

## 提高液体环氧树脂主要性能的方法探讨

庄宏清

(巴陵石化分公司环氧树脂事业部, 湖南 岳阳 414014)

**摘要:** 针对国内液体环氧树脂产品环氧值 $\eta_{\text{R}}$ 普遍偏低的现状, 在原一步法工艺基础上提出了2种改进工艺: 1) 引进相转移催化剂, 醚化反应完成后, 一次将碱液滴加完全, 即二步法合成工艺; 2) 加入相转移催化剂的同时加入少量碱, 同时催化醚化反应, 即混合法。采用红外光谱、GPC、化学方法等对3种工艺的产品指标进行了分析对比。结果表明, 在醚化反应中加入相转移催化剂可提高环氧值 $\eta_{\text{R}}$ 。二步法比混合法环氧值 $\eta_{\text{R}}$ 要高, 且二者均具有有机氯含量低、粘度小的特点。最佳工艺为: 将双酚A与环氧氯丙烷按照物质的量比1:6加入后, 升温至58~62℃, 加入季铵盐, 醚化反应完成后一次滴加碱液而后进行后处理。

**关键词:** 环氧树脂; 环氧值 $\eta_{\text{R}}$ ; 相转移催化剂; 合成

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432(2008)04-0030-03

### Discussion on the method of improving main properties of liquid epoxy resin

ZHUANG Hong - qing

(Baling Petrochemical Company Epoxy Division, Yueyang 414014, China)

**Abstract:** The epoxide number of domestic liquid epoxy resin products was general low. On the basis of one - step process two modified process improving the quality of epoxy resin were presented: 1) phase transfer catalyst was introduced, after completion of etherification, the alkali solution was added dropwise one time and that was the two step process; 2) simultaneous addition of phase transfer catalyst and a little alkali solution catalytic etherification was carried out simultaneously and that was the hybrid method. The properties of products in three methods were compared by IR, GPC and chemical analysis. The results showed that the properties could be improved by adding phase transfer catalyst in etherification reaction. The epoxide number of two - step process was higher than that of hybrid method. The organochlorine content and the viscosity were all low in the two methods. The optimum process was as follows: after adding bisphenol A and epichlorohydrin with the ratio of 1:6, increasing the temperature to 58 - 62℃ and adding quaternary ammonium salt, then adding all alkali solution dropwise one time, after completion of etherification, post processing was carried out.

**Key words:** epoxy resin; epoxide number; phase transfer catalyst; synthesis

### 0 引言

环氧树脂是一种重要的热固性树脂品种, 具有优良的物理力学性能、电绝缘性、耐化学腐蚀性、耐热及粘接性能, 广泛用于化工、轻工、水利、交通、机械、电子、家电、汽车及航空航天等工业领域, 发展前景十分广阔。

液体环氧树脂是双酚A型环氧树脂中分子质量最小的一种。它本身可在很多方面直接应用, 同时又是合成高分子质量环氧树脂的原材料, 因此, 它的品质高低不仅影响自身的应用, 同时也会影响合成高分子质量环氧树脂的质量。

国内液体环氧树脂普遍环氧值 $\eta_{\text{R}}$ 偏低, 产生的原因主要包括2个方面: 1) 原材料的纯度和杂质种类; 2) 合成路线和工艺。具体分析如下:

首先, 原料中双酚A和碱的质量比较有保障, 而环氧氯丙烷是重复使用的, 随着重复使用次数的增加, 环氧氯丙烷的含量在降低, 水解物等杂质含量在增加。水解生成的化合物是含有羟基的极性物质, 根据结构不同可能参加反应, 形成大分子极性物质, 也可能残留在树脂中, 结果导致体系中极性物质含量增加。

其次, 合成工艺是影响环氧树脂质量的重要因素, 目前CYD128环氧是采用一步法二次加碱的合成工艺。这种方法的优点是体系简单, 原料成本相对较低, 国内许多小型的厂家都采用比法<sup>[1]</sup>。但一步法

【收稿日期】2008-04-25; 【修回日期】2008-05-29

【作者简介】庄宏清(1971—), 女, 湖南沅江人, 工程师, 主要从事环氧树脂及其配套料的研发, 电话: 13908400758。

有许多不足之处,主要表现在:1)ECH的消耗量高,反应过程中易引起ECH的水解,破坏了BPA和ECH之间的比例,而且还导致回收的氧氯丙烷的纯度下降,2)产物分子质量分布宽, $n=0$ 的反应产物含量较低,从而造成产物的环氧值 $\rho_{\text{R}}$ 偏低,3)产物中的有机氯含量偏高,导致产物的色泽比较差<sup>[2]</sup>。

本文主要针对原一步法工艺,醚化开环过程和闭环形成环氧结构的过程分不开,容易生成副产物的缺点,引进相转移催化剂,第1步在相转移催化剂作用下进行醚化反应,生成双酚A二氯醇醚,第2步是生成的氯醇醚在NaOH水溶液存在下进行脱HCl的闭环反应。二步法优点是反应时间短,操作稳定,温度波动小,易于控制;加碱时间短,可避免环氧氯丙烷大量水解<sup>[3]</sup>。除此之外,与一步法相比,二步法还具有产品环氧值 $\rho_{\text{R}}$ 高,分子质量分布窄、粘度低、条件缓和、单体损耗低等优点<sup>[4]</sup>。二步法的缺点主要是反应工序比较长,物料损耗比一步法稍高,因此成本也较一步法高一些。在二步法的基础上进行改进,加入相转移催化剂的同时加入少量碱,同时催化醚化反应,即混合法。混合法与二步法均不需精制,同时因为实现醚化与闭环的分开,可减少副反应的产生,从而实现环氧值 $\rho_{\text{R}}$ 的提高,达到提高产品品质的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

2 000 mL 四口玻璃烧瓶(带搅拌、冷凝器); 250 mL 恒压分液漏斗、滴液漏斗; 旋转蒸发器; 1 000 W电加热套; 水银温度计; 真空泵。

双酚A: 环氧级, Ufinsky NPI OJSC Ufa Oil Refinery; 环氧氯丙烷: 工业品, 99.5%, 自产; 氢氧化钠: 工业品, 50%, 自产; 季铵盐: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 硅胶: 试剂级, 粗孔 ZCX-II型, 粒度 160~200 目, 青岛海洋化工分厂。

### 1.2 分析测试

#### 1.2.1 环氧值滴定(盐酸-丙酮法)

按下式计算环氧值

$$E = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{NaOH}}}{m} \times 100\%$$

其中,  $C_{\text{NaOH}}$  为 NaOH 溶液的浓度(mol/L),  $V$  为空白实验消耗的 NaOH 体积(mL),  $V_2$  为试样消耗的 NaOH 体积(mL),  $m$  为试样质量(g)。

#### 1.2.2 红外分析

分析仪器: 美国 Nexus 公司 FT-IR 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。分析方法: 采用 KBr 压片法制样, 扫描次数 32 次, 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

定性分析官能团的种类和定量分析环氧值 $\rho_{\text{R}}$ 。

$1\ 247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $970 \text{ cm}^{-1}$  和  $916 \text{ cm}^{-1}$  处为环氧环 C—O 的伸缩振动吸收峰。其中,  $916 \text{ cm}^{-1}$  处是一个单峰, 常作为环氧基团的特征峰, 甚至用于定量分析。

影响  $916 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度的因素有环氧基团的含量和测试时涂膜的厚度, 如果消除厚度的影响,  $916 \text{ cm}^{-1}$  处的峰面积就可以定量地表示环氧基团的多少。因此, 定量分析时经常采用以苯环为内参的方法。环氧值 $\rho_{\text{R}}$ 的计算方法如下:

$$\text{环氧值}_{\text{R}} = \frac{916 \text{ cm}^{-1} \text{处吸收峰面积}}{1\ 610 \sim 1\ 550 \text{ cm}^{-1} \text{处吸收峰面积}}$$

### 1.2.3 分子质量分析

分子质量分析仪器主要采用以下 2 种: WATERS 公司 150C 型凝胶渗透色谱仪, 采用聚苯乙烯为标准样品; HLC8200 型凝胶渗透色谱仪, 采用聚苯乙烯为标准样品。

## 2 实验结果比较

### 2.1 一步法合成环氧树脂

a. 原料配比 双酚 A 与环氧氯丙烷物质的量比 1:6。

b. 反应温度 醚化温度: 氮气保护下搅拌使双酚 A 完全溶于环氧氯丙烷, 升温至  $55 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$  并稳定; 第 2 阶段闭环反应: 真空  $0.090 \text{ kPa}$ , 温度升至  $58 \sim 66 \text{ }^\circ\text{C}$ , 匀速滴加碱液, 保持 3 h。

c. 反应时间 醚化反应: 1.5 h; 闭环反应: 3 h。

d. 加料过程 将双酚 A 与环氧氯丙烷按照物质的量比 1:6 加入四口烧瓶中, 在氮气保护下搅拌使双酚 A 完全溶于环氧氯丙烷, 升温至  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  稳定后, 加入质量分数为 50% 氢氧化钠水溶液(NaOH 与双酚 A 物质的量比为 0.088:1), 在氮气保护下恒温醚化反应 90 min。第 2 阶段反应匀速加入质量分数为 50% NaOH 水溶液(NaOH 与双酚 A 物质的量比为 1.8:1), 加碱时间 3 h。继续反应 15 min 后停止。

e. 精制过程 待第 2 阶段反应结束后, 在旋转蒸发器中脱去环氧氯丙烷, 终点温度为  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , 真空度  $>0.095 \text{ kPa}$ ; 加入甲苯将粗树脂溶解(加入甲苯量为树脂体积 2~3 倍), 用布氏漏斗过滤掉粗树脂中的盐分, 将得到的树脂甲苯溶液倒入四口瓶, 常压条件下, 向其中加入过量 12%~20% 的过量氢氧化钠水溶液, 水浴保持温度  $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 h。

f. 后处理 滤液用  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  左右热水(用量为滤液体积 1/3)洗 5 次, 然后用硅藻土过滤, 得到树脂的甲苯溶液, 在旋转蒸发器中脱出甲苯, 先将油浴温度设定在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 此过程用水泵抽去甲苯, 待基本没有甲苯抽取出来时, 将温度升至  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并用油

泵抽去甲苯,最后待甲苯完全抽干,得到最终产品。重复实验结果和性能指标见表 1。

表 1 一步法合成环氧树脂的技术指标

Tab.1 Main properties of epoxy resin by one - step process

编号	环氧值 <sub>R</sub>	小分子质量分数/%	粘度/(Pa·s)	环氧当量	可水解氯/%
批次 1	0.54	89.3	13.160	189	0.02~0.03
批次 2	0.54	90.2	13.550	189	0.02~0.03

注:试验方法分别采用红外光谱法, GPC 分析, GB/T 12007.4—1989 盐酸-丙酮法。

## 2.2 二步法合成环氧树脂

a. 原料配比 双酚 A 与环氧氯丙烷物质的量比 1:6。

b. 反应温度 醚化温度:氮气保护下搅拌使双酚 A 完全溶于环氧氯丙烷,升温至 58 ℃并稳定。第 2 阶段闭环反应温度:真空 0.090 kPa,温度升至 60~62 ℃,并保持 200 min。

c. 反应时间 醚化反应:1 h;闭环反应:200 min

d. 加料过程 先将双酚 A 与环氧氯丙烷按照物质的量比 1:6 加入四口烧瓶中,在氮气保护下搅拌使双酚 A 完全溶于环氧氯丙烷,升温至 58 ℃后加入季铵盐,并在氮气保护下恒温醚化反应 60 min。第二阶段反应匀速加入质量分数的 50% NaOH 水溶液(NaOH 与双酚 A 物质的量值比为 2.0),加碱时间 200 min。

e. 精制过程 此方法不需要精制过程。

f. 后处理 在后处理时,先在旋转蒸发器内脱除过量环氧氯丙烷,终点温度为 135 ℃,真空 > 0.095 kPa;脱出环氧氯丙烷后用甲苯(用量为树脂体积的 2~3 倍)溶解树脂和盐的混合物并用过滤装置把盐过滤除去,滤液用 80 ℃左右热水(用量为滤液体积 1/3)洗 5 次,然后用硅藻土过滤,得到树脂的甲苯溶液,在旋转蒸发器中脱出甲苯,先将油浴温度设定在 100 ℃,此过程用水泵抽去甲苯,待基本没有甲苯抽取出来时,将温度升至 135 ℃,并用油泵抽去甲苯,最后待甲苯完全脱除干净,得到最终产品。重复实验结果和性能指标:见表 2

表 2 二步法合成环氧树脂的技术指标

Tab.2 Main properties of epoxy resin by two - step process

编号	环氧值 <sub>R</sub>	小分子质量分数/%	粘度/(Pa·s)
批次 1	0.58	86.34	
批次 2	0.57		
批次 3	0.58	89.30	8.400
批次 4	0.58		9.800

注:4 个批次的环氧当量为 186~188,可水解氯为 0.0056%~0.01%。

g. 相转移催化剂对固化物电性能的影响

采用二步法合成环氧树脂带来的负面影响是催化剂会在树脂中残留,由于有氯和溴的存在,影响树脂固化物的电性能。为此,我们采用 DDS 固

剂固化 CYD128 树脂(一步法合成工业化产品)和实验室二步法合成的树脂,并对固化物进行介电常数分析,结果如图 1 所示。从介电常数看,相转移催化剂残留对固化物的影响很小。

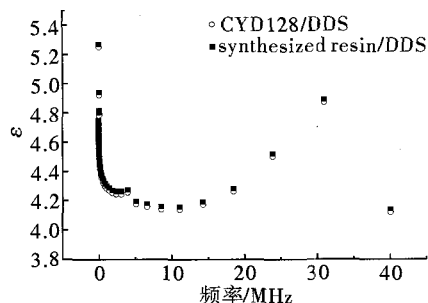


图 1 环氧树脂固化物介电常数

Fig.1 Dielectric constant of cured epoxy resin

## 2.3 混合法合成环氧树脂工艺条件对环氧指数的影响

在一步法和二步法合成环氧树脂的基础上,提出了混合法,采用碱和季铵盐同时催化醚化反应的方法合成环氧树脂,反应温度为 58 ℃,先加季铵盐醚化反应 60 min,然后加碱醚化 120 min,再滴加碱进行闭环反应,技术指标见表 3。

表 3 混合法合成环氧树脂的技术指标

Tab.3 Main properties of epoxy resin by hybrid process

编号	环氧值 <sub>R</sub>	小分子质量分数/%	粘度/(Pa·s)	环氧当量	可水解氯/%
批次 1	0.553	93.04	12.470	190	0.01~0.02
批次 2	0.558	90.20	12.600	190	0.01~0.02

从实验结果看,混合法的环氧值<sub>R</sub>比一步法略高,但没有达到希望的 0.58。

## 3 结论

1) 在醚化反应中加入相转移催化剂可提高环氧指数的目的。

2) 仅以季铵盐为相转移催化剂的二步法比以季铵盐和碱同时作为相转移催化剂合成的环氧树脂环氧值<sub>R</sub>更高,且二者均具有有机氯含量低、粘度小的特点。

3) 控制双酚 A 与环氧氯丙烷物质的量比 1:6,升温至 58 ℃时加入季铵盐,氮气保护下恒温醚化 60 min,然后匀速加入物质的量为双酚 A 2.0 倍的 50% NaOH 水溶液,经红外光谱检测,环氧值<sub>R</sub>可达到 0.58 以上,可水解氯可降低至 0.01% 以下。

## 参考文献:

- [1]汪多仁.环氧树脂的合成与应用[J].合成材料老化与应用.1997(1):25-30.
- [2]路太平,于浩.液态双酚 A 环氧树脂工艺研究概况[J].化学工业与工程,1992(1):32-34.
- [3]孙曼灵,吴良义.环氧树脂的应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [4]曹春英.二步法合成 EP01441-310 环氧树脂的研究[J].辽宁化工,1997(2):29-32.