

环氧树脂热稳定性的初步研究*

魏 庆 云

(浙江省化工研究所)

过去认为,环氧树脂本身不因受热、阳光或氧的影响引起任何反应;有人取 #828 树脂在 150° 加热二星期亦未发现显著的变化和减低它对硬化剂的反应性能^[1];甚至在更高的温度 (200°) 下经长时间受热也不发生任何变化^[2,3]。

最近 Нейман^[4-7] 等对环氧树脂的热破坏用多种方法进行了研究,温度要高于 $240-250^{\circ}$ 才开始分解,温度愈高分解愈剧。在 240° 以下的受热情况没有进行研究,仅仅推论在低于此温度下只会从树脂中除去易挥发成分和溶于其中的少量气体。

本文对环氧树脂在 240° 以下受热变化进行了研究。

实 验 部 分

试样的准备

本文所用 #834 及 #1001 环氧树脂系市售商品,试验前将树脂溶于二甲苯中,用热蒸馏水洗至中性并用硝酸银检验无氯离子存在为止,减压蒸馏除去大部分二甲苯,于 $130 \pm 10^{\circ}/500$ 毫米 Hg 的真空烘箱中干燥至恒重即成试样。#1004 系以 #1001 环氧树脂为原料再加入 8% 的二酚基丙烷于 $180-200^{\circ}$ 共熔 2—3 小时制得。试样的主要性能见表 1。

表 1 试样的主要性能指标

牌 号 \ 性 能	环 氧 值	软 化 点, $^{\circ}\text{C}$	分 子 量	备 注
* 834	0.366	22—23	—	上海树脂厂出品
*1001	0.220	63—65	840	嘉兴化工厂出品
*1004	0.080	104—106	2350	融熔法制得

分析方法

- 环氧值采用盐酸-吡啶法测定。
- 软化点采用 Durrans 汞法测定。
- 分子量测定采用以二氧六环为溶剂的沸点升高法。

实验结果

三种树脂分别于不同温度下保持 2 小时后发现随受热温度的升高,环氧值降低,软化

* 本文收到日期: 1963 年 6 月 24 日。

参加工作的尚有胡元香、何祖培、叶立明等同志。

点及分子量增大(图 1); 受热温度与其残存环氧基含量作图可知随环氧树脂分子量的增高其变化愈加显著(图 2); *1001 及 *1004 两种树脂在 180° 下保持不同的时间, 随受热时间的延长其环氧值降低、软化点增高(图 3)。

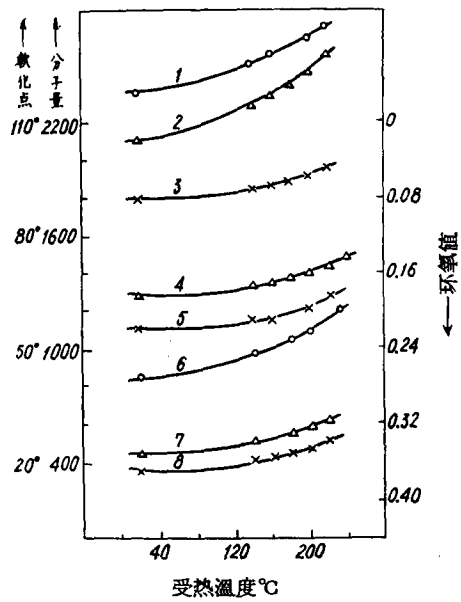


图 1 三种树脂于不同温度下保持 2 小时的结果
1—3 为 *1004; 4—6 为 *1001;
7—8 为 *834。
× 环氧值; ○ 分子量; Δ 软化点。

*834 树脂在 180° 下受热二小时的失重仅 0.54—0.56%。

将环氧树脂在通氮气保护下加热与露于空气中受热情况比较, 在本试验的条件下其环氧值、分子量及软化点等略有变化, 但相差并不显著(表 2)。

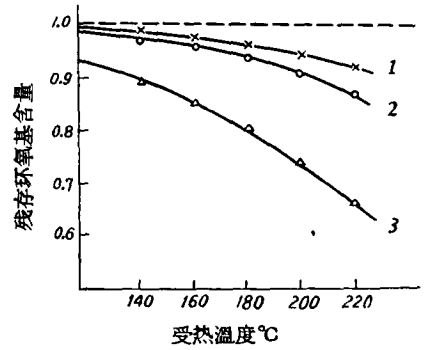


图 2 三种树脂于不同温度下保持 2 小时环氧基的变化情况
1—*834; 2—*1001; 3—*1004。

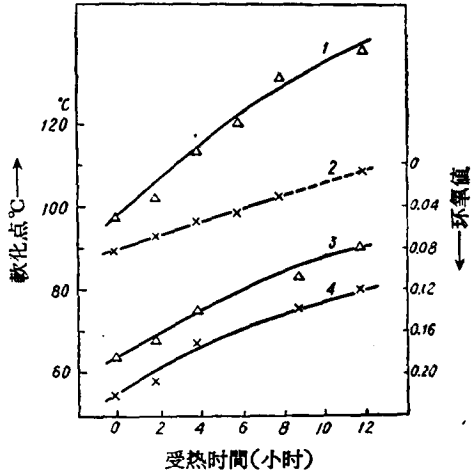


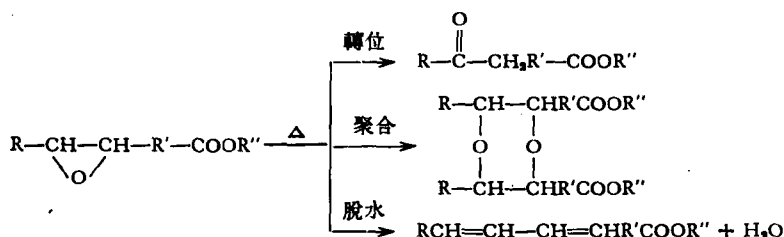
图 3 二种树脂于 180±5° 保持不同时间的结果
1—2 为 *1004; 3—4 为 *1001。
× 环氧值; Δ 软化点。

表 2 氧对环氧树脂热稳定性的影响(受热条件: 180±2°, 2 小时)

比 较 指 标	牌 号	*834			*1004		
		环 氧 值	软化点, °C	分 子 量	环 氧 值	软化点, °C	分 子 量
原始树脂		0.366	22—23	—	0.080	104—106	2350
通氮受热后		0.356	23—24.5	—	0.074	109—112	2503
露空气中受热后		0.352	24—25	—	0.072	110—113	2680

討 論

村井孝一^[8]曾对脂肪酸环氧化物的热分解作过研究,发现热分解反应在 160° 以上进行甚快,有轉位、聚合、脱水等几种方式。



我們取受热后的环氧树脂进行分析,用化学方法未能检查出羰基(苯肼法)和不飽和鍵(溴化法)。而取受热过程中的环氧值与分子量变化作图,却得到了直綫关系(图 4),可見环氧树脂的热聚合反应是存在的。

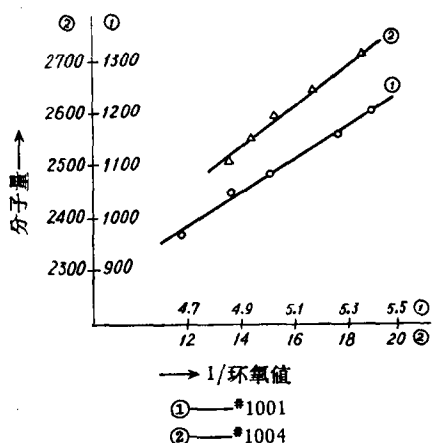
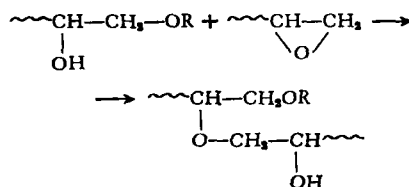


图 4 环氧树脂在受热过程中
分子量与环氧值的变化关系

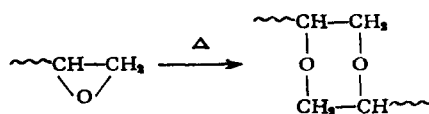
Turner 和 How^[9] 也认为环氧树脂受热温度近 200° 时可能会发生环氧基的聚合反应。

环氧树脂受热除环氧端基进行聚合反应外,在其分子鏈中的羟基还可能与环氧基发生反应。据 Shechter 等的研究表明,环氧基与羟基的反应在頗大程度上是按式进行:

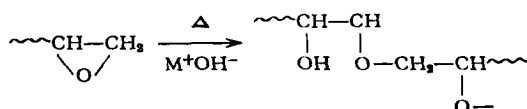


其結果是形成不溶不熔的交联結構。但在 200° 以下或无催化剂(叔胺、苛性碱、季胺碱及酸酐等)存在时,該反应进行甚为緩慢^[10,11]。Lidarik 在研究 2, 2'-双-对羟基苯基丙烷-双环氧丙酯与 2, 2'-双-对羟基丙烷在 $160-210^{\circ}$ 温度下熔融的反应时也重复了上述結果,发现主要反应是由于环氧基聚合而发生的相互作用,反应温度增高、聚合百分比增大^[12,13]。

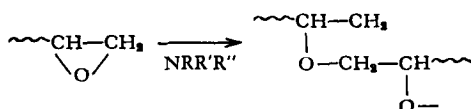
綜上所述,作者认为环氧树脂在高温下自行破坏环氧基搭成氧桥而进行的聚合反应是純环氧树脂热老化的一种主要反应。其反应式为:



众所周知,环氧树脂在催化剂存在下会发生催化聚合。Shechter 和 Wynstra^[20] 提出的环氧树脂在苛性碱存在下的聚合反应为:



Narracott^[14] 认为叔胺存在下的聚合反应为:



显然,催化聚合的结果将成为不溶不熔性物质,而热聚合却仍保持其线型结构,只是由于聚合所引起的分子量增大和氧桥结构的生成而比原始树脂变得难溶难熔。例如 *1004 树脂在 180° 下受热 12 小时以上就成为不溶性树脂。

参 考 文 献

- [1] 范新发编,“环氧树脂(胶合用)”,科技出版社,上海,1958。
- [2] К. А. Андрианов, Л. Н. Юткина, Вестник электро-промышленность, **1956** (11), 47.
- [3] Г. С. Петров, А. Н. Левин, “Термореактивные смолы и пластические массы”, госхимиздат, Москва, 1959, 247 页。
- [4] М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев, Высокомол. соед. **1**, 1531 (1959).
- [5] М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомол. соед. **3**, 602 (1961).
- [6] М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Пласт. массы **2**, 1000 (1960).
- [7] М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, ДАН. СССР. **135**, 1147 (1960).
- [8] 村井孝一,工业化学杂志(日本) **62**, 1004 (1959)。
- [9] J. H. W. Turner, B. R. How, Paint Manufacture, **1956** (9), 321, Хим. и техн. полимеров, **1957** (4), 127.
- [10] L. Shechter, J. Wynstra, Ind. Eng. Chem. **48**, 86 (1956).
- [11] F. J. Allen, W. M. Hunter, J. Appl. Chem. **7**, 86 (1957).
- [12] M. Lidarik, Kunststoffe-Plast. **6**(1), 16 (1959).
- [13] M. Lidarik, Kunststoffe-Rundschau, **6**, (1) 6 (1959); Рж. Хим. 36942 (1960).
- [14] E. S. Narracott, British Plastics **26**, 120 (1953); С. А. **47**, 9047 (1953).

О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

ВЭИ Цин-Юнь

(Химическо-промышленный институт чжэцзяна)

Резюме

Эпоксидные смолы были не стабильны при повышенной температуре: эпоксидное число, температура размягчения и молекулярный вес постепенно изменялись с повышением температуры и со временем. Это объясняется тем, что при этом происходит термополимеризация.