

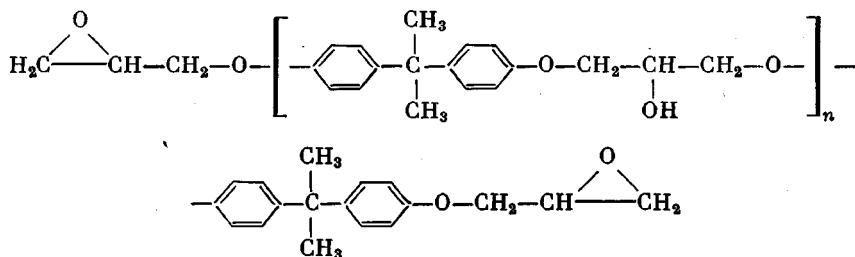
УДК 541.64:547(551+233)

**ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Бэнээл Р. К., Синх М.

Было синтезировано несколько видов эпоксидных смол на основе эпихлоргидрина и дифенилпропана (бисфенол А), а также новолачной смолы. Эпоксидные смолы отверждали различными соединениями, такими как метафенилендиамин и диаминодифенилметан. Была определена адгезионная прочность отверженных смол. Показано, что максимальная адгезионная прочность достигается при стехиометрическом количестве отвердителей и высокой температуре отверждения. Добавление окси-ци пропилена в качестве разбавителя приводит к дальнейшему повышению адгезионной прочности.

В работе описано получение эпоксидных смол, свойства которых изменяются в широком диапазоне: от весьма гибких образцов до полимеров с высокой прочностью. Такие смолы находят широкое применение в промышленности [1]. Наиболее часто используемые промышленные эпоксидные смолы синтезируют из эпихлоргидрина и дифенилпропана (бисфенол А). Диглицидиловый эфир дифенилпропана (ДГЭ) и более высокомолекулярные продукты имеют следующую общую структуру:



Здесь n лежит в пределах от 0 до 10. Основными реакционноспособными центрами являются концевые эпоксидные группы. Интерес к эпоксидным смолам объясняется большим числом соединений, которые могут быть использованы для их отверждения. Реакционная способность эпоксидных смол зависит от их структуры и отверждающего агента, а также от температуры, растворителя, времени отверждения и т. д. [2], что и определяет свойства эпоксидных смол. Изменения, вызванные отверждением, являются в основном результатом возникновения химических связей между отвердителем и смолой при высокой температуре, что приводит к образованию тугоплавкой массы. Одной из важнейших областей применения эпоксидных смол является получение адгезивов вследствие хорошей сма-чивающей способности таких смол и малой усадки при их отверждении. Разработка высокотемпературных kleящих компаундов представляет значительный интерес и для военной промышленности.

Отвердителями и катализаторами обычно служат амины [3]. С целью получения и исследования свойств эпоксидных смол [4, 5] в качестве от-

вердителей в данной работе были выбраны три ароматических амина и проведено сравнение адгезионной прочности отверженных смол.

Дифенилолпропан очищали перекристаллизацией из горячей уксусной кислоты. Стандартным методом из дифенилолпропана и эпихлоргидрина в присутствии гидрооксида натрия были получены следующие смолы [6].

Смола А. Из 4,725 г дифенилолпропана, 4,255 г эпихлоргидрина и 1,835 г едкого натра (соотношение эпихлоргидрина : дифенилолпропан = 1 : 1,82) было получено 7,63 г смолы. Температура размягчения 56–58°; эпоксидное число 394; содержание гидроксильных групп 0,32 г на 100 г смолы; частоты валентных колебаний в ИК-спектре 3500 (ОН-группа), 910, 1240 cm^{-1} (эпоксидная группа).

Смола В. Из 22,8 г дифенилолпропана, 14,8 г эпихлоргидрина и 7,52 г едкого натра (соотношение эпихлоргидрина : дифенилолпропан = 1 : 1,60) было получено 28,2 г смолы. Температура размягчения 70–71°; эпоксидное число 500; содержание гидроксильных групп 0,30 г на 100 г смолы; частоты валентных колебаний в ИК-спектре 3500 (ОН-группа), 910, 1240 cm^{-1} (эпоксидная группа).

Смола С. Из 22,8 г дифенилолпропана, 11,5 г эпихлоргидрина и 5,48 г едкого натра (соотношение эпихлоргидрина : дифенилолпропан = 1 : 1,24) было получено 25,6 г смолы. Температура размягчения 97–99°; эпоксидное число 904; содержание гидроксильных групп 0,41 г на 100 г смолы; частоты валентных колебаний в ИК-спектре 3480 (ОН-группа), 915, 1240 cm^{-1} (эпоксидная группа).

Смола Д. Из 10 г новолачной смолы, 15 г эпихлоргидрина и 4 г едкого натра была получена эпоксидно-новолачная смола. Температура размягчения 90–94°; эпоксидное число 323; содержание гидроксильных групп 0,65 г на 100 г смолы; частоты валентных колебаний в ИК-спектре 3450 (ОН-группа), 905, 1240 cm^{-1} (эпоксидная группа). Осмометрическим методом было установлено, что молекулярная масса смолы составляет 370.

Образцы для испытаний, используемые в данной работе, изготавливали из мягкой стали. Расчетные количества эпоксидной смолы и отверждающего агента были смешаны в соответствующем растворителе. После испарения растворителя остаток равномерно наносили на поверхность образцов. Далее образцы соединяли и помещали на 2–3 час в вакуумный экскатор. Для отверждения эпоксидных смол образцы нагревали при двух температурах в течение ~20 час. После этого на разрывной машине определяли нагрузку, вызывающую разрушение клеевого соединения. Зная величину нагрузки и площадь склеивания, рассчитывали адгезионную прочность. Измерения для каждой точки проводили трижды.

Отверждение эпоксидных смол аминами осуществляли при температурах 70 и 110°, количество отвердителя меняли. Результаты приведены в табл. 1. Ниже рассмотрено влияние химической природы отвердителей на свойства образующихся эпоксидных смол.

Метафенилендиамин (МФДА). Использование этого отвердителя приводит к максимальной величине адгезионной прочности при стехиометрическом соотношении отвердителя и смолы. Величина адгезионной прочности значительно увеличивается при повышении температуры с 70 до 110°. При отверждении эпоксидно-новолачной смолы лучшие результаты получали при стехиометрическом количестве отвердителя и смолы, но при низкой температуре отверждения. Однако адгезионная прочность в данном случае намного ниже, чем у систем на основе эпоксидных смол из дифенилолпропана и эпихлоргидрина. Эпоксидно-новолачная смола, хотя и имеет низкую адгезионную прочность, обладает высокой термостойкостью [5].

Толуилендиамин (ТДА). В отличие от МФДА высокая адгезионная прочность реализуется при содержании отвердителя ниже стехиометрического, но при высокой температуре. Это можно частично объяснить большей основностью данного амина, который при высокой температуре (110°) проявляет определенную каталитическую активность. Таким образом, использование стехиометрического количества эпоксидной смолы и отвердителя не обязательно.

Диаминодифенилметан (ДАДФМ). При отверждении всех эпоксидных смол (кроме смолы А) максимальную адгезионную прочность получают в случае взаимодействия стехиометрических количеств смолы и отвердителя при 110°. Эти результаты свидетельствуют о том, что концентрация отвердителя оказывает сильное влияние на свойства отверженных эпоксидных смол. Ранее нами было установлено [7], что большой избыток от-

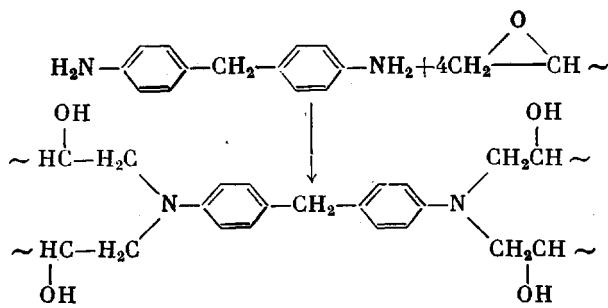
вердителя вызывает значительное уменьшение адгезионной прочности. Это объясняется тем, что при более высоких концентрациях отвердителя свойства смеси в значительной мере определяются свойствами отвердителя, а не эпоксидной смолы. В данном исследовании было обнаружено, что

Таблица 1
Адгезионная прочность эпоксидных смол, отверждаемых
ароматическими аминами

Смола	Отвердитель	Концентрация отвердителя, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Температура отверждения, °C	Адгезионная прочность, кГ/см ²
A	МФДА	5	110	291,2
		7 *	110	319,2
		10	110	291,2
		7 *	70	286,8
		12	70	208,2
B	МФДА	5 *	110	369,6
		5 *	70	342,7
C	МФДА	3 *	110	309,1
		3 *	70	241,9
D	МФДА	9 *	110	91,8
		14	110	129,9
		9 *	70	142,2
A	ТДА	4	110	387,1
		8 *	110	255,3
		12	110	141,0
		8 *	70	223,0
B	ТДА	3	110	358,4
		6 *	110	257,6
		12	110	217,3
		6 *	70	217,3
C	ТДА	4	110	387,5
		12 *	110	309,1
		6 *	70	150,1
A	ДАДФМ	6	110	387,5
		12 *	110	309,1
		6	70	159,0
		12 *	70	159,6
B	ДАДФМ	5	110	287,9
		10 *	110	378,8
		15	110	340,5
		5	70	122,9
		10 *	70	168,0
		15	70	249,1
C	ДАДФМ	6 *	110	329,3
		10	110	286,7
		6 *	70	132,2
		10	70	94,1

* Стехиометрические количества отвердителя.

стехиометрические количества отвердителей являются условием достижения максимальной адгезионной прочности. Более того, с любыми отвердителями адгезионная прочность выше при более высокой температуре отверждения (110°) для одной и той же системы смола — отверждающий агент. Типичная реакция между отвердителем (ДАДФМ) и эпоксидной смолой приведена ниже.



Поскольку реакция происходит между водородом у атома азота и эпоксидной группой, первичный амин в основном превращается в третичный. Образование полярных гидроксильных групп является условием возникновения адгезии. На основании этих результатов можно сделать вывод о том,

Таблица 2
Влияние окиси пропилена на адгезионную прочность систем смола — отвердитель

Смола	Концентрация отвердителя, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Концентрация окиси пропилена, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Адгезионная прочность, кГ/см ²
A	7 (МФДА)	15	395,9
		30	329,4
		50	257,6
B	6 (ТДА)	15	383,5
		30	271,0
C	6 (ДАДФМ)	15	324,8
		50	275,5

что с точки зрения получения максимальной адгезионной прочности эффективность исследованных аминов изменяется следующим образом: ДАДФМ \geq МФДА $>$ ТДА. Небольшое уменьшение адгезионной прочности систем с метафенилендиамином по сравнению со смесями, содержащими диаминодифенилметан, объясняется близким расположением аминных групп друг к другу в первом случае, что во время отверждения может приводить к возникновению пространственных затруднений.

В табл. 2 приведены результаты влияния окиси пропилена как разбавителя на адгезионную прочность отверженных эпоксидных смол. Были использованы различные концентрации окиси пропилена при постоянном количестве отвердителя. При анализе полученных данных было обнаружено, что в интервале концентраций разбавителя 15—30 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы адгезионная прочность растет, что объясняется высокой смачивающей способностью адгезива. При концентрации растворителя 50 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы адгезионная прочность значительно уменьшается из-за обрыва цепи.

Авторы благодарят А. В. Рао (Индийский технологический институт, Бомбей) за определение молекулярной массы смолы D, а также П. С. Джайн (Технический колледж, Дели) за полезные дискуссии.

Индийский технологический институт,
Нью-Дели, Индия

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Calton, Y. Tanaka, Epoxy Resins, N. Y., 1973.
2. P. F. Bruins, Epoxy Resins Technology, N. Y., 1968.

3. Y. Tanaka, H. Kakiuchi, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1063, 1963.
 4. R. K. Bansal, M. Singh, A. V. Rao, Indian. J. Technol., 16, 168, 1978.
 5. R. K. Bansal, J. C. Sahoo, Die Angew. Makromolek. Chemie, in press.
 6. W. R. Sorenson, J. W. Campbell, «Preparative Methods of Polymer Chemistry», N. Y., 1968.
 7. R. K. Bansal, A. V. Rao, Unpublished results.
-

CURING OF EPOXY RESINS WITH POLYFUNCTIONAL PRIMARYAMINES

Bansal R. K., Singh M.

S u m m a r y

Several epoxy resins of bisphenol-A and epichlorohydrin as well as novolac resin have been prepared. These were cured with various crosslinking agents namely meta phenylenediamine, diaminodiphenylmethane. The adhesive strengths of the cured resins were determined. It was observed that stoichiometric amounts of the hardners and a high temperature yield a maximum adhesive strength. The addition of propylene oxide as a diluent further improves this property. The implication of these results are discussed.
