

塑 料 工 学

(俄 文)

苏联专家 A·B·尼古拉耶夫

成 都 工 学 院
塑 料 教 研 组

1958 年 月 日

Глава

Эпоксидные смолы и пластмассы на их основе

Краткие сведения с развития химии и

производства эпоксидных смол

Эпоксидные смолы, также как и полиуретаны являются важными представителями класса высокомолекулярных соединений, получаемыми методом ступенчатой полимеризации.

Простейшим эпоксисоединением, обладающим большой реакционной способностью, является окись этилена. Уже Вюрц в 1860 г. показал, что она легко полимеризуется в высокомолекулярное вещество. Но только значительно позже окись этилена нашла техническое применение. Продукты реакции ее со спиртами, аминами, кислотами и алкилфенолами являются в настоящее время распространенными вспомогательными материалами в текстильной промышленности благодаря своей исключительно высокой моющей и эмульгирующей способности.

Многофункциональные эпоксидные соединения были мало известны. Техническое применение их стало возможным после освоения метода синтеза эпихлоргидрина, являющегося наиболее простым эпоксисоединением с дополнительной реакционной группой в молекуле. Наряду с глицериндихлоргидрином эпихлоргидрин является почти единственным практически используемым исходным продуктом для производства ди- и полиэпоксисоединений.

Эпихлоргидрин производные токсичны и различные соединения его начали использовать в промышленности с 1936 года /ИГ фарбециндустри в Германии/, то эпоксидные смолы получили техническое применение с 1948 года /смола "аралдит" фирмы "циба" в Швейцарии/.

Первым технически важным применением эпихлоргидрина явилось получение высокомолекулярных соединений его реакцией с аммиаком /1/, первичными аминами и особенно полиаминами. Реакции, имеющие место в данном случае, очень сложны из-за одновременно протекающих побочных химических процессов, механизм которых недостаточно освещен в литературе.

Аммиак и полиамины легко образуют с эпихлоргидрином или глицериндихлоргидрином нерастворимые соединения со свойствами оснований, находящие применение в качестве ионообменных смол /2,3/. Растворимые продукты, полученные при мягких условиях проведения реакции или при большом избытке амина или эпихлоргидрина, применяют в бумажном производстве для повышения водостойкости целлюлозной массы /4/ и в качестве вспомогательных средств в текстильной промышленности /5,6/, например для последующей обработки после крашения субстантивными красителями, что улучшает водостойкость и стойкость тканей к стирке.

Продукты конденсации эпихлоргидрина с 4,4-ди /п-ок-

сифенил/ пропаном, называемые эпоксидными смолами, уже широко применяются в промышленности. Они включают разнообразные продукты, обладающие хорошими физическими и химическими свойствами. Отличная адгезия ко многим поверхностям, хорошие диэлектрические свойства, низкая усадка при отверждении, значительная твердость при хорошей гибкости, высокая стойкость к действию растворителей и щелочей открывают широкие возможности для использования эпоксидных смол.

Одним из ранних употреблений эпоксидных смол, нашедших в настоящее время значительное применение, является приготовление лаков. Смолы, эфиризованные ненасыщенными растительными маслами, пригодны для получения покрытий, обладающих хорошей гибкостью, светлым цветом, устойчивостью к действию щелочей и абразивостойкостью.

Большое техническое применение эпоксидные смолы нашли в качестве литых пластических масс, связующего для слоистых пластиков, герметизирующих и электроизоляционных материалов, специальных типов клеев и т.п.

Кроме самостоятельного применения эпоксидные смолы получили распространение для модификации других типов смол:

мочевино-, мсламино-, феноло-формальдегидных, полиамидных, полиэфирных сополимеров винилхлорода и винилацетата и др.

В настоящее время эпоксидные смолы производятся во многих странах под разными названиями /аралдит-швейцария, эпон-США, эпикот-Англия и др./

Наибольшее количество эпоксидных смол изготовляют -США, Ниже представлены данные по производству эпоксидных смол в США /в тоннах/:

1952 г	3100
1953 г	10000
1954 г	13000
1956 г	15900

В Англии в 1955 г было получено 2000 тонн эпокси смол.

Основная часть эпоксидных смол поступает для изготовления покрытий /50-55%/. для литевых и прессовочных материалов требуется до 30% слоистых пластиков -5-10%. Остальное количество смолы перерабатывается в клеи, замазки и добавляется в качестве стабилизаторов поливинилхлоридных смол.

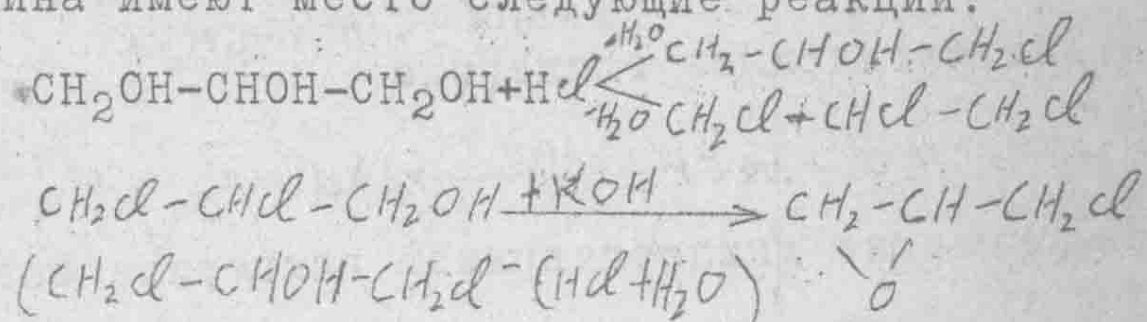
Сырье для производства смол

Эпоксидные смолы образуются при взаимодействии различных соединений, содержащих эпоксигруппу $\begin{matrix} \text{C} & \text{C} \\ \diagdown & / \\ & \text{O} \end{matrix}$ с не- которыми веществами, в составе которых имеются группы с подвижными атомами водорода - спиртами, аминами, фенолами. Из эпоксисоединений основное применение нашел эпихлоргидрин, а из большого числа соединений с подвижными атомами водорода лучше всего зарекомендовал себя 4,4

-диоксидифенилпропан. Промышленные методы получения эпоксисмол основана на использовании указанных видов сырья..

Эпихлоргидрин. Существует два основных метода синтеза эпихлоргидрина: а/ из глицерина и б/ из пропилена. Последний метод является наиболее перспективным.

Из глицерина эпихлоргидрин готовят в две стадии. Сначала кипячением глицерина с хлористоводородной кислотой или галогидными соединениями фосфора в ледяной уксусной кислоте получают дихлоргидрин глицерина, а затем при действии щелочи получают эпихлоридин. При получении эпихлоргидрина имеют место следующие реакции:



Глицерин представляет собой сиропообразную бесцветную жидкость, весьма гигроскопичную, слакую на вкус, растворимую во всех отношениях в воде, спирте, смеси спирта и эфира, но нерастворимую в эфире, хлороформе растительных маслах и других неполярных веществах. Безводный глицерин при охлаждении ниже 0° постепенно застывает, образуя ромбические пластинки, плавящиеся при 17°; температура кипения 290°, d_{20}^{20} 1,2636; n_D^{20} 1,4740

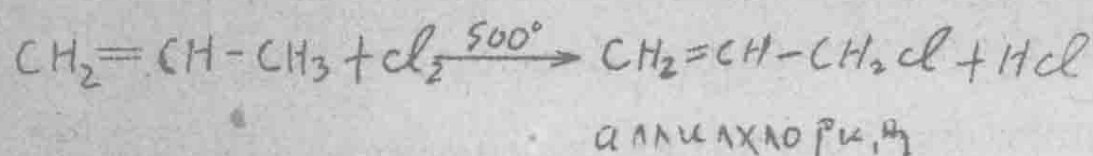
Эпихлоргидрин представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, нерастворимую в воде. Температура кипения 118°, d_{20}^{20} 1,175-1,185, n_D^{20} 1,4382. Для про-

производства эпоксидных смол применяется эпихлоргидрин, имеющий следующие пределы температур кипения /по техническим условиям/: 88-115° не более 16%, 115-117° не менее 80%.

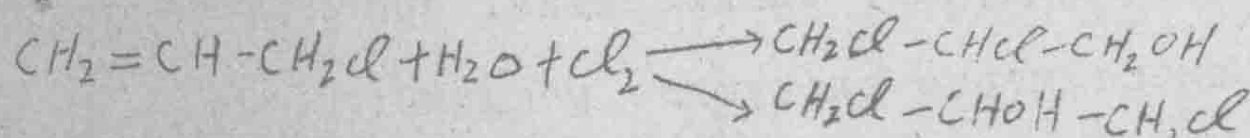
Содержание эпихлоргидрина не менее 97%.

Из пропилена, являющегося продуктом нефтекрекинга, эпихлоргидрин может быть получен по следующей схеме:

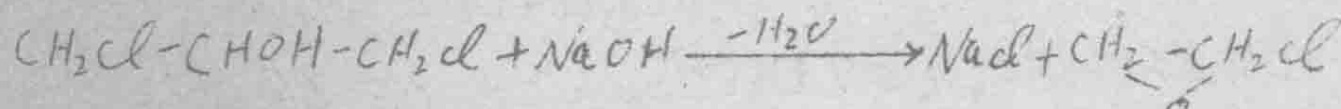
1. Высокотемпературное хлорирование пропилен



2. Присоединение хлорноватистой кислоты

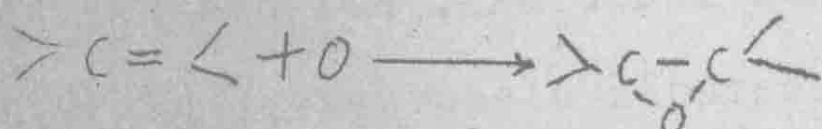


3. Омыление дихлоргидринов глицерина

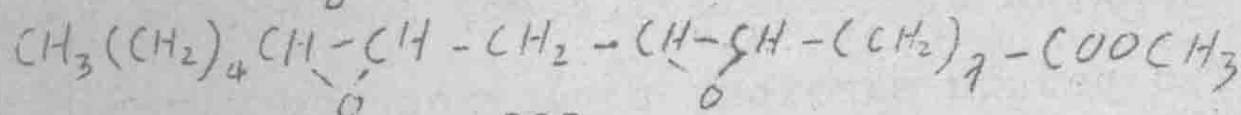
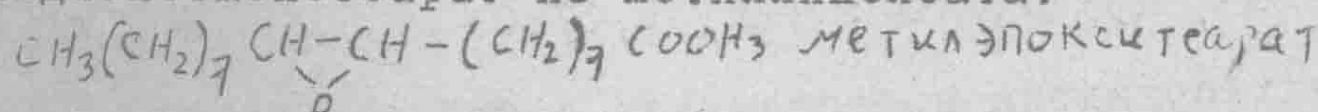


Более полное омыление дихлоргидринов глицерина заканчивается получением синтетического глицерина.

Эпоксисоединения также могут быть получены веществ, содержащих двойную связь, при взаимодействии с недкислотами /например, надуксусной, надбензойной и др./. Процесс проводят при 20-25° в течение короткого времени и при низкой концентрации водородных ионов /27/

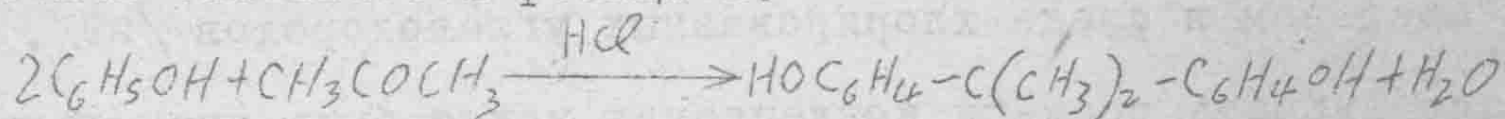


Таким образом готовят метилэпоксистеарат из метилстеарата или метилдиэпооксистеарат из метиллинолеата:



Свободные эпоксикислоты пригодны для получения линейных полиэфиров ц26/.

4,4'-диоксидифенилпропан. Диксидифенилпропан /бис-фенол А, диан/ получают из фенола и ацетона в присутствии серной или соляной, кислот. качество продукта в основном определяется чистотой исходного сырья. Фенол должен обладать температурой плавления не ниже 40,5° а ацетон должен перегоняться в пределах 1°. Конденсация фенола с ацетоном описывается реакцией:



По реакции на 1 моль ацетона требуется 2 моля фенола, но для получения оптимального выхода количество фенола в реакционной смеси повышают до 3 молей /28/. Катализатора -кислоты берут 0,1-0,5 моля на 1 моль ацетона. Температура реакции поддерживается 30-40°, а затем ее повышают до 60°.

Время конденсации составляет 15-25 час так как в процессе реакции выделяется вода, то в реакционную смесь можно вводить до 6% безводного хлористого кальция. После окончания процесса избыток фенола сразу же удаляют из аппарата перегонкой с водяным паром, а оставшуюся реакционную массу после ее кристаллизации подвергают фильтрации и промывке порчей водой /до трех раз/. Отжатый на нутч-

илътре, диоксидифенилпропан загрузают в сушилку и подвергают сушке при 130° до получения продукта нужной температуры плавления. Лучше всего если температура плавления будет не ниже 150° . Во избежание опасности взрыва пыли диоксидифенилпропана в сушилку подается азот. Недостаточно высушенный продукт имеет более низкую температуру плавления так, например, по техническим условиям при влажности до 3% и содержании фенола до 0,5% диоксидифенилпропан имеет т.пл. не ниже 135° .

Выход диоксидифенилпропана достигает 85-90%

Имеются указания на возможность проведения реакции фенола с ацетоем в среде хлорированных углеводородов /29/. Продолжительность реакции конденсации может быть значительно снижена, например, до 3-х часов, при добавлении небольших количеств меркаптокислот /-меркаптопропионовой кислоты или ее производных//30/.

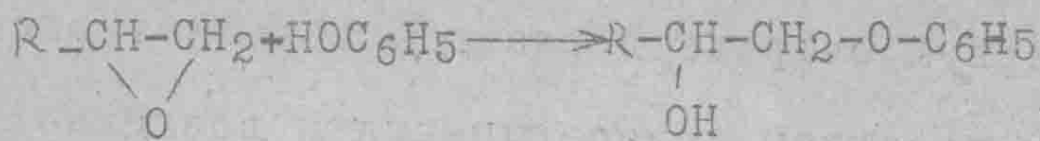
4,4-диоксидифенилолпропан представляет собой кристаллический порошок от белого до светложелтого цвета.

Закономерности образования эпоксидных смол

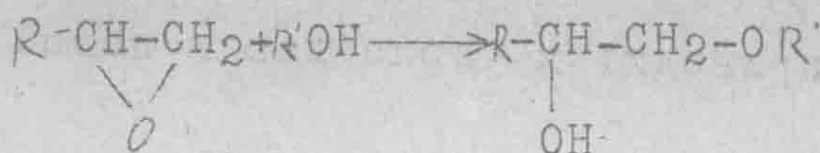
Соединения, содержащие эпоксигруппу, отличаются большой реакционной способностью. Они способны реагировать со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода /фенолами, спиртами, аминами, кислотами, и т.п./. Кроме реакции присоединения для таких соединений также характерны реакции полимеризации. Ниже представлены реакции взаи-

действия эпоксисоединений с различными веществами:

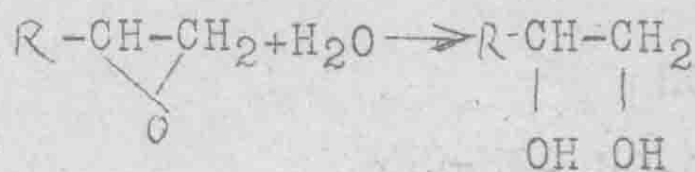
С фенолами образуются простые эфиры:



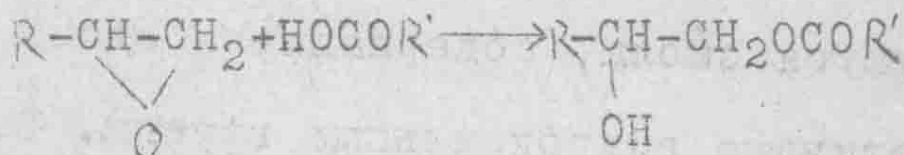
Со спиртами реакция протекает аналогично реакции с фенолом:



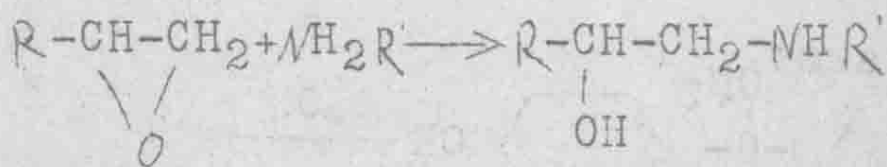
С водой образуются -гликоли:



С органическими кислотами возникают неполные сложные эфиры гликалей:



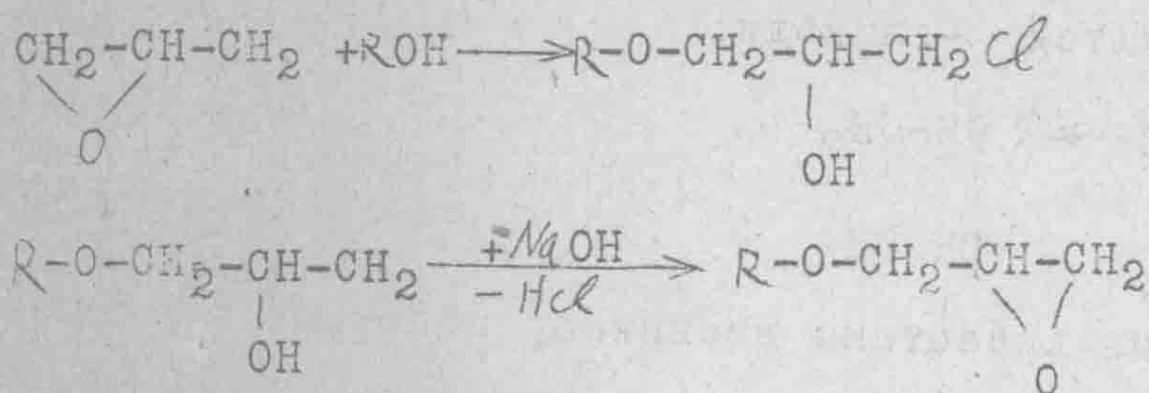
С аминами эпоксисоединения реагируют образованием азотосодержащих продуктов присоединения:



Указанные реакции приводят к образованию смолообразных продуктов, если в качестве исходных веществ взяты ди-или трифункциональные соединения. Наибольшее промышленное применение нашли смолы, получаемые конденсацией эпихлоргидрина с диоксифенил пропаном.

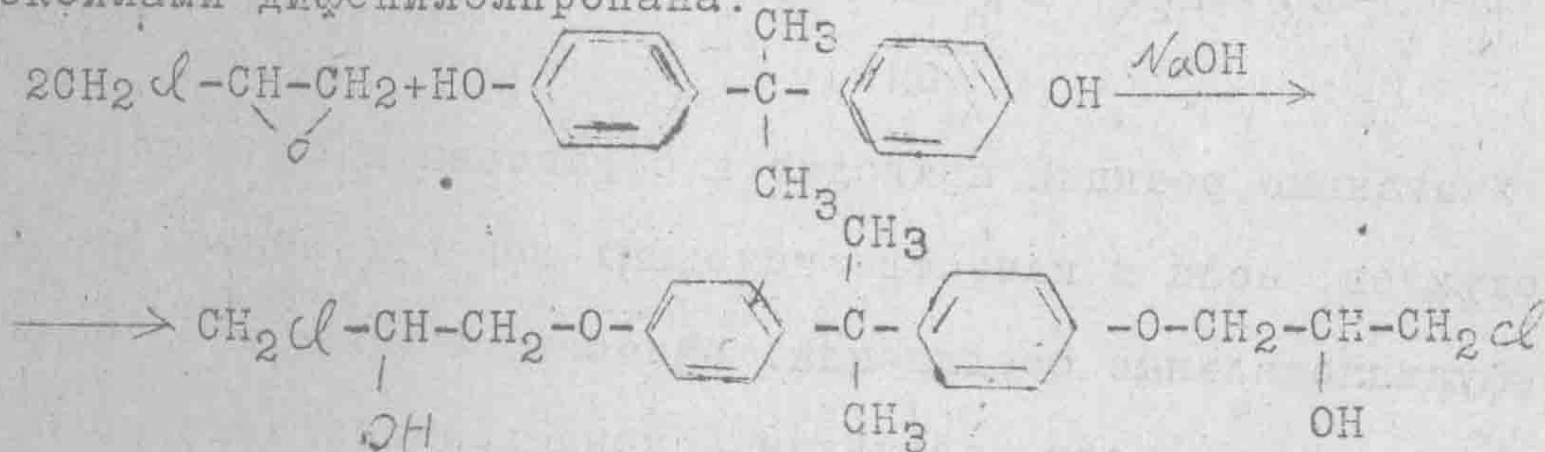
Получение линейных смол

Эпихлоргидрин имеет две функциональные группы - эпоксигруппу и хлор. В первую очередь в реакцию вступает эпоксигруппа. Образуются продукты присоединения и возникает вторичный гидроксил, находящийся в β -положении к атому хлора. Такое сочетание является крайне неустойчивым, особенно в щелочной среде, и приводит к образованию новой эпоксидной группы:



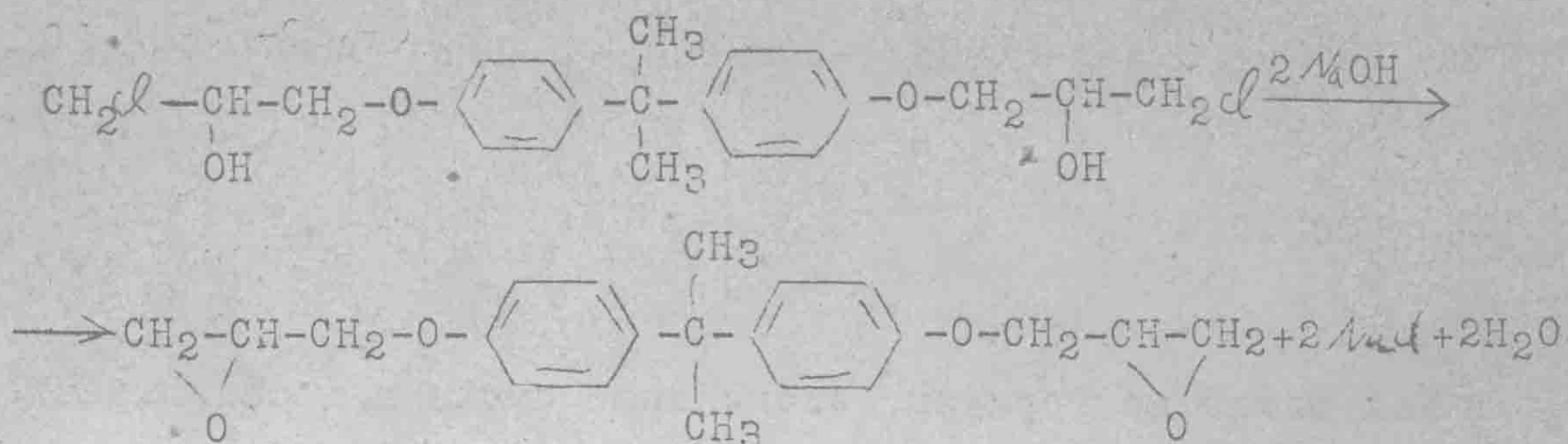
При конденсации эпихлоргидрина с диоксидифенилпропаном в щелочной среде образуются смолы, содержащие в своей молекуле эпоксидные и вторичные гидроксильные группы. Реакция образования эпоксидных смол протекает по схеме /35/:

I. взаимодействие эпихлоргидрина по эпоксигруппе с гидроксилами дифенилолпропана:



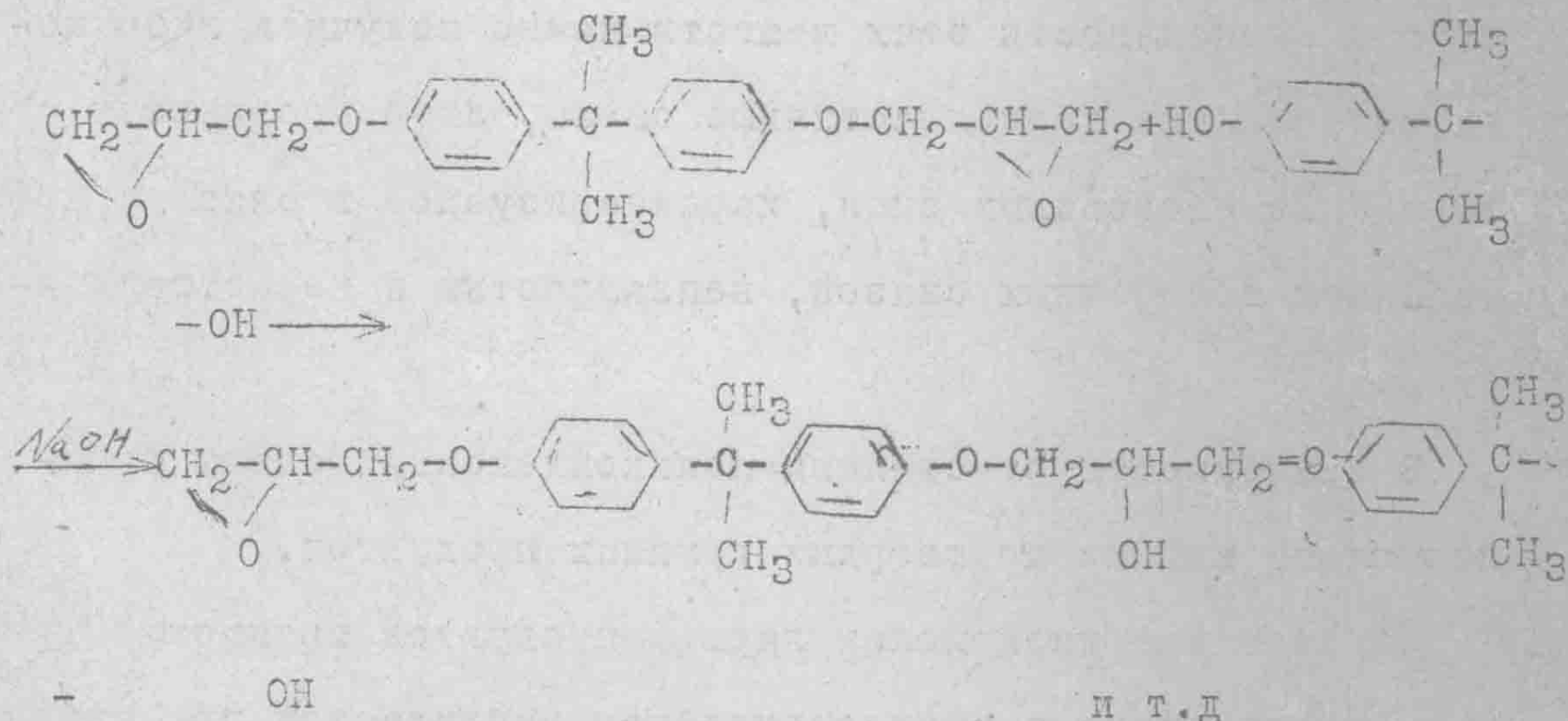
реакция протекает с выделением тепла 17,09 ккал/моль при 25° /31/ 2. Образование эпоксидной группы в результате от-

цепления хлористого водорода:



Образование эпоксидной группы из хлоргидриновой представляет собой эндотермический процесс, требующий тепла 28,09 ккал/моль. Вследствие того, что некоторое количество тепла возникает в результате растворения и нейтрализации хлористого водорода в целом реакция образования эпоксидных смол является немного экзотермичной, выделяющей тепла 4,18 ккал/моль /81/.

3. Дальнейшее взаимодействие первичных продуктов конденсации с дифенилолпропаном:



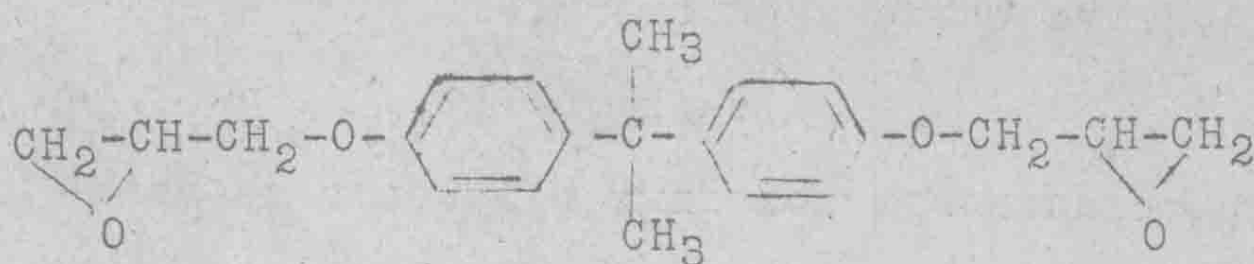
В результате реакции образуется смола линейного стро-

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \underset{\diagdown}{\overset{\diagup}{\text{O}}} - \text{CH}_2 - \text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C}/\text{CH}_3/2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C}/\text{CH}_3/2 - \\ - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\underset{\diagdown}{\overset{\diagup}{\text{O}}} - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & & & & & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & / & & | & & | & & | & & \diagdown & / \\ & & \text{O} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & & \text{O} \end{array}$$

В зависимости от степени поликонденсации смолы изменяются от жидких до твердых крупных продуктов.

829

пример диоксана /32/. Образуются эфиры следующего строения:



2,2-бис-4-глицидилоксифенил/-пропан

2,2-бис-4-глицидилоксифенил/-пропан в присутствии едких щелочей /0,2-0,5%/ при температурах 90-175° переходит в стеклообразный полимер вследствие полимеризации по эпоксидным группам. Полученный продукт прозрачен, бесцветен, устойчив к растворам щелочей, легко обрабатывается и характеризуется значительной механической прочностью /предел прочности при растяжении-650 кг/см², предел прочности при статическом изгибе-900 кг/см²/.

Хотя низкомолекулярные соединения, содержащие эпоксидные группы и выделенные в чистом виде, способны к образованию смол, но трудности связанные с получением и выделением таких мономерных эфиров глицидола не позволяют применять такой метод. В настоящее время эпоксидные смолы готовят по реакции дифенилолпропана с эпихлоргидрином в присутствии едкой щелочи, приводящей к образованию молекул разной длины. Получение таких эпоксиполиэфиров отличается от синтеза мономерных проводится в более жестких условиях, без выделения индивидуальных веществ.

В зависимости от исходного соотношения компонентов в результате синтеза образуется вязкожидкая или твердая смола, представляющая собой смесь полимергомологов. В табли-

це 48 показано влияние исходного соотношения компонентов на некоторые свойства эпоксидной смолы.

таблица II8

Влияние пропорциональности исходных веществ на свойства смолы

Отношение молей эпихлоргидрина к дифенилолпропану	температура плавления °C	молекулярный вес	эпоксидный эквивалент
2.6	27	383	249
2.0	43	450	325
1,57	77	903	516
1,22	78	1415	886

Эпоксидный эквивалент представляет собой вес молекул в г, приходящийся на одну эпоксидную группу. Этот показатель позволяет судить о величине молекулярного веса смолы. Определение содержания эпоксидных групп производится иридинным методом /33/.

Из таблицы II8 видно, что, чем больше отношение молей эпихлоргидрина к дифенилолпропану приближается к 1:1, тем выше при прочих равных условиях температура плавления смолы и больше ее молекулярный вес.

Получение эпоксидных смол лучше всего осуществлять в среде водных растворов NaOH или Ca(OH)_2 . При проведении реакции в отсутствии щелочей с применением в качестве катализатора минеральных кислот HClO_4 , H_2SO_4 и т.п. /или

галогенидов металлов $AlCl_3, SnCl_4, SnCl_5, BF_3$ OR и т.п. /
на концах молекулы остаются хлоргидриновые группы, что
делает необходимым последующие пегидрохлорирование. В
качестве дегидрохлорирующего агента могут быть исполь-
зованы щелочи, но лучшие результаты достигаются в том
случае, когда эту реакцию проводят с алюминатом натрия
или калия в среде диоксана /38/.

Приготовление эпоксидных смол в щелочной среде про-
ходит сравнительно просто /33/.

Например, в 2 молях 15% водного раствора ОН при
65° растворяют 228 г диоксидифенилпропана. Через 1 час
при перемешивании добавляют 185 г эпихлоргидрина при
сохранении той же температуры. Образуется мягкая смола,
которая постепенно твердеет. После достижения желатель-
ной консистенции смолу, водный слой сливают, а смолу
промывают теплой водой до нейтральной реакции и затем
обезвоживают.

Продолжительность поликонденсации определяется вре-
менем необходимым для получения смолы, твердой при ком-
натной температуре.

Термопластичные эпоксидные смолы находили незначи-
тельное применение. Их предлагали в качестве клеев,
смозочных веществ, стабилизации сополимеров винилхло-
рида и других назначений. Но, после того как были раз-
работаны пути перевода смол в неплавкое и нерастворимое

состаение, они нашли широкое применение в промышленности

В отвержденном виде эпоксидные смолы приобретают новые свойства, характеризуемые высокой адгезией к поверхности на которой они отверждались, высокой прочностью, хорошей стойкостью к растворителям, и неплохими диэлектрическими свойствами /37/.

Отверждение смол

Наличие в эпоксидной смоле двух типов функциональных групп /эпоксидных и гидроксильных/ позволяет производить ее отверждение различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и гидроксильными группами. Такими веществами являются спирты, амины, ангидриды карбоновых кислот, ди- и монокарбоновых кислоты, изоционаты дифенолы, различные смолы и некоторые другие соединения. Одни из них ступенчато присоединяются к эпоксидной смоле в количестве приблизительно эквивалентном содержанию эпоксидных групп, а другие добавляются к смоле в большом количестве и играют роль высокоактивного катализатора, который может либо присоединяться к эпоксидным группам, либо создавать условия для присоединения к ним небольших количеств другого реакционноспособного вещества.

В обоих случаях эпоксидная смола, являющаяся диэпоксидом, переходит в нерастворимое высокомолекулярное соединение, обладающее сетчатой структурой. Отвердитель очень ча-