

ВЛИЯНИЕ СОПОЛИГИДРАЗИДА ХЛОРТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ
И АДИПИНОВОЙ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Г. Б. АЙВАЗЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 16 II 1979

Исследованы некоторые закономерности гелеобразования эпоксидной смолы, отверждаемой ароматическими аминами, при модификации эпоксида сополигидразидом хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 1.

Известно, что ароматические диамины являются одним из основных отвердителей эпоксидных смол. Затвердевшие эпоксины в чистом виде имеют высокие прочностные показатели, но их деформативная способность настолько низка, что затрудняет практическое использование смол. С целью пластификации эпоксидные смолы совмещают с различными органическими продуктами, что сильно влияет на процесс их отверждения. Изучение закономерностей отверждения эпоксидных смол в присутствии различных продуктов, вводимых в них,—необходимый этап при подборе тех или иных модификаторов эпоксида.

Модификация эпоксидных смол полигидразидами не исследована, поэтому было интересно изучить закономерности совмещения полигидразида с эпоксидом, протекающего через химическое взаимодействие за счет активных гидразидных и эпоксигрупп.

Целью настоящего исследования модификации эпоксидной смолы является изучение закономерностей процесса гелеобразования эпоксида, отверждаемого ароматическими диаминами, в присутствии сополигидразида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот. В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20 и ароматические амины: *о*-, *м*-, *п*-фенилендиамины, 4,4'-диаминодифенилметан. Определение времени гелеобразования в присутствии сополигидразида в количествах от 3 до 20% веса смолы показало, что добавление модификатора сокращает время гелеобразования в 3,24—4,35 раза. Из рис. 1 видно, что увеличение содержания сополигидразида от 10 до 20% веса смолы практически не влияет на время гелеобразования, эффект ускорения отверждения достигает предела.

Повышение температуры (рис. 2) сокращает время гелеобразования*. Серией опытов при различных температурах было установлено, что для каждого из аминов в системе координат $\tau_{гел}—T$ наблюдается линейная зависимость.

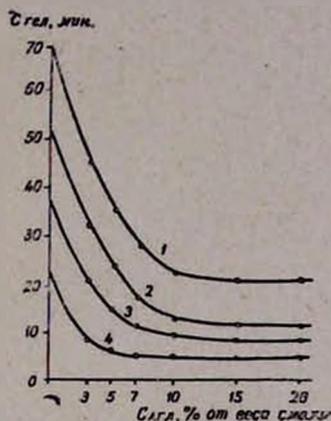


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования при 80° от содержания сополигидазида для различных аминов: 1 — *о*-фенилендиамин; 2 — 4,4-диаминодифенилметан; 3 — *м*-фенилендиамин; 4 — *п*-фенилендиамин.

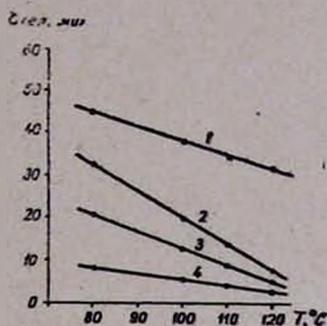


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от температуры для различных аминов: 1 — *о*-фенилендиамин; 2 — 4,4-диаминодифенилметан; 3 — *м*-фенилендиамин; 4 — *п*-фенилендиамин.

Основность аминов существенно влияет на процесс гелеобразования в присутствии сополигидазида (рис. 3). Эффективность действия модификатора тем больше, чем выше pK_a амина.

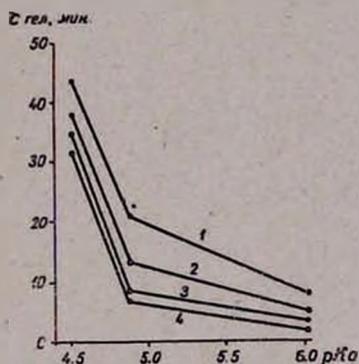


Рис. 3. Влияние основности амина на время гелеобразования (содержание сополигидазида — 3% веса смолы). 1 — 80°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°. ○ — *о*-фенилендиамин, □ — *м*-фенилендиамин, △ — *п*-фенилендиамин.

Изучение механических свойств эпоксидной композиции, содержащей полигидазид, показало, что последний оказывает пластифицирующее действие на эпоксид (табл. 1), что иллюстрируется увеличением прочности на разрыв, относительного удлинения при разрыве.**

* Исследовались композиции с содержанием сополигидазида 3% веса смолы.

** Подробное изучение механических свойств будет освещено отдельно.

Реакции между α -оксидами и ароматическими аминами даже при высоких температурах протекают довольно медленно и требуют применения катализаторов. Проблема катализа отверждения эпоксидов весьма актуальна. В этой связи полученные нами данные об ускоряющем действии полимерного модификатора приобретают определенный интерес, поскольку введение одной добавки приводит одновременно к пластификации эпоксидной смолы и сокращению времени гелеобразования.

Таблица 1

Некоторые физико-механические свойства модифицированной эпоксидной смолы. Содержание модификатора 3%, веса смолы. Отвердитель — эквивалентное количество 4,4-диаминодифенилметана. Температура отверждения $80-100^\circ$, время 6 час.

Эпоксидная композиция	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²
Немодифицированная	874 \pm 24	3,1 \pm 1,2	14,8 \pm 4,8
Модифицированная	1006 \pm 48	7,0 \pm 1,8	23,0 \pm 2,7

Обобщенные сведения о гелеобразовании в присутствии сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот сведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние сополигидазида на время гелеобразования. Температура 80° , эквивалентное соотношение смолы ЭД-20 : амин, 3 вес. % сополигидазида от смолы

А м и н	pKa амина	Время гелеобразования*, мин	Влияние сополигидазида
o-Фенилендиамин	4,52	68/45	ускоряет в 1,51
m-Фенилендиамин	4,88	36/21	ускоряет в 1,71
p-Фенилендиамин	6,04	22/8,7	ускоряет в 2,53
4,4'-Диаминодифенилметан	4,81	50/32,5	ускоряет в 1,54

* В числителе — без сополигидазида, в знаменателе — в присутствии сополигидазида.

Экспериментальная часть

В опытах использовали промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 и ароматические диамины: o-, m-, p-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилметан, очищенные 2-кратной перекристаллизацией из бензола. Сополигидазид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот синтезировали по методу Фрейзера и Валленбергера [1] в среде диметилформамида из дигидразида первой и дихлорангидрида второй кислот. В работе использовали сополигидазид, имеющий характеристическую вязкость в диметилсульфоксиде при $25^\circ \sim 0,75$.

Время гелеобразования определяли в ультратермостате при колебаниях температуры не более $\pm 0,1^\circ$. Компоненты предварительно термостатировали в течение 0,5 час. Затем отвердитель и модификатор вносили в смолу и перемешивали до образования геля (фиксируется визуально). Композицию готовили в расчете на 2,5 г смолы.

ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԿԻՏՐՈՅՏԱԿԱՆ ԵՎ ԱԴԻՊԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՍՈՊՈԼԻԶԻՏՐԱԶԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ԽԵԺԻ ԺԵԼԱՏԻՆԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Հետազոտված են էպօքսիդային խեժի ժելատինացման որոշ օրինաչափությունները՝ էպօքսիդի քլորետրահիդրոֆտալա- և ադիպինաթթուների սուպոլիհիդրոլիզով մոդիֆիկացնելու ժամանակ:

THE EFFECT OF CHLOROTETRAHYDROPHTHALIC AND ADIPIC ACID COPOLYHYDRAZIDES ON THE GELATION PROCESS OF EPOXIDE RESINS

G. B. AYVAZIAN and M. B. ORDIAN

Certain investigations concerning the gelation process of epoxide resins hardened by aromatic amines have been carried out under conditions of epoxide modification with chlorotetrahydrophthalic and adipic acid copolyhydrazides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer. Sci., A2, 1137 (1964).