

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Przekazujemy P.T. Czytelnikom kolejny zeszyt tematyczny „Polimerów” poświęcony tym razem żywicom epoksydowym. Tematyki tej dotyczy osiem pierwszych artykułów oraz artykuł promocyjny.

Redakcja składa serdeczne podziękowania profesorowi Piotrowi Penczkowi z Instytutu Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego za cenną pomoc w przygotowaniu tego zeszytu.

JAROSŁAW GÓRCZYK¹⁾, DARIUSZ BOGDAŁ^{1)*}, JAN PIELICHOWSKI¹⁾, PIOTR PENCZEK²⁾

Żywice epoksydowe o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym — synteza i charakterystyka termiczna

Streszczenie — Żywice epoksydowe o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym (EP_{zcc}) otrzymywano w wyniku poliaddycji bisfenolu A (dianu) z małowcząsteczkową żywicą epoksydową w obecności 2-metyloimidazolu (2-MI) jako katalizatora. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano bądź w sposób konwencjonalny, bądź też z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Syntezę EP_{zcc} prowadzono wobec trzech różnych ilości katalizatora. Uzyskane w ten sposób produkty różniły się wartościami liczby epoksydowej (LE) oraz zawartością drugorzędowych grup OH (LOH). Żywice te sieciowano za pomocą dicyjanodiamidu (DCDA), śledząc przebieg tego procesu metodą DSC. Badania EP_{zcc} metodą analizy termogravimetrycznej wykazały, że wprawdzie początkowa temperatura rozkładu żywicy ulega po usieciowaniu niewielkiemu podwyższeniu, ale stabilność termiczna w przedziale wyższej temperatury jest wyraźnie gorsza niż wyjściowej nieusieciowanej żywicy.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym, warunki syntezy, sieciowanie, odporność cieplna.

INCREASED MOLECULAR WEIGHT EPOXY RESINS — SYNTHESSES AND THERMAL CHARACTERISTICS

Summary — Increased molecular weight epoxy resins (EP_{zcc}) were synthesized by polyaddition of bisphenol A and low molecular weight epoxy resin, in the presence of 2-methylimidazole (2-MI) as a catalyst. Reaction mixture was heated either conventionally or by microwave radiation. EP_{zcc} preparation carried out using three various amounts of a catalyst (Table 1). The products obtained differed in epoxide equivalent value (LE) and secondary OH groups' (LOH) contents. The resins were cured with dicyandiamide (DCDA). The course of the process was monitored using DSC method (Table 2, Fig. 1 and 2). Investigations of EP_{zcc} by thermogravimetry (Table 4 and 5, Fig. 3) showed that even though the initial temperature of resin decomposition slightly increased after curing, the thermal stability at elevated temperature was significantly worse than that characterizing the initial uncured resin.

Key words: increased molecular weight epoxy resins, synthesis conditions, curing, thermal stability.

¹⁾ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

²⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa. ^{*)} Adres do korespondencji; e-mail: pcbogdal@cyf-kr.edu.pl

Rozwój przemysłu chemicznego w ciągu ostatnich dziesięcioleci w poważnym stopniu przyczynił się do degradacji środowiska naturalnego. W związku z tym zauważa się coraz większe zainteresowanie opracowywaniem i wdrażaniem nowoczesnych metod produkcji, pozwalających m.in. na wyeliminowanie uciążliwych dla środowiska procesów prowadzonych w rozpuszczalnikach. Dobrym przykładem może tu być modernizacja technologii wytwarzania żywic epoksydowych o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym (EP_{ZCC}) o strukturze liniowej, wykorzystywanych głównie do celów lakierniczych (jako komponent farb proszkowych) w przemyśle spożywczym i samochodowym.

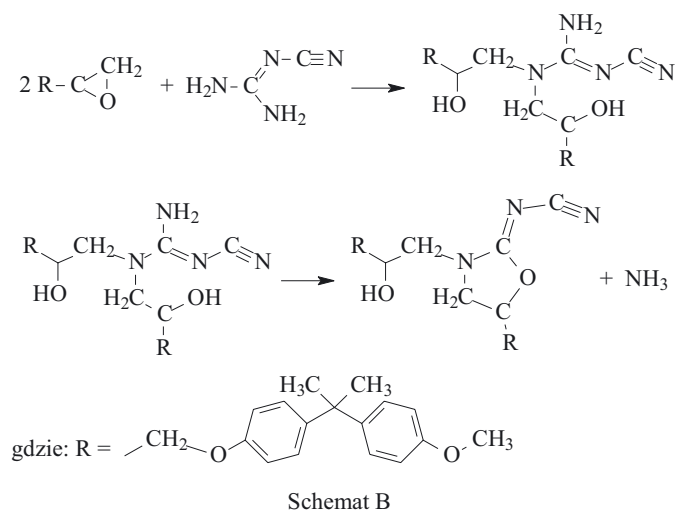
W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku EP_{ZCC} otrzymywano wyłącznie na drodze polikondensacji w stanie stopionym lub w roztworze [1]. Pod koniec lat sześćdziesiątych opracowano nowy wariant tego procesu, polegający na reakcji przebiegającej w suspensji wodnej (tzw. polikondensacja perełkowa) [2]. Obecnie, dzięki znajomości wysoce selektywnych katalizatorów, EP_{ZCC} produkuje się, praktycznie biorąc, tylko metodą poliaddycji w stanie stopionym („fusion process”) [3].

Proces syntezy EP_{ZCC} polega na reakcji przedłużania łańcucha („advancement process”) diepoksydów (monomerycznych lub oligomerycznych) z zastosowaniem związków dihydroksylowych, np. dianu, w obecności katalizatora poliaddycji (schemat A).

Im mniejszy jest wyjściowy molowy stosunek związku diepoksydowego do dihydroksylowego, tym większy jest ciężar cząsteczkowy powstającej żywicy. Po zakończeniu reakcji katalizator można poddać dezaktywacji [4, 5] lub pozostawić go w stanie aktywnym w celu umożliwienia przeprowadzenia dalszych reakcji (np. estryfikacji). Otrzymane w ten sposób EP_{ZCC} odznaczają się wysokim stopniem czystości, w związku z czym nie ma potrzeby przeprowadzania żmudnych i kosztownych operacji ich wyodrębniania oraz oczyszczania. Dzięki temu wyeliminowano też konieczność stosowania rozpuszczalników organicznych w tego rodzaju operacjach pomocniczych.

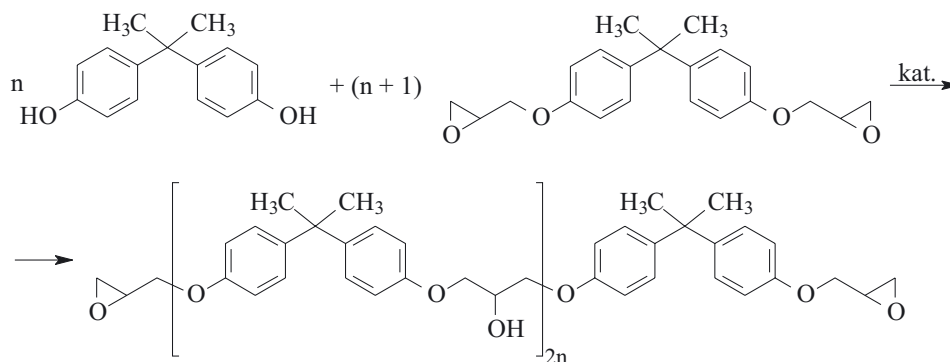
Sieciovanie EP_{ZCC} za pomocą dicyjanodiamidu zachodzi z dużą szybkością dopiero w temperaturze ok.

180 °C. Interesującą metodą uzyskiwania podwyższonej temperatury jest ogrzewanie mikrofalowe. W takich warunkach cieplnych przebiegają reakcje cyklizacji i przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych. Mechanizm reakcji sieciowania zaproponowany przez Zahira [6] przedstawia schemat B.



W wyniku addycji grup -NH₂ dicyjanodiamidu do grup epoksydowych żywicy powstaje N-alkilodicyjanodiamid. Addukt ten ulega następnie przegrupowaniu na drodze wewnątrzcząsteczkowej substytucji nukleofilowej do 2-cyjanimidooksazolidyny (dwufunkcyjny związek sieciujący) z wytworzeniem wolnej aminy trzeciorzędowej (trójfunkcyjny związek sieciujący).

Przeglądu sposobów syntezy polimerów i ich sieciowania w warunkach promieniowania mikrofalowego dotyczy nasza publikacja [7]. Następnie opisaliśmy syntezę żywic epoksydowych o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym w warunkach ogrzewania konwencjonalnego i mikrofalowego [8]. Przedstawiliśmy również metodykę i wyniki oznaczania stopnia rozgałęzienia łańcuchów polimerowych EP_{ZCC} [9]. Ponadto zbadaliśmy wpływ rodzaju katalizatora (pochodne imidazolu, organiczne fosfiny, czwartorzędowe sole fosfoniowe i czwartorzędowe sole amoniowe) na szybkość reakcji poliaddycji w warunkach promieniowania mikrofalowego [10].



Kontynuując te prace, w obecnym artykule prezentujemy dalszą część naszych badań dotyczącą utwardzania żywic epoksydowych o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym i ich charakterystyki termicznej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Małocząsteczkowa żywica epoksydowa „Rütapox 0162”, produkt firmy Bakelite AG ($LE = 0,57$ mol/100 g, całkowita zawartość chloru $<0,4$ %, zawartość chloru hydrolizującego $<0,2$ %).

— Bisfenol A (dian), produkt firmy Petro Carbo Chem S.A. (stopień czystości 99,93 %).

— 2-Metyloimidazol (2-MI) cz.d.a., produkt firmy Fluka, stosowany jako katalizator.

— Dicyjanodiamid (DCDA) cz.d.a., produkt firmy Fluka, używany w charakterze utwardzacza.

Otrzymywanie EP o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym

Syntezę EP_{zcc} przeprowadzano stosując dwa warianty ogrzewania. Pierwszy z nich to ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w reaktorze mikrofalowym „Plazmatronika RM 2001 PC”, generującym promieniowanie o częstotliwości 2,45 GHz i maksymalnej mocy 600 W. Drugi wariant polegał natomiast na syntezie EP_{zcc} w warunkach konwencjonalnego ogrzewania wyjściowej mieszaniny z wykorzystaniem elektrycznej czaszy grzejnej podłączonej do autotransformatora zapewniającego płynną regulację dostarczanej przez nią mocy.

EP_{zcc} otrzymywano na drodze poliaddycji w stanie stopionym. W tym celu sporządzano kompozycje małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej z odpowiednią (obliczoną) ilością dianu i z katalizatorem, następnie temperaturę układu reakcyjnego doprowadzano do poziomu umożliwiającego kontrolowany przebieg reakcji egzotermicznej (ok. 140–180 °C) i kontynuowano proces do chwili uzyskania wartości LE zmniejszonej do założonego poziomu. Uzyskany produkt chłodzono i rozdrabniano do postaci proszku.

Utwardzanie żywic

Odważano po ok. 0,4 g żywicy epoksydowej i odpowiednią ilość DCDA (zazwyczaj stosowano 4 cz. mas. utwardzacza na 100 cz. mas. żywicy), sporządzoną mieszaninę homogenizowano energicznie ucierając ją w moździerzu agatowym, a następnie całość przenoszono na szkiełka zegarkowe pokryte taśmą teflonową zabezpieczającą przed adhezją utwardzonej żywicy do szkła. Tak przygotowane próbki umieszczano w suszarce próżniowej nagrzałej do temp. 180 °C i pozostawiano w niej na 60 min. Po upływie tego czasu utwardzone żywice wyjmowano z suszarki, chłodzono do tempera-

tury pokojowej i rozdrabniano w celu przygotowania ich do analizy termogravimetrycznej (TG).

Metody badań

— Liczbę epoksydową (LE) oznaczano metodą miareczkowania alkacymetrycznego wg PN-87/C-89085/13 (wariant A).

— Liczbę hydroksylową (LOH) określano na drodze miareczkowania alkacymetrycznego wg ISO 7142:1984 (E).

— Analizy metodą termogravimetryczną (TG) wykonywano za pomocą aparatu „Netzsch TG 209” w dynamicznym trybie ogrzewania; zakres temperatury 30–550 °C, szybkość ogrzewania 10 °C/min, atmosfera argonu, szybkość przepływu gazu 20 cm³/min. Próbkę o masie ok. 5 mg umieszczano w otwartym tyglu wykonanym z α -Al₂O₃.

— Analizy metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przeprowadzano przy użyciu aparatu „Netzsch DSC 200”; zakres temperatury 30–250 °C, szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 °C/min, atmosfera argonu, szybkość przepływu gazu 30 cm³/min. Próbkę o masie ok. 4 mg umieszczano w zamkniętych naczynkach aluminiowych, kalibrację kalorymetru przeprowadzano z zastosowaniem indu i rtęci, a jako odnośnik stosowano puste naczynko aluminiowe. Pomiarów tych dokonywano przy użyciu ciekłego azotu jako medium chłodzącego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Charakterystykę żywic epoksydowych o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym, otrzymanych w obecności 2-MI jako katalizatora i następnie poddanych procesowi utwardzania za pomocą DCDA, przedstawiono w tabeli 1. Użyty obecnie jako katalizator 2-MI okazał się — spośród sprawdzonej wcześniej grupy katalizatorów [10] — najbardziej efektywnym związkiem katalizującym poliaddycję, zwłaszcza w warunkach ogrzewania mikrofalowego, kiedy to skracał czas reakcji o ok. 50 % w porównaniu z czasem trwania analogicznych reakcji prowadzonych w warunkach ogrzewania konwencjonalnego.

Wyniki analizy metodą DSC

Metoda DSC jest często stosowana do oceny przebiegu procesu utwardzania (por. np. [11]). Metodą tą określiliśmy temperaturę zeszklenia (T_g) nieutwardzonych EP_{zcc} a także temperaturę początku (T_p) i maksimum (T_{maks}) piku egzotermicznego procesu sieciowania żywicy z zastosowaniem DCDA jako utwardzacza. Przykład krzywej DSC zarejestrowanej w trakcie utwardzania żywicy A160-B przedstawia rys. 1.

Jak widać, na krzywej (a) obrazującej przebieg ogrzewania EP_{zcc} bez utwardzacza, oprócz piku endotermicz-

Tabela 1. Parametry syntezy żywic epoksydowych o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym (EP_{zcc}) z zastosowaniem różnych ilości 2-MI

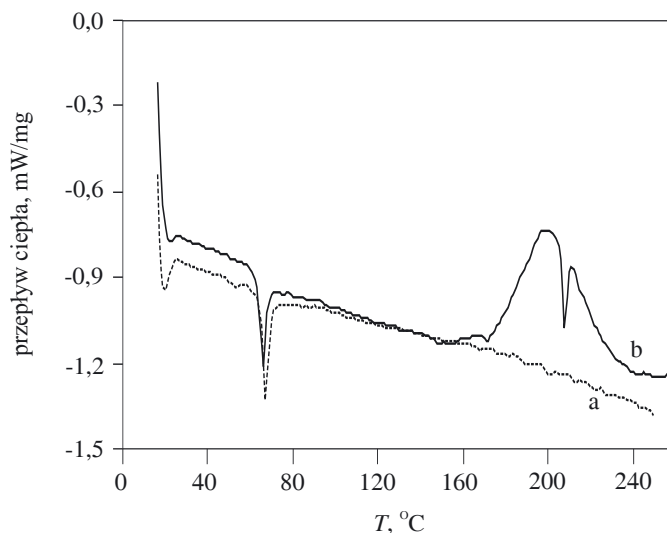
Table 1. Parameters of the syntheses of increased molecular weight epoxy resins (EP_{zcc}) with use of various amounts of 2-MI

Symbol żywicy ^{*)}	Ilość katalizatora mol/mol OH w dianie	Temperatura °C	Czas reakcji min	LE mol/100 g	LOH g KOH/kg
Ogrzewanie mikrofalowe					
A140-A	0,0005	140	150	0,114	190
A140-B	0,001		90	0,112	189
A140-C	0,005		25	0,110	178
A160-A	0,0005	160	65	0,110	188
A160-B	0,001		40	0,113	186
A160-C	0,005		20	0,104	178
A180-A	0,0005	180	65	0,109	188
A180-B	0,001		30	0,109	186
A180-C	0,005		16	0,105	184
Ogrzewanie konwencjonalne					
A _K 140-A	0,0005	140	280	0,114	194
A _K 140-B	0,001		150	0,114	192
A _K 140-C	0,005		55	0,113	189
A _K 160-A	0,0005	160	120	0,106	193
A _K 160-B	0,001		80	0,111	188
A _K 160-C	0,005		35	0,100	174
A _K 180-A	0,0005	180	80	0,101	199
A _K 180-B	0,001		50	0,105	198
A _K 180-C	0,005		35	0,100	185

^{*)} W symbolu żywicy pierwsze litery oznaczają sposób ogrzewania (A — mikrofalowe, A_K — konwencjonalne), liczba — temperaturę syntezy, zaś drugie litery wskazują na udział katalizatora (A — 0,0005, B — 0,001, C — 0,005 mol/mol OH w dianie). Na przykład symbol A160-A oznacza syntezę prowadzoną w warunkach ogrzewania mikrofalowego, w temp. 160 °C w obecności katalizatora użytego w ilości 0,0005 mola/mol OH w dianie.

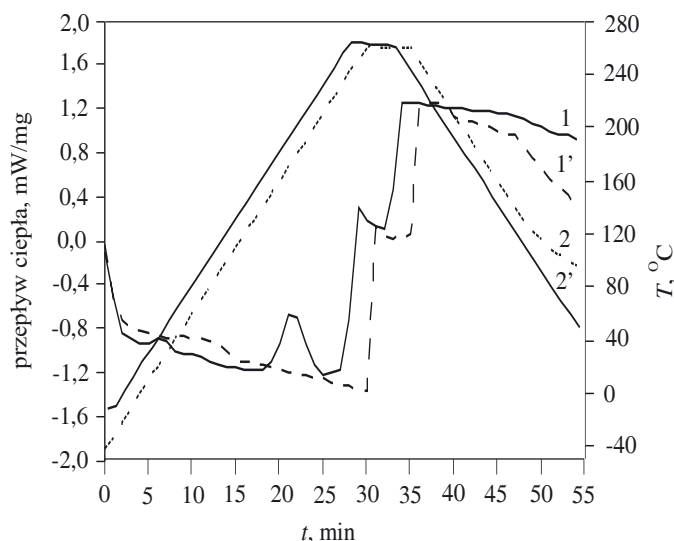
^{*)} In the resin symbol the first letters mean the heating method, the number means synthesis temperature, while the next letter show the catalyst part. For example, the symbol A160-A means that the synthesis carried out by microwave heating at temp. 160 °C in the presence of the catalyst in an amount of 0.0005 mole/mole OH in bisphenol A

nego pojawiającego się w przedziale temperatury 60—70 °C i związanego z procesami relaksacyjnymi występującymi po przekroczeniu temperatury zeszklenia materiału, nie obserwuje się żadnego piku pochodzącego od dodatkowego efektu cieplnego i sugerującego przebieg jakiegokolwiek innego procesu. Natomiast krzywa (b) dotycząca procesu sieciowania żywicy przy użyciu DCDA charakteryzuje się występowaniem wyraźnego piku egzotermicznego o maksimum zlokalizowanym w pobliżu $T = 200$ °C, rozciągającego się w obszarze temp. 160—240 °C. Dodatkowo można tu zauważyć występowanie piku endotermicznego związanego z procesem topnienia DCDA [12]. Ponieważ maksimum piku topnienia zlokalizowane jest w temp. ok. 209 °C, czyli w obszarze zachodzenia reakcji egzotermicznej, bliskość ta uniemożliwia poprawne wyznaczenie para-



Rys. 1. Krzywe DSC nieutwardzonej próbki A160-B (a) oraz próbki tej w trakcie procesu utwardzania przy użyciu DCDA (b); znaczenie symbolu próbki patrz tabela 1

Fig. 1. DSC curves of uncured A160-B sample (a) and of this sample during the curing with DCDA (b). Symbol of the sample — see Table 1



Rys. 2. Krzywe DSC zarejestrowane w trakcie sieciowania próbki A160-B w trybie grzanie-chłodzenie-powtórne grzanie. Krzywe 1 i 1' — przepływ ciepła, krzywe 2 i 2' — profil temperatury; symbole 1 i 2 dotyczą pierwszego cyklu grzania a symbole 1' i 2' — drugiego cyklu grzania

Fig. 2. DSC curves of registered during the curing of A160-B sample in heating — cooling — secondary heating mode. Curves 1 and 1' — heat flow, 2 and 2' — temperature profile. Symbols 1 and 2 concern the first heating cycle while 1' and 2' — secondary one

metrów kinetycznych reakcji sieciowania. Można ewentualnie próbować skompensować udział piku endo, każdorazowo na drodze obróbki matematycznej uzyskanych krzywych DSC, lecz otrzymane w ten sposób dane będą obciążone pewnym błędem.

W celu sprawdzenia, czy reakcja sieciowania przebiegała z całkowitą konwersją (tzn. czy podczas ponownego ogrzewania próbki nie pojawia się pik egzotermiczny świadczący o przebiegu reakcji dotwardzania) przeprowadzono analizę DSC w trybie powrotnym, tj. grzanie-chłodzenie-powtórne grzanie w warunkach programowanego liniowego wzrostu i następnego spadku temperatury z szybkością 10 °C/min. Z rysunku 2 wynika, że sieciowanie przebiega do końca już w trakcie pierwszego cyklu ogrzewania — w cyklu drugim przeprowadzonym bezpośrednio po ochłodzeniu próbki, bez wyjmowania jej z komory kalorymetru, nie obserwuje się bowiem żadnego piku egzotermicznego, który mógłby świadczyć o reakcji dotwardzania, nie rejestruje się też piku topnienia DCDA. Na tej podstawie można wnioskować, że DCDA ulega całkowitemu przereagowaniu z żywicą epoksydową.

T a b e l a 2. Analiza DSC procesu utwardzania EP_{zcc}
T a b l e 2. DSC analyses of the curing process of EP_{zcc} resins.

Symbol żywicy	T_g , °C	T_p , °C	T_{maks} , °C
Ogrzewanie mikrofalowe			
A140-A	58,0	174,6	201,2
A140-B	59,7	172,5	196,9
A140-C	64,1	157,6	183,8
A160-A	61,2	176,8	199,5
A160-B	61,7	175,7	199,0
A160-C	64,4	164,9	188,8
A180-A	61,5	180,0	202,6
A180-B	63,2	177,3	199,9
A180-C	65,5	165,3	194,0
Ogrzewanie konwencjonalne			
A _K 140-A	53,0	171,6	198,0
A _K 140-B	62,3	171,4	197,8
A _K 140-C	65,9	156,4	184,3
A _K 160-A	53,5	178,2	200,0
A _K 160-B	58,7	173,2	199,8
A _K 160-C	69,0	156,8	187,1
A _K 180-A	62,9	178,6	203,4
A _K 180-B	62,4	177,0	200,2
A _K 180-C	65,1	157,4	187,5

Wyniki analiz DSC procesu utwardzania szeregu otrzymanych przez nas EP_{zcc} (uzyskiwanych zarówno w polu promieniowania mikrofalowego, jak i ogrzewanych konwencjonalnie) przy użyciu DCDA przedstawiono w tabeli 2. Na tej podstawie można stwierdzić, że reakcja sieciowania rozpoczyna się dopiero w przedziale temp. 160—180 °C, a przebiega z największą szybkością w temp. 180—200 °C. Widoczny jest też wyraźny wpływ zawartości katalizatora poliaddycji na szybkość przebiegu procesu utwardzania. Mianowicie, większa użyta ilość 2-MI w wyjściowej nieutwardzonej EP_{zcc} (w symbolach żywic kierunek A → C) powoduje w każdym przypadku zwiększenie reaktywności kompozycji.

Przejawia się to przesunięciem w kierunku niższych wartości temperatury zarówno początku, jak i maksimum egzotermii oraz wzrostem temperatury zeszczenia. Fakt ten nie jest zaskakujący, albowiem katalizator poliaddycji nie jest usuwany z żywicy epoksydowej po zakończeniu tej reakcji, a wiadomo, że jest on często stosowany jako tzw. aktywator lub przyspieszacz w reakcji sieciowania EP przy użyciu DCDA [13].

Odporność cieplna

Nieutwardzone EP_{zcc} charakteryzują się, w zależności od ciężaru cząsteczkowego (a więc i od LE), różną odpornością cieplną. Metodą analizy termogravimetrycznej określono orientacyjny zakres stabilności termicznej EP_{zcc} o LE = 0,11 mol/100 g (A160-B). W tabeli 3 przedstawiono wyniki jej analizy TG w postaci ubytku masy próbki w trakcie ogrzewania w przedziale temp. 30—550 °C. Na ich podstawie można wnioskować, że żywica ta zaczyna ulegać niewielkiemu rozkładowi termicznemu dopiero w temp. ok. 330 °C, natomiast największą szybkość degradacji (wyznaczoną z przebiegu pierwszej pochodnej — DTG) osiąga w temp. ok. 440 °C (rys. 3).

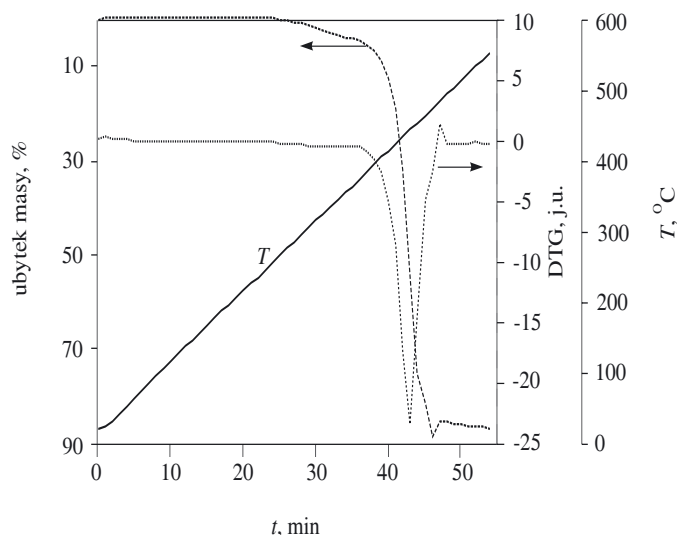
T a b e l a 3. Analiza TG nieutwardzonej próbki A160-B oraz produktu jej utwardzania

T a b l e 3. TG analyses of uncured A160-B sample and the product of its curing

Temperatura, °C					Stała pozostałość w temp. 500 °C, %
ubytek masy, %					
3	5	10	20	50	
Żywica nieutwardzona					
327	369	406	424	442	13,7
Żywica utwardzona					
338	359	385	407	431	14,6

Po utwardzeniu temperatura początku rozkładu polimeru ulega wprawdzie nieznacznemu podwyższeniu (o ok. 10 °C, tabela 3) natomiast zaskakujący jest fakt, że następuje dość wyraźne zmniejszenie stabilności termicznej usieciowanego polimeru na dalszych etapach ogrzewania. Efekt ten prawdopodobnie można przypisać mniejszej odporności cieplnej utwardzacza, który już w temp. 222 °C zaczyna ulegać powolnemu rozkładowi, z wydzieleniem m.in. NH₃ i HCN [14].

Wyniki oznaczania stabilności termicznej grupy żywic EP_{zcc} otrzymanych w temp. 160 °C przedstawiono w tabeli 4. Zatem, wraz ze wzrostem stężenia katalizatora (A → C) następuje niewielkie zwiększenie stabilności termicznej utwardzonych produktów. Może to wynikać z różnego stopnia usieciowania polimeru na skutek wzrastającej szybkości reakcji sieciowania wraz ze zwiększaniem w układzie ilości 2-MI.



Rys. 3. Termogram nieutwardzonej EP o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym otrzymanej z małej cząsteczkowej żywicy i dianu wobec 2-MI w warunkach ogrzewania mikrofalowego
Fig. 3. Thermogram of uncured EP of increased molecular weight, prepared from low molecular weight epoxy resin and bisphenol A in the presence of 2-MI at microwave heating

T a b e l a 4. Analiza TG utwardzonych EP_{zcc} z grup próbek o symbolu A160 i A_K160

T a b l e 4. TG analyses of cured EP_{zcc} from A160 group

Symbol żywicy	Temperatura, °C					Stała pozostałość w temp. 500 °C, %
	ubytok masy, %					
	3	5	10	20	50	
Ogrzewanie mikrofalowe						
A160-A	336	359	383	405	431	14,1
A160-B	338	359	385	407	431	14,6
A160-C	342	362	387	407	432	15,0
Ogrzewanie konwencjonalne						
A _K 160-A	318	347	374	398	428	15,6
A _K 160-B	320	349	377	400	429	16,2
A _K 160-C	336	361	387	408	432	16,7

WNIOSKI

Na podstawie analiz DSC można stwierdzić, że EP_{zcc} bez dodatku utwardzacza nie ulegają podczas ich ogrzewania procesowi sieciowania. W przypadku, gdy żywica epoksydowa została zmieszana z utwardzaczem, obserwuje się występowanie wyraźnego piku egzotermicznego świadczącego o tym, że reakcja sieciowania zachodzi.

Wyniki badania stabilności termicznej uzyskanych produktów wykazały, że wprawdzie początkowa temperatura rozkładu żywicy ulega po usieciowaniu niewielkiemu podwyższeniu, ale jej stabilność cieplna w przedziale wyższej temperatury jest wyraźnie gorsza niż wyjściowej żywicy nieusieciowanej.

LITERATURA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
2. Pat. PRL 47 800 (1961); Pat. PRL 47 947 (1961).
3. Bryan E.: „Chemistry and technology of epoxy resins”, Chapman & Hall, London 1994.
4. Pat. USA 4 438 254 (1984).
5. Pat. USA 4 732 958 (1988).
6. Gilbert M., Schneider N., MacKnight W.: *Macromolecules* 1991, **24**, 360.
7. Bogdał D., Pielichowski J., Penczek P., Prociak A.: *Adv. Polym. Sci.* 2003, **163**, 193.
8. Bogdał D., Pielichowski J., Penczek P., Górczyk J., Kowalski G.: *Polimery* 2002, **47**, 842.
9. Bogdał D., Górczyk J.: *Polymer* 2003, **44**, 7795.
10. Bogdał D., Górczyk J.: *Polish J. Chem. Technol.* 2003, **5**, 88.
11. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2004, **49**, 89.
12. Muroi S., Ishimura H., Outsuka M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **32**, 5095.
13. Vargiu S.: *Polimery* 1974, **19**, 620.
14. Zhang J. B. i współprac.: *Termochimica Acta* 1997, **307**, 11.