



二步法合成低分子量双酚A环氧

葛增蓓 林传玲

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 对二步法合成低分子量双酚A环氧的反应历程进行了分析, 指出了降低环氧氯丙烷与双酚A克分子比的途径和方法。

关键词 低分子量、双酚A环氧、二步法

低分子量双酚A环氧合成的方法在文献和专利上有很多的报道。绝大多数的方法可归纳为两种: (1) 一步法, 双酚A和环氧氯丙烷在氢氧化钠催化下进行加成及缩合反应; (2) 二步法, 双酚A和环氧氯丙烷在催化剂, 例如, 季胺盐等存在下, 第一步先加成反应生成双酚A二氯醇醚等中间体, 第二步再在氢氧化钠存在下进行闭环反应。二者之中, 二步法比一步法具有生产工艺易控制, 环氧氯丙烷和氢氧化钠消耗小、反应时间短、产物质量好而稳定等优点。这里就二步法合成低分子量双酚A环氧的反应机理和一些需要讨论的问题作一简述。

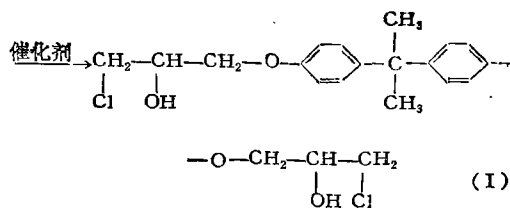
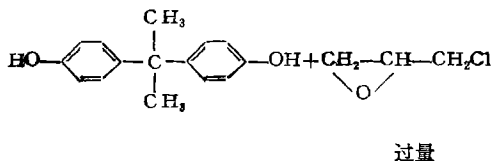
反 应 机 理

关于二步法合成低分子量双酚A环氧的反应比较复杂, 除主要反应外, 尚有不少副反应, 简述如下:

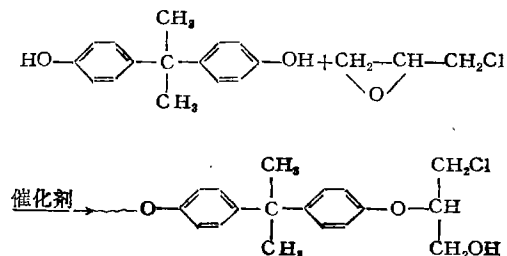
1. 醚化反应

双酚A与过量环氧氯丙烷在催化剂存在下(例如季胺盐)。发生以下二种醚化反应, 即 α -加成反应和 β -加成反应。

(1) α -加成反应:



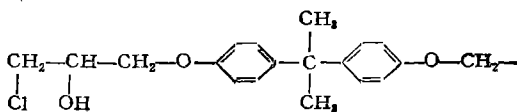
(2) β -加成反应

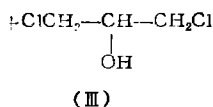
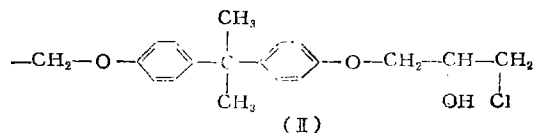
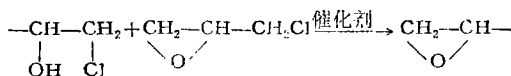


以上二种醚化反应, 与催化剂种类以及反应温度有关, α -加成反应是主要反应。而 β -加成反应是副反应, 是不希望有的反应。因为所生成的中间体不能脱去氯化氢而生成环氧基, 因而产物的有机氯偏高。

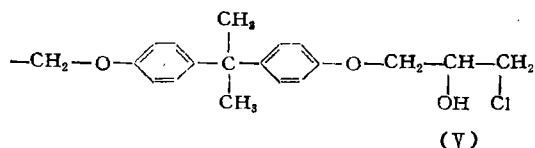
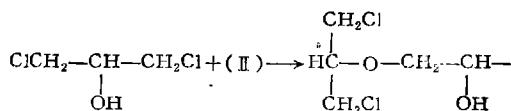
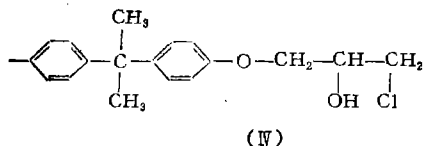
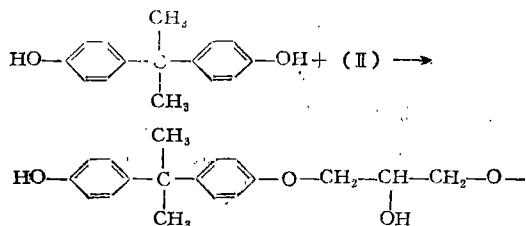
除上述醚化反应外, 尚进一步发生以下二种副反应:

(3) 环氧基交换反应 由醚化反应所生成的双酚A二氯醇醚(I)能在催化剂存在下, 与过量环氧氯丙烷发生环氧基交换反应。





(4) 链增长反应

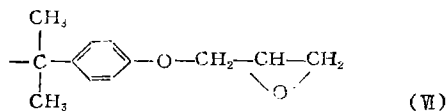
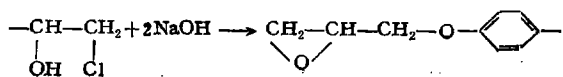
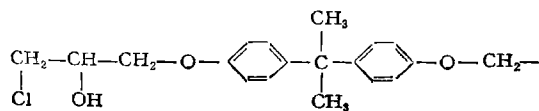


由反应 (3) 生成带环氧基的中间体, 同时还生成 1,3-二氯丙醇。

由反应 (4) 发生链增长反应而使中间体分子量增大, 这是一种不希望有的副反应。

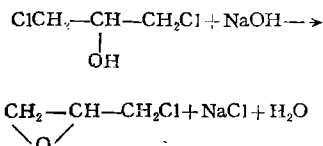
2. 闭环反应

(1) 由 (I) 中间体与氢氧化钠发生闭环反应而生成双酚 A 环氧



由于有链增长反应, 因此, 所得产物的分子量比理论值要大些, 即聚合度 $n > 1$, 这与反应条件, 例如, 双酚 A 与环氧氯丙烷克分子比例以及醚化反应温度有关。

(2) 由 1,3-二氯丙醇与氢氧化钠发生闭环反应而生成环氧氯丙烷



在闭环反应时还发生副反应, 例如, 环氧氯丙烷在氢氧化钠与水存在下皂化成为甘油, 环氧树脂的环氧基发生水解等。

二步法合成低分子量双酚 A 环氧的问题

二步法合成低分子量双酚 A 环氧的研究工作虽做过很多, 但尚有以下一些重要问题需要解决。

1. 降低环氧氯丙烷与双酚 A 的克分子比例

国内外在生产低分子量双酚 A 环氧时, 例如 E-51 环氧 (环氧值 = 0.51), 采用环氧氯丙烷与双酚 A 的克分子比例为 8—10/1, 专利曾报道为 4—6/1。进一步降低环氧氯丙烷与双酚 A 的克分子比例至 4/1 以下既有理论意义, 又有重大的经济价值, 却是一个尚未解决的问题。

作者研究了醚化反应条件 (反应温度以及环氧氯丙烷与双酚 A 克分子比例) 对反应产物的直接影响。通过实验证实: 当醚化反应温度适当降低, 以及环氧氯丙烷与双酚 A 克分子比例增大时, 对双酚 A 环氧的环氧值提高有利。当采用醚化反应条件为 80℃/18 小时, 或 50℃/90 小时, 环氧氯丙烷与双酚 A 克分子比例可降低为 3/1。经加入过量氢氧化钠水溶液进行脱氯化氢的闭环反应, 再经水洗及减压蒸馏可得

到低分子量双酚A环氧,其环氧值为0.50左右。此系实验室结果。

2. 降低环氧氯丙烷的消耗

国外在生产低分子量双酚A环氧时,环氧氯丙烷的消耗为580—630公斤/吨树脂,专利报道为551公斤/吨树脂。国内在生产E-51环氧树脂时,环氧氯丙烷的单耗在700—900公斤/吨树脂,当生产E-44环氧时,环氧氯丙烷的单耗为600—800公斤/吨树脂。这都比国外的单耗要高得多。

环氧氯丙烷的消耗主要是以下几个方面所引成的。

(1) 环氧氯丙烷与双酚A在催化剂存在下,发生醚化反应而生成中间体双酚A二氯醇醚等。

(2) 环氧氯丙烷与中间体双酚A二氯醇醚,发生环氧基交换反应,其结果生成1,3-二氯丙醇及带环氧基的中间体。

(3) 环氧氯丙烷与氢氧化钠及水在一定温度下皂化成为甘油。

(4) 当回收过量的环氧氯丙烷时,由于真空度高,环氧氯丙烷与水的共沸点又低,不易被冷凝而损耗。

(5) 在盐水及碱水中溶解一部分环氧氯丙烷而损耗,通常环氧氯丙烷在水中可溶解6%左右。

因此,要采取适当措施和合适的反应条件以减少环氧氯丙烷的消耗,按理论值计算E-51环氧及E-44环氧的环氧氯丙烷消耗分别为515公斤/吨树脂及489公斤/吨树脂,这比目前生产时的实际消耗要低。作者在第一步醚化反应后,先加入一部分氢氧化钠水溶液进行闭环反应,然后采用适宜条件下共沸蒸馏来回收环氧氯丙烷,同时增加冷凝效果以减少环氧氯丙烷的损耗,其效果很为明显。环氧氯丙烷的单耗与国外的相近。

3. 不用溶剂苯或甲苯

在生产低分子量双酚A环氧时使用苯或甲苯作为反应介质,其目的是减少氢氧化钠水溶液对已生产的环氧基的水解,还可在后处理时

便于将产物洗涤和分离。苯或甲苯是有害的溶剂,使人引起中毒或死亡。国外已用甲基异丁基酮来代替,而国内则一直未解决这个问题,苯的消耗较大,一般的在100公斤/吨树脂以上。作者试验在闭环反应时先加部分氢氧化钠水溶液进行反应,共沸蒸馏以回收环氧氯丙烷之后,在加第二次氢氧化钠水溶液时,不加溶剂而直接以水为介质进行闭环反应。当反应终了时再加入适量的正氯丁烷或二氯乙烷来代替苯或二甲苯,其效果良好。

4. 反应过程的分析方法

在二步法合成低分子量双酚A环氧时,对反应过程,例如,醚化反应可以采用红外光谱法测定酚基的变化,以咪隆试剂定性检验酚基是否消失,还用凝胶色谱及液相色谱测定中间体的组成与变化。尚无测定醚化反应程度的定量分析方法。作者采用测定醚化反应产物的折射率作为定性分析,采用盐酸-甲乙酮法对醚化反应产物的环氧值作了定量分析。这样对第一步醚化反应过程可以控制。作者还在醚化反应终了后经减压蒸馏除去环氧氯丙烷及1,3-二醇丙醇等,将所得蒸馏残余物进行环氧值及有机氯的定量分析。并用理论公式计算出闭环后的产物的环氧可达到多少。依此可判断醚化反应条件有何影响,进一步摸索出其规律性。

在二步法合成低分子量双酚A环氧的闭环反应时,国外用氢氧化钠的消耗程度以及平衡pH值大小来测定闭环反应程度。此外,通过双酚A氯醇醚的消失程度和环氧基的增长程度来测定闭环反应程度。作者采用电位滴定法来测定水相中氯离子的增长程度,这可以作为一种间接的快速方法来判断闭环反应程度。由于在闭环反应时在非均相中进行反应,所以要直接进行定量分析是困难的,目前尚缺乏这种方法。

5. 缩短合成时间

二步法合成低分子量双酚A环氧的时间一般需要十多个小时,荷兰专利采用先进行部分醚化反应后,立即加氢氧化钠水溶液进行,一边醚化反应和一边闭环反应,与此同时共沸蒸馏

脱去水,将蒸出的环氧氯丙烷返回反应器中。这样就可缩短整个合成时间。但此法反应温度较高和加氢氧化钠水溶液的速度不易掌握,作者对此方法作了改进,即在加氢氧化钠水溶液时采用减压至100—200毫米汞柱使反应温度降低至70—80℃,整个合成时间可缩短至2小时半至3小时。

6. 低分子量双酚A环氧的质量

原料双酚A、环氧氯丙烷、氢氧化钠、催化剂以及水的纯度都会对产物质量有影响。合成时的设备也与产物的色泽有关。但是合成时选用的方法和反应条件的影响最大。作者采用纯的原料和合适反应条件,可得到低粘度、浅色而透明的双酚A环氧,其环氧值为0.53—0.56。

7. 低分子量双酚A环氧的凝胶时间

低分子量双酚A环氧的凝胶时间取决于环氧值大小和羟值大小,还和有机氯多少和分子量分布宽窄等有关。由于目前国内生产低分子量双酚A环氧的工艺陈旧、产品原料的质量又差,所以在生产过程中难以控制产品的质量,加之生产过程缺乏分析方法,很难使产品质量稳定和凝胶时间的一致。此外,由于对低分子量双酚A环氧的分析指标不齐全,只限于测定环氧值、有机氯、无机氧、色泽如粘度等,而重要的指标,例如羟值、 α -二醇、分子量及

分子量分布等均未测定,这样很难说明产品凝胶时间长短的原因,桂林电器研究所最先对国内几种不同厂家生产的低分子量双酚A环氧(E-51及E-44)的分子量分布作了测定,这对于产品质量的好坏和凝胶时间的长短是有参考价值的。

参 考 文 献

- [1] C. P., 565, 590, 1958.
- [2] U. S. P., 3,352,825, 1967.
- [3] B. P., 897,744. 1962.
- [4] *Neth. Appl.*, 6, 403, 026, 1964.
- [5] *Czech.*, 129,926, 1968.
- [6] Гасан-Заде В. Г., Сутоцкий С. М., Каплан М. Я., Лакокрасочные Материалы И Их Применение, 1976, (5), 11—13.
- [7] Гасан-Заде В. Г., Дарага В. И., Пластические Массы, 1976, (6), 57—58.
- [8] Кастрерина Т. Н., Калимина Л. С., Химические Методы Исследования Синтетических Смол И Пластических Массы, 1963.
- [9] *Czech.*, 129,926, 1968.
- [10] *Czech.*, 176,773, 1979.
- [11] *Czech.*, 176,774, 1979.
- [12] 葛增蓓、林传玲、顾菊英, 二步法合成低分子量双酚A环氧I. 降低环氧氯丙烷与双酚A克分子比, 1982, (2), 13—17.
- [13] 荒牧 辉夫, 高分子, 1978, 27(5), 360—367.
- [14] Гасан-Заде В. Г., Дарага В. И., Лакокрасочные Материалы И Их Применение, 1976, (2) 12—14.
- [15] *Neth. Appl.*, 70,08,287, 1971.
- [16] 周丽英, 热固性树脂, 1987, (1), 15—18.

SYNTHESIS OF LOW-MOLECULAR WEIGHT BISPHENOL A EPOXY RESIN BY TWO- STEP METHOD

GE Zengpei and LIN Chuanling

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Reaction mechanisms involved in two-step synthesis of low-molecular weight bisphenol A type epoxy resin are discussed. Approaches to lower molar ratio of epichlorohydrin to bisphenol A in the synthesis are indicated.

Key words Low molecular weight, Bisphenol A epoxy resin, Two step method