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) для эпоксидной смолы ЭД-15, отвержденной 15% фталевого ангидрида (1) и дополнительно прогретой в течение 10 час. при 100° (2); 150° (3); 200° (4) и 250° (5)

(что используется в технике), чем смола с добавкой аминов, отверждающих ее на холоду. Несмотря на то, что эпоксидные смолы, отвержденные фенольно-формальдегидной резольной смолой и ангидридами фталевой и малеиновой кислот, имеют одинаковую теплостойкость ($\sim 250^\circ$), смолы, отвержденные ангидридами, имеют то преимущество, что величина их деформации не зависит от температуры (в интервале температур $100\text{--}250^\circ$), в то время как деформация эпоксидных смол, отвержденных фенольно-формальдегидными смолами, сильно зависит от температуры.

Выводы

1. Эпоксидные смолы, отвержденные малеиновым и фталевым ангидридами, характеризуются высокой теплостойкостью ($\sim 250^\circ$), значительно превышающей теплостойкость смол, отвержденных аминами.

2. Скорость отверждения эпоксидных смол малеиновым ангидридом значительно выше скорости отверждения фталевым ангидридом. Продукты отверждения малеиновым ангидридом менее эластичны при высоких температурах и менее хрупки при комнатных температурах по сравнению с образцами эпоксидных смол, отвержденных фталевым ангидридом.

Научно-исследовательский и проектный
институт пластических масс

Поступила в редакцию
14 VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 18, 697, 1956.
2. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 20, 34, 1958.
3. R. Wegler, Angew. Chem. № 19/20, 582, 1955.
4. H. K. Weiss, Ind. Eng. Chem., 49, 1089, 1957.
5. W. Fisch, W. Hofmann, J. Polymer Sci., 12, 97, 1954.

THERMOMECHANICAL INVESTIGATION OF EPOXIDE RESINS

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

S u m m a r y

The process of hardening of epoxide resins of varying molecular weight by the action of dicarboxylic acid anhydrides (phthalic and maleic) has been investigated.

It has been shown that epoxide resins hardened by these anhydrides are characterized by high heat stability (250° C), considerably exceeding that for resins hardened by amines. The rate of hardening of epoxide resins by maleic anhydride is much greater than by phthalic anhydride. The products hardened by the former are less elastic at higher temperatures and less fragile at room temperatures than those hardened by the latter.