

Correlation between Structure and Thermal Stability of Epoxy Resins

Gerhard F.L. Ehlers

Множество поликарбоксильных кислот, ангидридов, фенолов, аминов и катализаторов были оценены в качестве отверждающих агентов для эпоксидных смол, а получаемые смолы отслеживались по термической стабильности. Как базовую молекулу смолы, бисфенол А также заменяли другими дифенолами. Термическое поведение этих смол было связано с их структурой. Несмотря на определенную неустойчивость эфирной связи, отвержденные ангидридом смолы дали самые высокие температуры теплового искажения и лучшую стабильность к старению. Комплекс BF_3 -амин эффективен как катализатор, особенно со смолами, имеющими более двух эпокси- групп. Фенолы и амины в качестве отверждающих агентов дали низкие значения температур теплового искажения. Среди исследованных ангидридов пиромеллитовый диангидрид является лучшим, следующим за малеиновым ангидридом. Хлорэндиктовый ангидрид, который дает быстрое отверждение и высокую температуру теплового искажения, имеет низкую стабильность к старению. Замена бисфенола А в качестве базовой смолы нафталином, дифенил- или дифенилсульфон- производными могли бы повысить температуру теплового искажения. Однако такие структуры, как смола В, оказываются более обещающими.

Эпоксидные смолы отличают, среди термоусадочных смол, простота обращения с ними, термическая стабильность, химическая стабильность и их выдающиеся механические и электрические свойства.

Приготовление эпоксидной смолы обычно выполняют реакцией с полифенолами, предпочтительно дифенолы типа представленных 4,4'-дигидрокси-дифенилметаном (бисфенол А) с эпихлоргидрином. Эта реакция выдает диглицидиловый эфир или полимеры низкой молекулярной массы, которые для бисфенола А имеют эпоксидные концевые группы. Эти 'базовые смолы', будучи продуктами реакции полифенолов и эпихлоргидрина, будут упоминаться всюду в этой статье, они могут быть отверждены до термоусадочных смол нагреванием в растворителе или сплавлением с соединениями, имеющими два или больше активных атомов водорода, напр., карбоксильные кислоты или ангидриды, амины, фенолы или определенные типы катализаторов, такие как третичные амины, кислоты Льюиса, и т.д.

Механизм реакции чрезвычайно сложен, и его исследовали многочисленные исследователи [1-9]. Карбоксильные, фенольные и амино- группы могут реагировать с эпоксидными группами, формируя вторичные спирты, которые, в свою очередь, могут реагировать с карбоксильными кислотами и ангидридами,

а также с эпоксидными группами. В последнем случае другая гидроксильная группа - продукт реакции. Кроме того, каталитическое действие реагентов может заставить эпоксидные группы формировать цепи полиэфиров полиприсоединением или продукты димеризации и тримеризации. В результате, трудно предсказать влияние определенных структур, либо в базовой смоле, либо в отверждающем агенте, на термическую стабильность отвержденной смолы.

Цель этой статьи состоит в том, чтобы рассмотреть эти соотношения. Потери веса и температура теплового искажения были использованы как методы оценок.

Исследования потерь веса обеспечивают оценку степени распада внутри смолы; однако, нет никаких прямых соотношений между потерей веса и термической стабильностью. Некоторые изменения внутри молекул или между молекулами могут происходить лишь с незначительной потерей веса или даже с увеличением веса (перекрестная сшивка, полимеризация присоединением, поглощение кислорода). Поэтому трудно предсказать, какое количество потери веса станет критичным. Некоторые смолы могут все еще быть пригодными для эксплуатации после потерь веса до 30 процентов, тогда как другие материалы показывают тяжелое разрушение с гораздо более низкими потерями веса.

Метод Vicat использовали для того, чтобы определять тепловое искажение, потому что эта процедура позволяет сделать проверку для очень малых образцов и с высокой степенью точности [10]. С этим методом груз 5 кг прикладывали к 1 мм² площади материала посредством стальной иглы с плоским наконечником. Температуру поднимали со скоростью 50 °C в час. Температура Vicat - это температура, при которой было достигнуто проникновение в 1.0 мм. Температура теплового искажения в методе Vicat - мера механической стабильности при более высоких температурах, она дает общий признак твердости и изгибной силы. Это позволяет сделать вывод о степени перекрестной сшивки и о прочности и стабильности связывания. Высокие значения теплового искажения требуют сильных вторичных связей и/или термоустойчивых первичных связей, в соответствии с плотной перекрестной сшивкой. Следует ожидать (как можно заметить из кривых), что температура Vicat повышается в ходе отверждения и при последующем старении до максимума, а затем уменьшается с ростом разрушения первичных связей. Это может подтвердить, что потеря веса была измерена и вычислена в то время, при котором получена максимальная температура Vicat. Но эта точка может быть найдена только с большим количеством измерений. Кроме того, материал, возможно, уже был поврежден потерей вещества между началом желирования и окончанием процесса отверждения.

Экспериментальная часть

Базовая смола бисфенол А, используемый в главной части этого исследования, имел точку размягчения 61 °С и эпоксидный эквивалент 470, сделанный для реакции с отверждающим агентом сплавлением. Расчет необходимого количества отверждающего агента был основан на том условии, что один активный водород или одна группа ангидрида соответствуют одной эпоксидной группе (см. также стр. 292). Катализаторы были применены в количестве 1 процент от базовой смолы. Плавленную смесь выливали в блюда из алюминиевой фольги 60 мм диаметром, которая была смазана силиконовой смазкой. Отверждение протекало за 48 час при 140 °С. Если это время отверждения было недостаточно, чтобы получить твердое тело при такой температуре, то отверждение продолжали при 160, 180 или 200 °С.

Диски смолы, таким образом, полученные, имели толщину 3-5 мм. Три образца примерно 15×15 мм были вырезаны из этих дисков.

Два из этих трех образцов были помещены на проводящий экран и старели в лабораторной печи при 230 °С. Потери веса, как проценты от зеленого веса, были определены через 1/2, 24, 48 час (два образца) и 200 час (один образец). Экспертиза состояния образцов после старения (вспучивание, разламывание, плавление) доставляла дополнительную информацию относительно термической стабильности.

Третий образец использовали для определения температуры теплового искажения по Vicat [11] после отверждения, но с проникновением иглы только [10] на 0.25 мм, вместо 1.0 мм. С двумя стареющими образцами, температуры Vicat были определены после старения 48 и 200 час.

Агенты отверждения

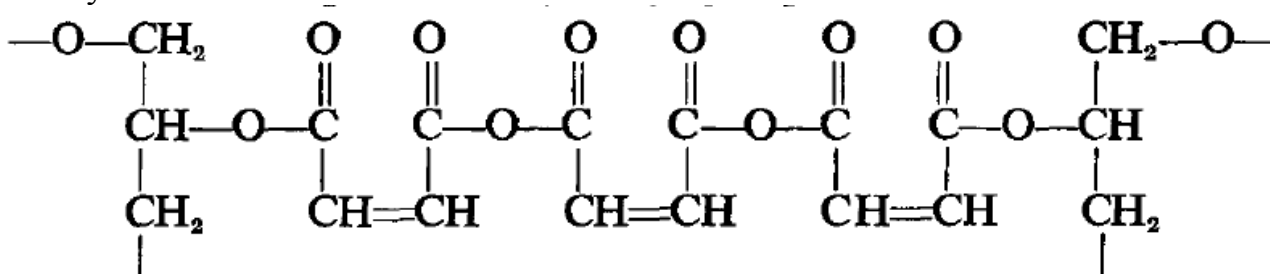
Карбоксильные кислоты и ангидриды

Карбоксильные и ангидридные группы могут реагировать с эпоксидными группами, а также со спиртовыми гидроксилами, уже присутствующими или сформированными в реакции. С другой стороны, глицидиловые группы частично расходуются, реагируя с гидроксильными группами. Оптимальное количество молекул кислоты или ангидридных групп на эпоксидную группу [12, 13], следовательно, не 1, а между 0.6 и 1.0, в зависимости от отверждающего агента и условий отверждения. В этих экспериментах использовалась одна ангидридная группа на одну эпоксидную группу. Интересно, что результаты часто не очень изменяются, если изменяют количество отверждающего агента в этих пределах, как было найдено в случае хлорэндиктового ангидрида.

Однако более ранние исследования показали, что фталевый ангидрид в качестве отверждающего агента дает самые низкие потери веса во время старения для 0.5 молей ангидрида на моль эпоксида, тогда как малеиновый ангидрид - с 1.0 молям. Мольные отношения между 0.5 и 1.0 не были исследованы.

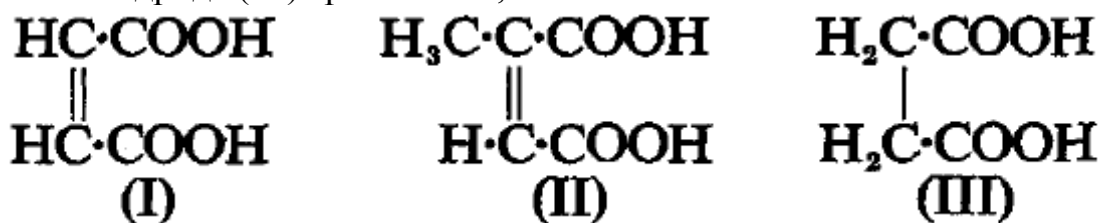
Фталевый ангидрид дает оптимальную зеленую температуру Vicat с мольным отношением ангидрид/эпоксид = 1.0, в то время как с малеиновым ангидридом температура Vicat после длительного старения повышается с ростом количества ангидрида, по крайней мере, до мольного отношения = 5. В то же время потери веса быстро увеличиваются; однако они были меньше, чем расчетный избыточный вес малеинового ангидрида.

Этот удивительный факт повышения температуры теплового искажения можно лучше всего объяснить, предполагая, что избыток малеинового ангидрида связывается сам с собой и со смолой. Возможно, что цепь полиангидрида формируется между двумя эпоксидами или между гидроксильными группами молекул смолы:



Эта структура, предлагающая чувствительность к декарбоксилированию и к окислению, могла бы объяснить высокие потери веса в ходе термического старения.

Полимеризация через двойные связи сначала кажется менее вероятной. Если, однако, температуры Vicat для смол, отвержденных с нормальными количествами малеинового ангидрида (I), цитраконового ангидрида (II) и янтарного ангидрида (III) сравнивают,



то для первых двух отверждающих агентов, особенно для малеинового ангидрида, были найдены более высокие значения, и они даже еще повышаются в ходе старения. Поскольку структура малеинового ангидрида отличается от структуры янтарной кислоты только двойной связью, и никакого избытка ангидридных групп не доступно для реакций полиприсоединения, то полимеризация через двойные связи будет предпочтительна при температурах выше 200 °C и это нужно также учитывать. Определенные свидетельства для этого даны в недавней публикации [14], в которой автор обсуждает полимеризацию для двойных связей с каталитическими количествами эпоксидных соединений.

Фталевый ангидрид в качестве отверждающего агента дает смолы с более высокими температурами Vicat, чем янтарная кислота, из-за ее более твердой структуры. С другой стороны, бензольное кольцо приводит к более дальним

расстояниям между цепями смолы, и это может быть ответственным за несколько более высокую чувствительность смолы к разрушению, то есть, к более высоким потерям веса.

Потеря веса будет ниже, а температура теплового искажения выше с гексагидрофталевым ангидридом. Это обычно не ожидают, потому что термическая стабильность данной молекулы ниже, а структура более гибкая. Объяснение такого поведения пока нельзя дать в настоящее время.

Сильные силы вторичного связывания могут быть причиной для высокой температуры теплового искажения смол, отвержденных с хлорэндиктовым ангидридом. Однако высокие температуры Vicat быстро уменьшаются во время термического старения, а потери веса значительны. Этот факт, кажется, указывает на то, что структура этого отвердителя имеет недостаточную термическую стабильность, обусловленную, либо его внутренней пятичленной кольцевой структурой, либо его высоким содержанием хлора. Нагревание отвержденной смолы в течение короткого времени до 350 °C приводит к продуктам разложения кислоты. Эта смола, как другие смолы с высоким содержанием хлора, имеет очень низкую адгезию к используемым алюминиевым блюдам.

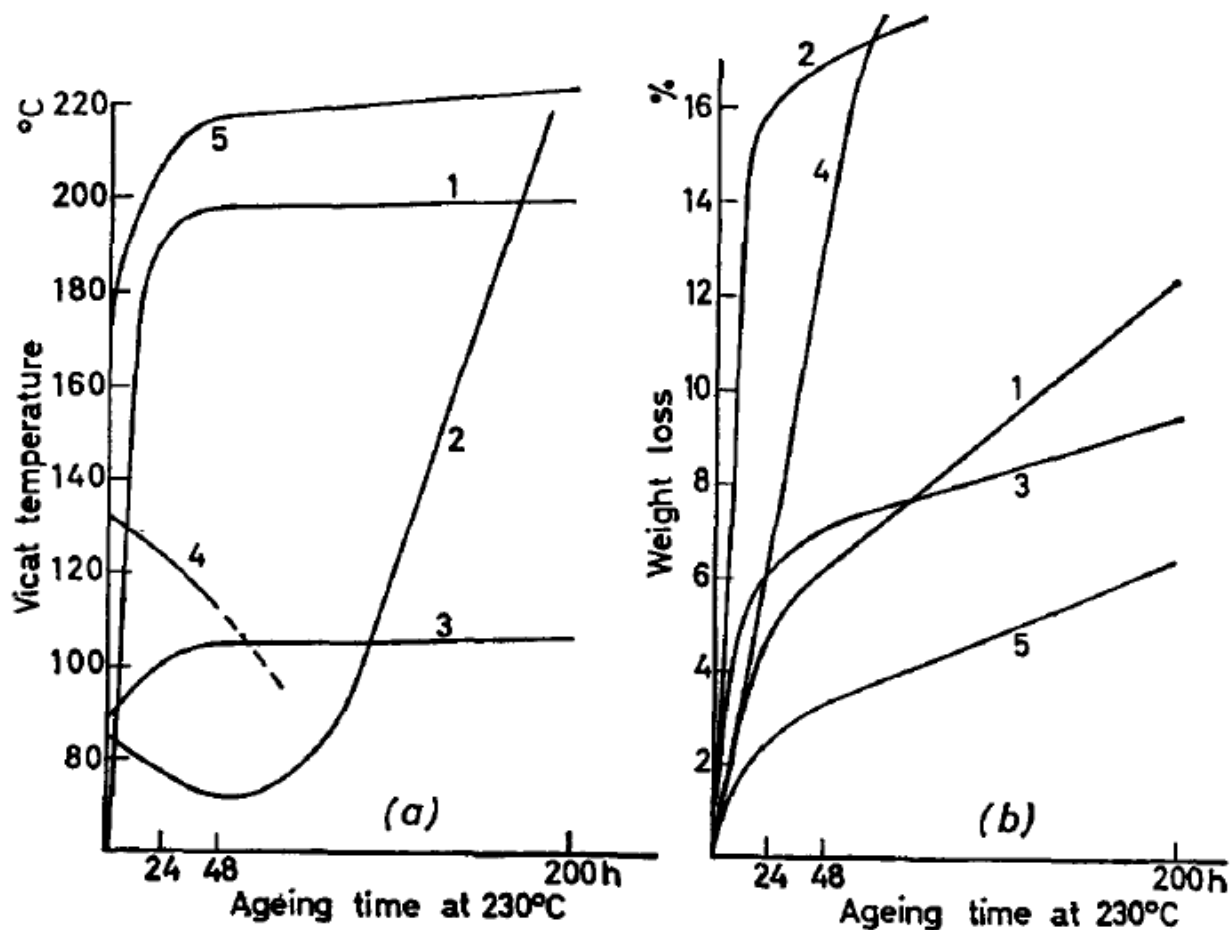


Рис. 1. Ангидридный агент отверждения. Смола А с: 1, малеиновым ангидридом; 2, малеиновым ангидридом (в 5-кратном избытке); 3, фталевым ан-

гидридом; 4, хлорэндиктовым ангидридом; 5, пиромеллитовым диангидридом.

Высокие функциональные возможности, плотная сшивка и устойчивая структура - причины для высоких температур Vicat и благоприятных весовых потерь с пиромеллитовым диангидридом в качестве отверждающего агента. Оптимальное тепловое искажение не будет достигнуто без длительного старения.

Рис. 1 показывает примеры температуры Vicat и кривых потерь веса отвержденных ангидридами смол.

Полигидро-фенолы

Дифенолы отверждаются, главным образом, с расширением цепи смолы и, реже, сшивкой. Четные полифенолы с тремя или четырьмя фенольными гидроксильными группами, кажется, формируют относительно свободную сеть, потому что фенольные группы реагируют только с концевыми эпоксидными группами, а не со вторичными спиртовыми гидроксильными группами внутри цепи смолы, что имеет место с ангидридами. Определенная степень перекрестной сшивки могла бы произойти для реакции эпоксидов со спиртовыми гидроксильными группами, сформированными в течение этого процесса.

Поэтому фенольно отвержденные смолы, даже отверждаемые с поливалентными соединениями, типа флороглуцина и 1,1,2,2-тетра-(*p*-гидроксифенил)-этана, имеют низкие температуры Vicat.

С другой стороны, потери веса с фенолами обычно ниже, чем с ангидридными отвердителями; это может указывать на то, что стабильность этих эфирных связей выше, чем стабильность для эфирной связи в ангидридах.

Хотя полигидро-фенолы не кажутся подходящими в качестве отверждающих агентов для стойких к высоким температурам эпоксидов, но некоторые интересные выводы по эффектам структуры могут быть сделаны из результатов тестов.

Дифенолы с гидроксильными группами так сгруппированы, что они противоположно направлены в молекуле, и приводят к смолам с несколько пониженными температурами Vicat, чем для гидроксильных групп в других положениях. Резорцин более благоприятный, чем гидрохинон, 1,6-дигидроксинафталин лучше, чем 1,5 - или 2,7-дигидроксинафталин, а 3,3'-дигидроксифенил лучше, чем 4,4'-дигидроксифенил.

Одно объяснение, но не обязательно единственное, для более высоких температур Vicat указанных соединений могло бы быть эффектом скручивания цепей с возможным связыванием между различными цепями. Такое скручивание различных молекул могло бы привести к более твердым структурам. Однако пока это просто предположение.

Другой интересный факт может быть получен из результатов. 4,4'-диамино-дифенилсульфон был опробован в реакции с базовой смолой в отношении (амино-/эпоксидных групп) =1:1, так что та же самая структура ожидалась, как и с 4,4'-дигидроксидифенилсульфоном, кроме того, что одна смола содержит -CH-OH-CH₂-NH- связь, а другая -CH-OH-CH₂-O- связь. Результаты, особенно после старения, показали равную термическую стабильность для обеих связей. Кроме того, оказалось, что замещение в диамине происходит в 4,4'-, а не в 4,4-положении, иначе пониженные температуры Vicat могли бы ожидаться.

Температуры Vicat и потери веса с полигидро-фенолами в качестве отвердителей имеют один и тот же порядок величины, независимо от того, является ли базовая структура отверждающего агента бензолом, нафталином, бифенилом, дифенилдиметил-метаном или дифенилсульфоном (см. рис. 2). Это снова указывает на нехватку перекрестной сшивки, потому что различие в результатах значительно больше, когда эти разнообразные структуры применяются в базовой смоле с ангидридом в качестве отверждающего агента.

Амины

Как было указано в некоторых более ранних исследованиях и экспериментах, обычно оба водородных атома первичного амина реагируют с эпоксидом.

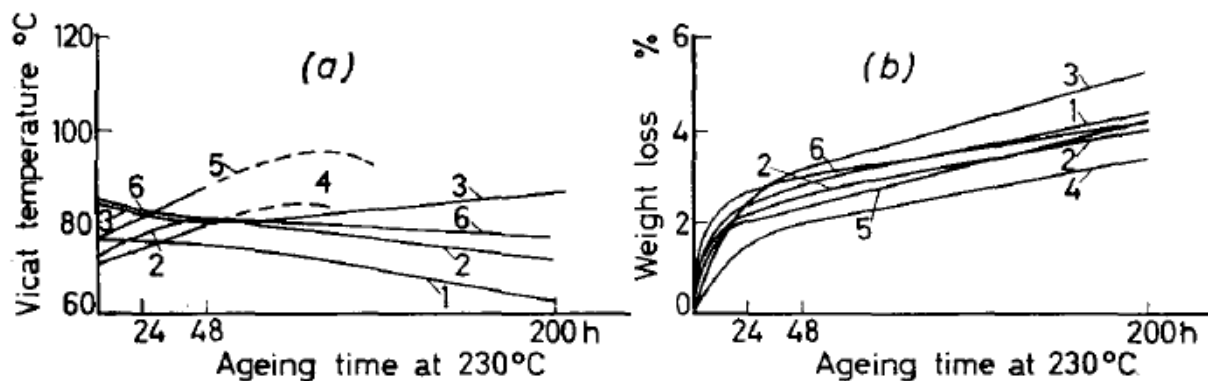


Рис. 2. Фенольные агенты отверждения. Смола с: 1, гидрохиноном; 2, резорцином; 3, флороглюцином; 4, 1,5-нафталин-диолом; 5, 1,6-нафталин-диолом; 6, 4,4'-дигидроксидифенилсульфоном.

Хотя N,N-диаллил-меламин дает более высокую температуру теплового искажения при избытке этого соединения (а именно, с 1 аминогруппой на эпоксидную, вместо 0.5), вероятно, что это происходит из-за полимеризации аллильных групп.

Обычно никаких более высоких температур теплового искажения не было получено с аминами в качестве отверждающего агента. Как в случае с фенолами, возможности реакции ниже, чем с кислотами или ангидридами, хотя каждая первичная аминогруппа имеет два реактивных водорода. Все они будут реагировать только с эпоксидными группами, обычно на концах цепей смолы, тогда

как карбоксильные и ангидридные группы, как было упомянуто ранее, частично формируют полу-эстеры со спиртовыми гидроксилами и далее реагируют с глицидиловыми группами; неизменяемые глицидилы формируют эфирные связи с другими спиртовыми группами, таким образом, формируя плотную перекрестную сшивку. Однако из-за двойных функциональных возможностей аминогрупп температуры Vicat сравниваемых структур были несколько выше с аминами в качестве отверждающего агента, чем с фенолами.

Из-за свойств ветвления для аминогруппы "эффекты скручивания" могли быть незамеченными так же ясно, как с фенолами. *m*-фенилендиамин и 2,6-диаминопиридин дали более высокие температуры теплового искажения, чем *p*-фенилен-диамин; но с диаминодифенилсульфоном случился обратный эффект: смолы, отвержденные с 3,3'-диаминодифенилсульфоном имеют более низкие температуры Vicat и более низкие потери веса, чем отвержденные с 4,4'-диамино-дифенилсульфоном.

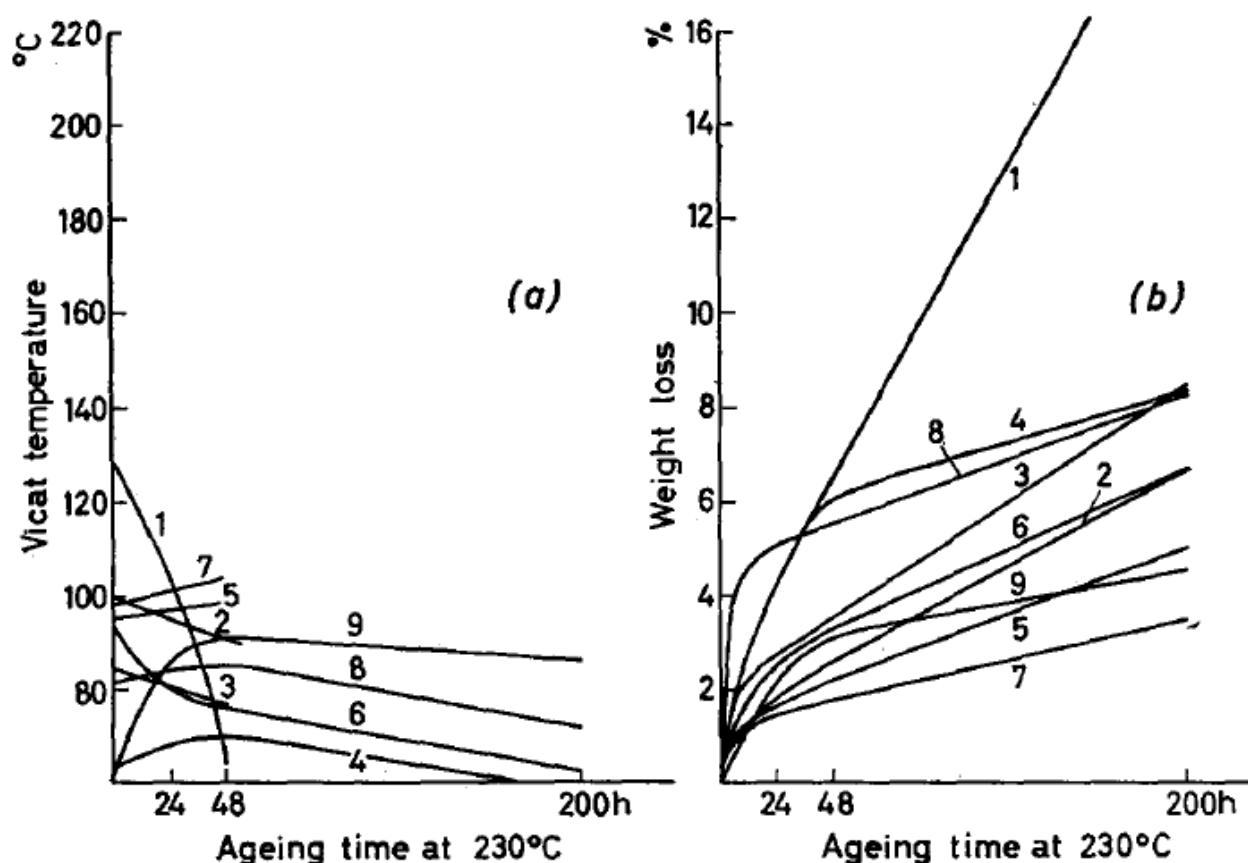


Рис. 3. Аминные агенты отверждения. Смола с: 1, диэтилентриамином; 2, *m*-фенилендиамином; 3, *p*-фенилендиамином; 4, 2,4,6-триаминотолуолом; 5, бензидином; 6, 3,3'-диаминодифенилсульфоном; 7, 4,4'-диаминодифенилсульфоном; 8, N,N-диаллилмеламином; 9, с комплексом BF₃-моноэтиламин.

Этилендиамин и диэтилентриамин как отвердители показывают очень низкую термическую стабильность. Это, в меньшей степени, может происходить

из-за их структуры; алифатические амины реагируют очень быстро и вероятнее формируют гель с промежуточными и реактивными группами; этот гель может быть чувствительным к термической деградации.

Для ароматических аминов исследовали порядок, в котором следует уменьшение температуры Vicat и, почти таким же образом, увеличение потерь веса: 4,4'-диаминодифенилсульфон, бензидин, 4,4'-диамино-дифенилметан и р-фенилендиамин. SO_2 -связь, как оказывается, довольно жесткая и приводит к прочным вторичным силам; молекула бензида более жесткая, чем молекула дифенилметана, тогда как р-фенилендиамин, с довольно коротким связыванием, не вносит слишком большого вклада в жесткость системы.

2,4,6-толуолтриамин, как оказывается, даёт свободную сетку, подобную сетке для флороглуцина, несмотря на функциональную возможность положения 6. Среди других соединений азота меламина отверждается медленнее и приводит к низким температурам Vicat, несмотря на его высокие функциональные возможности.

Результаты для отвержденных аминами смол даны на рис. 3.

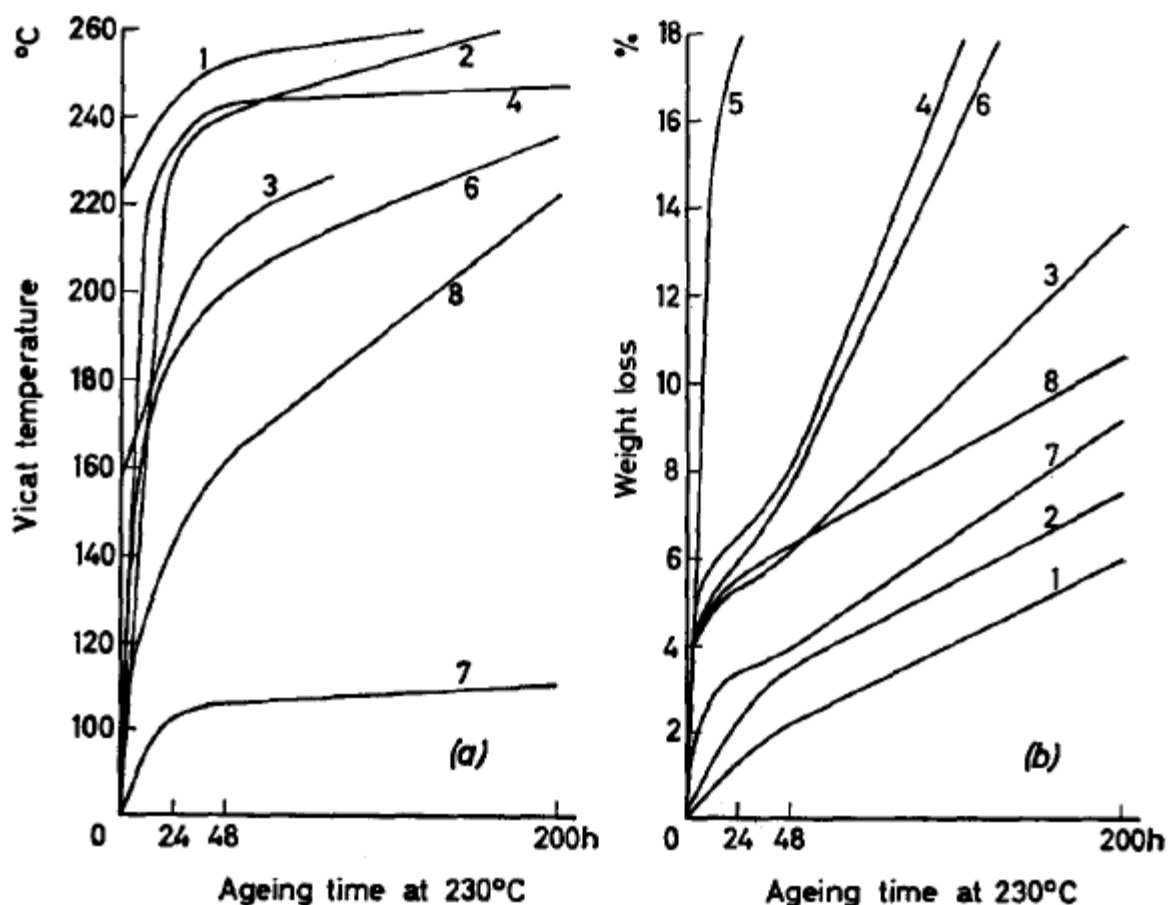


Рис. 4 Различные базовые смолы, отверждаемые с малеиновым ангидридом: 1, Смола В; 2, Смола В, отвержденная с комплексом BF_3 -моноэтиламин, 3, Смола С; 4, Базовая смола из 1,5-нафталин-диола; 5, Базовая смола из 1,6-нафталин-диола; 6, Базовая смола из 4,4'-дигидроксибифенила; 7, Базовая

смола из 3,3'-дигидроксифенила;
дигидроксифенилсульфона.

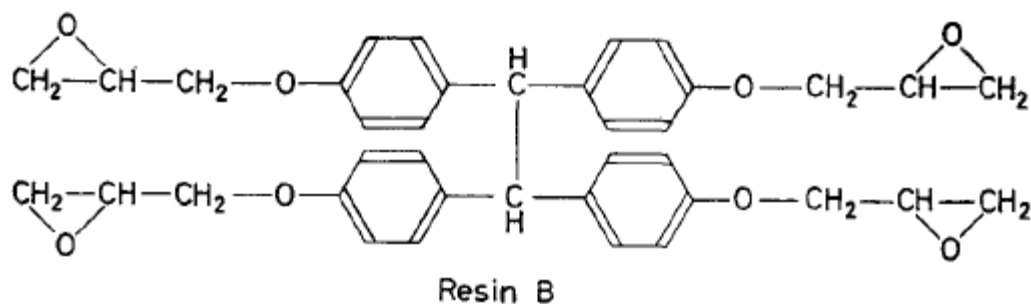
8, Базовая смола от 4,4'-

Катализаторы

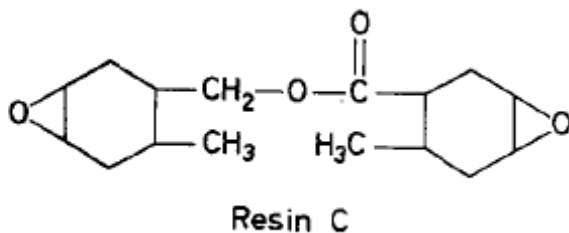
Множество экспериментов с каталитическими количествами отверждающих агентов указало на комплекс BF_3 -моноэтиламин, как на наиболее многообещающий катализатор, хотя с различными его эффектами. Бисфенол как базовая смола (Смола А) не дал никаких улучшенных продуктов (рис. 3), но Смола В (см. ниже) была отверждена до смолы с очень высокой температурой Vicat (рис. 4). Благодаря своей структуре Смола В при гомополимеризации дает гораздо более плотную сетку, чем возможно для смол из бисфенола А.

Отверждение других типов базовых смол

Кроме Смолы А были исследованы некоторые другие типы базовых смол. Одна из них - 1,1,2,2-тетра-(*p*-глицидилоксифенил)-этан (Смола В);



другая - 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексан-карбоксилат (Смола С). Они были отверждены с различными агентами отверждения.



Оба соединения реагируют очень быстро с пиромеллитовым диангидридом, приводя к преждевременному желированию. С другими агентами отверждения, Смола В формирует продукты с высокими температурами теплового искажения, оптимум которого не будет достигнут без продолжительного старения. Смола С также обеспечивает хорошие температуры теплового искажения, но термическая стабильность в ходе старения снижается, вероятно, из-за эфирной связи.

Эпоксидные смолы из 1,5-нафталин-диола, 4,4'-дигидроксифенила и 4,4'-дигидроксифенилсульфона показали хорошие значения для теплового искажения, но первые два имеют также и высокие потери веса.

Материалы 3, 4, 6 и 7 на рис. 4 (b) проявляют второе колено на своих кривых примерно на 40 час при 230 °С. Это вероятно можно приписать напылению некоторого материала, который не реагировал с отверждающим агентом во время первой фазы процесса старения.

Удивительный эффект был найден, используя окись α -пинена, окись дипентена и аллил-глицидиловый эфир как компоненты для Смола А в системе с maleinoyim ангидридом. Поскольку эти соединения содержат только одну эпоксидную группу в молекуле, то ожидался эффект, придающий пластичность. Фактически, однако, температура теплового искажения была очень высокой, особенно после старения. Несколько примеров можно заметить на рис. 5.

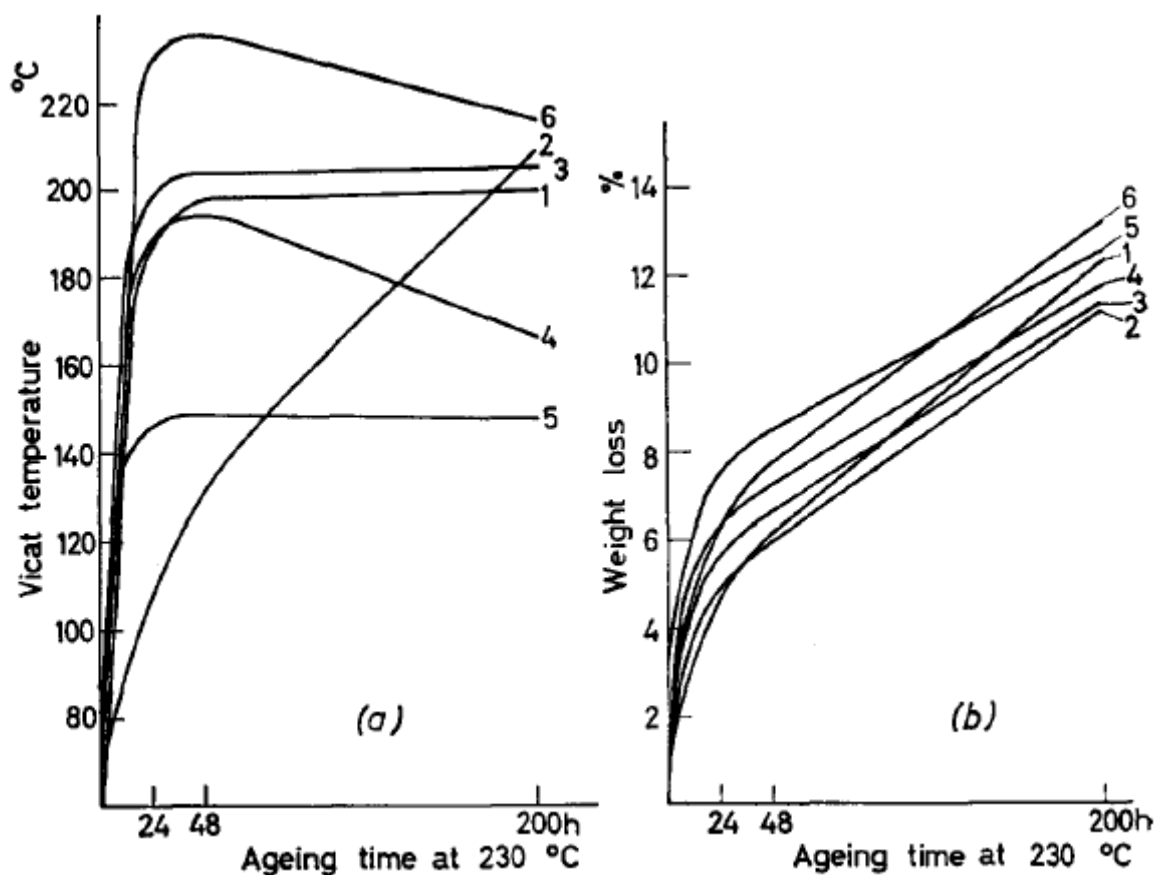
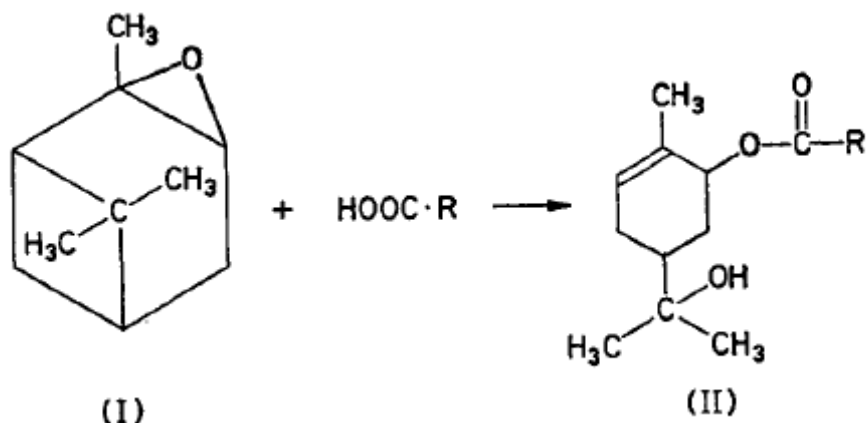


Рис. 5 Эффекты для некоторых монофункциональных эпокси-соединений: 1, Смола А (100 %); 2, Смола А (90 %), окись α -пинена (10 %); 3, Смола А (80 %), окись α -пинена (20 %); 4, Смола (70 %), окись α -пинена (30 %); 5, Смола (60 %), окись α -пинена (40 %); 6, Смола (60 %), аллил-глицидиловый эфир (40 %). Отверждающий агент: maleinoyim ангидрид.

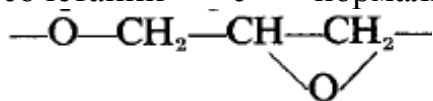
С окисью α -пинена в качестве компонента оптимум в тепловом искажении, как оказывается, получается (после продолжительного старения) примерно при

10 процентах, тогда как аллил-глицидиловый эфир дает все еще высокие температуры Vicat при 40 процентами. Полимеризация через двойные связи для этих соединений, вероятно включающая двойные связи малеинового ангидрида, может предполагаться (см. стр. 306). Окись α -пинена (I), возможно, формирует двойную связь (II) после реакции с карбоксильной группой [15], которая формируется на первом шаге отверждения с ангидридами.



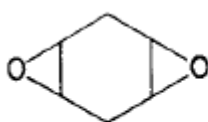
Заключения

Для приготовления термически устойчивых эпоксидных смол, в особенности для целей ламинирования, обещающими являются жесткие структуры базовых смол с четырьмя эпоксидными группами и жесткими типами диангидридов. Подходящее положение активных групп в молекуле (таких как 1,2,6,7-положения в молекуле нафталина) может внести свой вклад в эффекты скручивания. Расположение активных групп как в производных триазина или флороглуцина, как оказывается, не является многообещающим, по крайней мере, в сочетании с нормальными структурами глицидиловых эфиров:

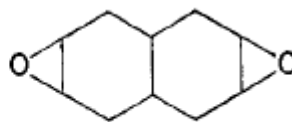


, потому что отверждение с ангидридами формирует 6-членные алифатические связи в таком расположении, которое приводит к довольно свободной сетке. Плотнo сшитые параллельные цепи более желательны.

Эпоксидные группы внутри кольцевых систем уменьшают число атомов в алифатических связях до двух - с ангидридами и до одного - с фенолами и аминами. Такие структуры, как (III) и (IV), следовательно, должны выдавать высокую термическую стабильность.



(III)



(IV)

Интересный эффект - тенденция малеинового ангидрида к полимеризации во время отверждения и старения. Это, а также полимеризация через двойные связи соединений, таких как моноокись бутадиена, окись дипентена, окись α -пинена, аллил-глицидиловый эфир, кажется, обусловлено катализирующим эффектом эпоксидных групп. Таким образом, эпоксидные смолы с температурами теплового искажениями, которые гораздо выше, чем описанные здесь, могут быть получены при помощи поливалентных, объёмных эпоксидных мономеров, в сочетании с соответствующими количествами полимеризующихся, термически устойчивых агентов отверждения и добавок.

Materials Central, Wright Air Development Division,
Air Research and Development Command,
Wright Patterson Air Force Base, Ohio, U.S.A.

(Received 21st August, 1959. Revised version received 2nd February, 1960)

Литература

- [1] Narracott, E. S. Brit. Plast. 1953, 26, 120-3
- [2] Fisch, W. and Hofmann, W., J. Polym. Sci. 1954, 12, 497-502
- [3] Shechter, L. and Wynstra, J., Industr. Engng Chem. 1956, 48, 86
- [4] Shechter, L. and Wynstra, J., and Kurkjy, R. P. Industr. Engng Chem. 1956, 48, 94
- [5] Dearborn, E. C, Fuoss, R. M. and White, A. F. J. Polym. Sci. 1955, 16, 201
- [6] Damusis, A. Paper presented at American Chemical Society Symposium, Atlantic City, September 1956
- [7] Smith, D. D., Murch, R. M. and Pierce, O. R. Industr. Engng Chem. 1957, 49, 1241
- [8] Peerman, D. E., Tolberg, W. and Floyd, D. E. Industr. Engng. Chem. 1957, 49, 1091
- [9] Floyd, D. E., Peerman, D. E., Wittcoff, K., J. Appl. Chem. 1957, 7, 250
- [10] Ehlers, G. F. L. Bull. Amer. Soc. Test. Mat. Feb. 1959, No. 236, 54
- [11] Stephenson, C. E. and Willbourn, A. H. Bull. Amer. Soc. Test. Mat. Sept. 1957, No. 224, 28
- [12] Hooker Electrochemical Company. Bull. No. 43.
- [13] Weiss, H. K. Industr. Engng Chem. 1957, 49, 1089
- [14] Beehnke, E. Kunststoff-Rundschau 1959, 6, 217
- [15] Becco Chemical Division. Bull. No. 82