

改进法合成双酚A型环氧树脂及其性能研究

马淑萍¹, 张鹏飞², 段 燕², 欧玉静², 杨保平²

(1. 河南圣凡制药有限公司, 河南项城 466200; 2. 兰州理工大学, 兰州 730050)

摘要: 采用改进的一步法合成双酚A型环氧树脂, 阐述了合成反应机理、改进法合成反应的步骤, 探讨了不同原料比对树脂性能的影响, 反应温度、氧化钠浓度对环氧值的影响以及水洗条件的优化等。并经红外光谱表征和性能测定, 采用的合成工艺方法和产物结构是正确的, 且工艺过程无毒无害、便于操作, 产物纯度更高、色泽更透明。

关键词: 双酚A型环氧树脂; 一步法; 环氧值

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2011)09-0023-05

Synthesis of Bisphenol A Epoxy Resin by the Modified Method and Study of the Property

Ma Shuping¹, Zhang Pengfei², Duan Yan², Ou Yujing², Yang Baoping²

(1. Henan Shengfan Pharmaceutical Co., Ltd., Xiangcheng 466200, Henan Province; 2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu Province)

Abstract: The modified one-step method is used to synthesize bisphenol A epoxy resin. This paper introduces the reaction mechanism and the reaction steps, and investigates the influence of different materials ratios on resin property, and the influence of reaction temperature and sodium oxide concentration on epoxy value together with the optimization of washing condition. Through IR spectrum characterization and properties determination, it is showed that the method and structure is suitable, the technological process is non-toxic and harmless and convenient to operate, and the product is of higher purity and transparency.

Keywords: bisphenol A epoxy resin, one-step method, epoxy value

0 前 言

低分子量双酚A型环氧树脂亦称为环氧树脂低聚物, 它的分子量小于 900, 平均聚合度为 1~2, 外观为黏稠状液体或半固体。这种树脂具有一般环氧树脂所有的共性, 也有其独有的特点。它既可应用于绝缘材料、胶黏剂、涂料等方面, 也可以用于中、高分子量环氧树脂的生产, 因此这类树脂是最基础的化工产品之一。故对其合成及固化的研究意义也就不言而喻了。

目前使用的环氧树脂预聚体90%以上是由双酚A与过量的环氧氯丙烷缩聚而成, 其生产原料易得、

成本低, 其产量是环氧树脂中最大的。目前对低分子量双酚A型环氧树脂的生产原理几乎是完全相同的, 只是在合成过程中采用了不同的方法, 现有的方法有: 一步法、二步法、固碱法、溶剂法、共沸脱水法、钠盐法。本试验采用改进的一步法合成双酚A型环氧树脂, 经表征和测定, 效果较好。此方法简化了环氧树脂的生产工艺, 可以被推广。

1 试验部分

1.1 试验原料

双酚A(分析纯, 天津巴斯夫); 乙二胺(分析纯,

天津巴斯夫); 环氧氯丙烷(分析纯, 天津市化学试剂六厂三分厂); 乙醇(95%分析纯, 天津市福宇精细化工); 氢氧化钠(分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂); 碳酸氢钠(分析纯, 天津德恩化学试剂)。

1.2 改进法双酚A型环氧树脂的合成

1.2.1 合成反应的机理

目前使用的环氧树脂预聚体90%以上是由双酚A与过量的环氧氯丙烷缩聚而成。本试验使用双酚A与环氧氯丙烷为原料, 采用一步法, 加碱方式为一次加碱。将原料一起加入, 再滴加碱液作为催化剂。改变原料配比, 即改变双酚A与环氧氯丙烷的配比, 其他反应条件不变的情况下, 制得不同分子量的双酚A型环氧树脂。

双酚A型环氧树脂是由二酚基丙烷(双酚A)和环氧氯丙烷在碱性催化剂(NaOH)作用下缩聚而成。其反应历程的说法不一, 尚无定论。但是, 大体上说来,

在合成过程中主要的反应历程可能如下:

(1)在碱催化下, 双酚A的羟基与环氧氯丙烷的环氧基反应, 生成端基为氯化羟基的化合物——开环反应。

(2)氯化羟基与NaOH反应, 脱HCl再形成环氧基——闭环反应。

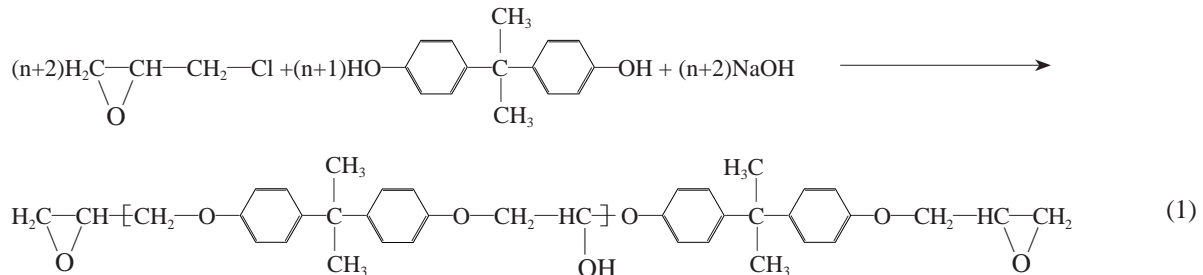
(3)新生成的环氧基与双酚A的羟基反应生成端羟基化合物——开环反应。

(4)端羟基化合物与环氧氯丙烷反应生成端氯化羟基化合物——开环反应。

(5)生成的氯化羟基与NaOH反应, 脱HCl再形成环氧基——闭环反应。

在环氧氯丙烷过量情况下, 继续不断地进行上述开环—开环—闭环反应, 最终即可得到二端基为环氧基的双酚A型环氧树脂。

双酚A型环氧树脂的反应可以用式(1)来表示:



从反应式(1)来看, 它是一种典型的缩聚反应, 似乎欲制得 $n=0$ 理想中的最小分子量树脂只要用2 mol的双酚A以及2 mol的氢氧化钠就可以了, 但是事实并非如此, 直到今天人们用尽各种方法也不能制得这一分子量为340、环氧基为0.588环氧当量/100 g的树脂。这说明了环氧氯丙烷与双酚A两种单体的反应是十分复杂的, 对于它的反应机理至今还在属研究中的课题。

1.2.2 改进法合成反应的步骤

本次试验采用一步法合成双酚A型环氧树脂, 其中加碱方式采用一次加碱法。其具体操作步骤如下:

(1)在四口烧瓶中按配比分别加入定量的双酚A和环氧氯丙烷, 搭好装置。水浴加热反应物至75~80℃(不超过80℃), 搅拌, 使双酚A完全溶解, 回流, 可得无色透明液体。

(2)降温至69~70℃(不超过70℃), 然后缓慢滴加NaOH(16 g片状NaOH溶于40 g水中)溶液, 严格控制滴加速度, 过快会有白色凝固物产生。反应过程

中, 可观察到反应液逐渐变成油状的, 呈淡黄色。

(3)碱液滴加完之后(约滴加3.5~4.0 h), 升高水浴锅的温度至75~80℃(不超过80℃), 继续反应约1.5~2.0 h, 使反应完全。反应液的颜色逐渐变淡, 接近于无色的油状液体。

(4)反应完之后, 分别加入90 mL苯和60 mL蒸馏水(50~65℃), 搅拌, 使之充分混合。然后转入500 mL分液漏斗中, 静止分层, 分去下层水液, 将水层再用30 mL苯洗涤一次, 将油层一并放入分液漏斗中。再用30 mL的蒸馏水(50~65℃)洗涤3~4次, 直至水层呈中性(用硝酸银检测)。

(5)蒸馏。将所得的油状物用旋转蒸发器蒸馏, 蒸掉水、苯和未反应完的环氧氯丙烷。在0.06~0.08 MPa下, 约30℃开始有馏分出来。逐渐升温, 直到约75℃几乎没有馏分产生。

(6)将所得的产品用真空干燥器干燥数小时, 即可用其测性能。

按上述的操作方法, 进行单因素试验。在其他反

应条件不改变的情况下,只改变原料物质的量比,即分别以双酚A与环氧氯丙烷的物质的量比为1:3、1:6、1:10完成3组试验。将这3组试验所得的产品分别编号为DY-1、DY-2、DY-3。

1.3 双酚A环氧树脂的红外光谱表征

以改进法合成环氧树脂DY-3为例进行红外光谱表征,将DY-3涂覆在KBr盐片上,用红外光谱仪进行结构表征。

1.4 双酚A型环氧树脂的黏度测定

将干燥后所得的产品用旋转式黏度计测其黏度,记录所得数据。

1.5 环氧值的测定

称取约1 g环氧树脂(精确到0.1 mg)于锥形瓶中,用移液管加入25 mL盐酸丙酮溶液(将2 mL浓盐酸加入80 mL丙酮中,现配现用),加盖后摇动使树脂完全溶解。在阴凉处放置1 h后加入酚酞指示剂3滴,用NaOH-乙醇溶液(4 g NaOH固体溶于100 mL 95%乙醇中,用邻苯氢二酸钾标准液标定,现配现用)滴定,并按上述条件做空白滴定2次。环氧值E按式(2)计算:

$$E = \frac{(V_1 - V_2)N}{10m} \quad (2)$$

式中: V_1 ,空白滴定时所消耗的NaOH毫升数; V_2 ,样品滴定时所消耗的毫升数; m ,树脂的质量,g; N ,为NaOH溶液的物质的量浓度,mol/L。

1.6 双酚A型环氧树脂的数均相对分子量(M_n)的计算

按公式 $E \cdot M_n = 200$,根据所测出的环氧值E可计算出数均相对分子量 M_n 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

以改进法合成的环氧树脂为例DY-3的红外光

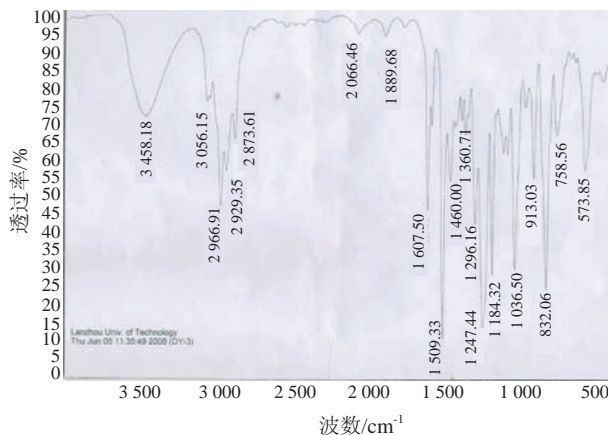


图1 DY-3的红外光谱图

谱图如图1所示。

由图1可知,573 cm^{-1} 处是C—O—C的面内弯曲振动特征峰;758 cm^{-1} 处是 $-(\text{CH}_2)_n$ 面内摇摆特征峰;832 cm^{-1} 处是对位取代苯环H的面外弯曲振动特征峰;913 cm^{-1} 处是C—O—C的对称收缩振动特征峰;1036 cm^{-1} 处是脂肪族C—O的伸缩振动特征峰;1184~1247 cm^{-1} 处是醚类中的C—O—C的伸缩吸收振动峰;1296 cm^{-1} 处是苯醚的伸缩振动特征峰;1360 cm^{-1} 处是双酚A中的双甲基对称弯曲振动特征峰;1460 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 的对称与反对称变形特征峰;1509~1607 cm^{-1} 处是苯环的特征吸收峰;2873~2966 cm^{-1} 处是甲基和亚甲基的C—H伸缩振动特征峰;3056 cm^{-1} 处是芳环上的C—H伸缩振动特征峰;3458 cm^{-1} 处是—OH的特征吸收峰,伸缩振动特征峰可以看出,此谱图与双酚A型环氧树脂的结构相符合,即可证明所得的产品DY-3中含有双酚A型环氧树脂。

2.2 不同原料配比对树脂性能的影响

物质的量比不同的双酚A与环氧氯丙烷合成的树脂的性能如表1所示。

表1 不同物质的量比原料的树脂性能

序号	1	2	3
n(双酚A):n(环氧氯丙烷)	1:3	1:6	1:10
外观	呈淡黄色,较黏稠	略带黄色	无黄色,几乎完全透明
环氧值	0.389	0.410	0.453
黏度/(Pa·s)	21.3	14.2	1.3
数均分子量	513	487	441

从表1可以看出,随着环氧氯丙烷过量越多,所得产物的环氧值越大,黏度也逐渐变小,数均分子量

逐渐变小,外观上色泽变浅。即可得出,当环氧氯丙烷过量越多,所得双酚A型环氧树脂的性能越好,即

双酚A与环氧氯丙烷的最佳配比是1:10(物质的量比)。

2.3 反应温度对环氧值的影响

对于合成反应来讲,最大的影响因素一般就是温度。因为加碱后,会放出大量热,使混合物快速升温。若反应温度过高,则升温过快,一方面使反应体系暴沸,另一方面增加了环氧氯丙烷的水解速度,破坏了原料物质的量比,最终使双酚A环氧树脂的环氧值下降。碱液加完后的升温反应,是为了缩短反应时间。改进法合成反应温度与树脂环氧值的关系见图2。

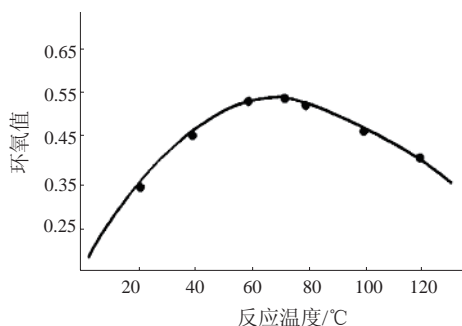


图2 反应温度对双酚A型环氧树脂环氧值的影响图

由图2可知,反应温度为65~70 °C,产物的环氧值最高(0.55)。

2.4 氢氧化钠浓度对环氧值的影响

NaOH在双酚A低分子环氧树脂的制备中起双重作用。第一作为环氧氯丙烷与双酚A反应的催化剂,第二使反应产物脱去HCl而闭环。NaOH浓度大,有利于双酚A低分子环氧树脂的生成和环氧值的提高,但NaOH浓度过大,一方面使反应体系暴沸,另一方面增加了环氧氯丙烷的水解程度,影响了原料物质的量比,使环氧值下降。改进法合成反应的氢氧化钠浓度对树脂环氧值的影响见图3。

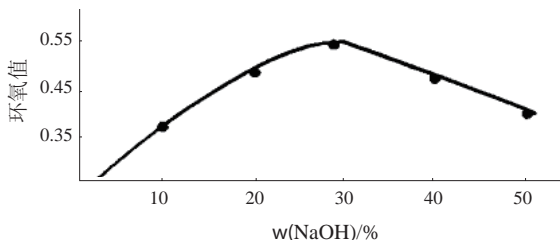


图3 NaOH浓度对双酚A型环氧树脂环氧值的影响

从图3可知,NaOH的质量分数为28.57%时,产物的环氧值最高(0.55)。

2.5 水洗条件的优化

双酚A与环氧氯丙烷在碱作用下缩合反应生成环氧树脂过程中,副产物主要是盐和水,除去盐的办法是通过水洗和过滤两道工序。水洗是个关键,通过水洗控制树脂中最低的无机氯含量和较好的透明度。水洗条件包括以下几方面:水温、搅拌速度、水量。在不同的条件下进行试验发现,直接用冷水或常温水水洗,树脂含无机氯高而且易产生乳化现象,导致树脂外观混浊不透明。

本次试验采用50~65 °C的热水缓慢加入系统,控制搅拌速度在60~80 r/min,每次水量不超过树脂量的20%,水洗3次以上,可得到透明度好、无机氯含量接近零的树脂^[17]。这样的操作与传统的冷水洗涤相比较,冷水洗涤易发生乳化现象,用温水洗涤,可以避免乳化,使分层更快更清晰,而且所得的产物从色泽上看透明度较好。

3 结语

本文通过试验合成了双酚A型环氧树脂,对双酚A型环氧树脂的分子结构进行了表征,对其性能进行了测试比较。并在此基础上,通过大量的试验数据及理论分析,对双酚A型环氧树脂进行了固化试验。通过试验与研究得出如下的结论:

(1)双酚A和环氧氯丙烷为原料,用碱(NaOH溶液)催化的一步法合成双酚A型环氧树脂。其合成工艺简单,只需一步即可得到产品。根据不同的原料配比可以得到不同环氧值、不同分子量、不同性能的产品,并用FTIR的方法对其结构进行了表征,结果表明采用的合成工艺方法及产物结构是正确的。此工艺过程为无毒无害,便于操作。

(2)环氧值与原料配比的关系。随着环氧氯丙烷的量越大,所得的树脂性能越好,环氧值也越大。由试验所得数据可知,双酚A与环氧氯丙烷的物质的量比为1:10时是最佳配比。

(3)在反应温度为65~70 °C,NaOH的质量分数为28.57%时,所合成的环氧树脂环氧值最大。

(4)本次试验在对产物进行分离提纯时,不再采用传统的常温水洗涤。采用50~65 °C的温水进行洗涤,可以避免乳化现象,能够快速分层,达到更好的分离效果,使产物的纯度更高,也使产物的色泽变透明。

双酚A型环氧树脂的研究是一个系统的工程,包括合成方法的研究、结构的表征、性能的测试、固化行为的研究等等。随着双酚A型环氧树脂应用的广泛与对其发展趋势的研究,对双酚A型环氧树脂的改性研究越来越深入,双酚A型环氧树脂的研究也应该得到更深入的研究,以期望为实际应用提供帮助。

参考文献

- [1] 钟军,郝达菲,张心亚,等.低分子量双酚A型环氧树脂的合成方法[J].广东化工,2005(9):35-36
- [2] 周福根.国内外环氧树脂的现状与市场需求预测[J].中国涂料,2000(2):44-48
- [3] 胡斌.世界环氧树脂生产现状及发展趋势[J].国际化工信息,2002:11-14
- [4] 艾秀娟.双酚A环氧树脂的生产应用[J].江西化工,2003(1):24-26
- [5] WEN-YI CHEN, YEN-ZEN WANG, FENG-CHIH CHANG. Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 11: 109-117
- [6] 王德中.环氧树脂生产与应用(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2001
- [7] 何卫东.高分子化学实验[M].北京:中国科学技术大学出版社,2003
- [8] 沈超.环氧值对树脂体系固化和性能的影响[J].材料工程,1996(6):86-89
- [9] 李万利,林建,颜明发,等.双酚A型环氧树脂涂料的分离及表征[J].化学世界,2002(11):574-576
- [10] 杨东洁.双酚A型低分子环氧树脂的合成工艺研究[J].四川师范大学学报,2001,324(2):171-173
- [11] 邢殿香,谭学杰,等.液态双酚A环氧树脂的合成工艺改进研究[J].2003,6,17(2):7-8
- [12] 石凤,曾秀妮,等.双酚A型环氧树脂催化型固化剂体系的黏度模型[J].复合材料学报,2005,12,22(6):72-79
- [13] F. FRAGA, V. H. SOTO, E. RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, et al. Cure kinetic of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol a (BADGE n=0)/ amantidine [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87(1):97-100

收稿日期 2011-05-08

百年民族企业
经典技艺传承

特别推荐

家电卷材专用涂料聚酯树脂
水性醇酸树脂系列
工业烤漆用水性环氧乳液
地坪专用水性环氧乳液及固化剂
高装饰性水性羟基丙烯酸树脂系列(水性PU或烤漆)
防腐蚀专用水性环氧树脂及固化剂
各类涂料用醇酸、氨基、环氧、饱和与不饱和树脂

——提供专业技术支持

上海涂料有限公司 上海新华树脂厂

地址:上海市古浪路1167号 电话:021-62849056/62846615
传真:021-62846710 邮编:200331 官方网站:www.new-resin.cn