

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В. П. Сорокин, В. А. Бобылев (ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", г. Санкт-Петербург),
А. Д. Еселев (ООО "Фирма ФЕАС", г. Москва)
«КЛЕИ. ГЕРМЕТИКИ. ТЕХНОЛОГИИ» №2 2007 год

Приведено описание серии эпоксидных олигомеров, синтезированных на основе резорцина и его различных производных. Исследованы физико-механические показатели отвержденных полимерных пленок. Показано, что по ряду показателей (скорости отверждения, уровню прочностных характеристик и термостойкости) резорцинсодержащие эпоксидные олигомеры превосходят стандартные эпоксидно-диановые аналоги

Глицидиловые эфиры резорцина составляют особую группу эпоксидных смол, применяемых в авиакосмической технологии при изготовлении композиционных материалов, а также высокопрочных и теплостойких вакуум-плотных клеев.

Впервые выпуск опытных партий эпоксирезорциновой смолы марки РЭС-3 был осуществлен в Ленинграде, на Охтинском химическом заводе. Смола была предназначена для приготовления высокопрочных стеклопластиков, клеев и компаундов. В отличие от низкомолекулярных диановых смол, эпоксирезорциновые аналоги характеризовались повышенным содержанием хлорорганических примесей. В результате совершенствования технологии было организовано производство низковязких диглицидиловых эфиров резорцина марки УП-637 на опытном заводе УкрГосНИИпластмасс (г. Донецк, Украина), вследствие чего возросло потребление этой смолы в судостроении и авиационной промышленности, а также в электронной промышленности. Некоторые показатели названных эпоксирезорциновых смол приведены ниже.

Физико-химические свойства эпоксирезорциновых смол:

Наименование показателей	Марка смолы	
	РЭС-3	УП-637
Массовая доля, %:		
эпоксидных групп, не менее	30,0	33,5
гидролизующего хлора, не более		0,1
омыляемого хлора, не более	2,0	0,2
ионного хлора, не более	0,01	0,001
летучих, не более	1,0	0,2
Динамическая вязкость при 25°C, Па • с.	1,0	0,7*

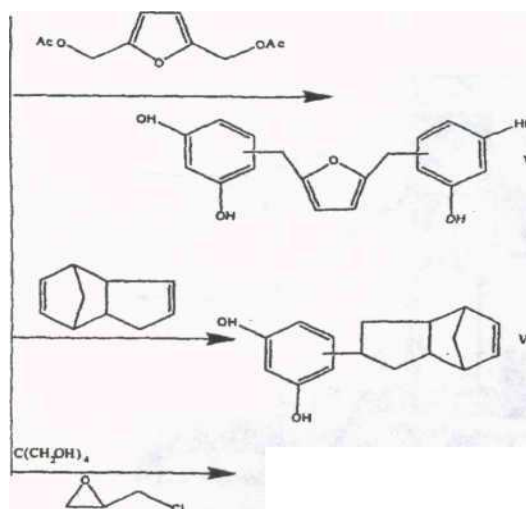
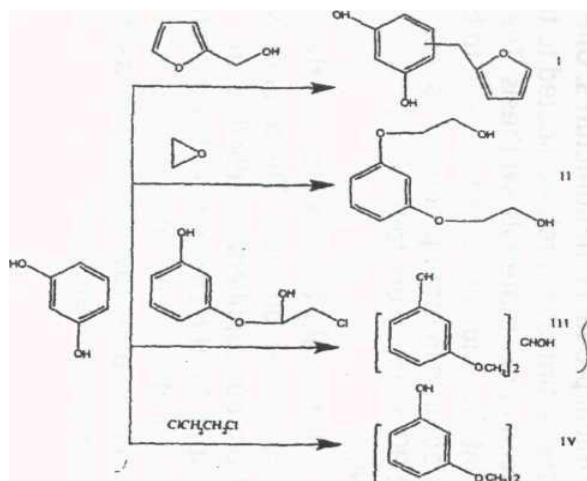
На базе этих смол в ВИАМе разработаны специальные эпоксидные клеи под маркой ВК. Для удовлетворения высоких требований ведущих отраслей промышленности ассортимент резорцинсодержащих эпоксидных смол был значительно расширен за счет привлечения новых производных резорцина.

* При хранении кристаллизуется. Температура плавления 42—43 °С

Из перечисленных ниже продуктов только эпоксидные смолы УП-63, УП-652 и УП-635 выпускались опытным заводом УкрГосНИИ-пластмасс, остальные — на пилотных и укрупненных лабораторных установках этого института. Продукцию направляли предприятиям-заказчикам для выполнения производственных программ.

Данная статья преследует цель ознакомить заинтересованных специалистов с большой группой эпоксидных смол, позволивших решить определенные научно-технические проблемы, но не получивших должного освещения в периодической литературе.

Схема синтеза исходных дифенолов:



VII

На основе соединений I—VII с помощью реакции с эпихлоргидрином получены эпоксидные смолы, описание некоторых свойств и областей применения которых представлено ниже.

Глицидиловые эфиры фурфурилрезорцина (эпоксидная смола УП-63) предназначены для изготовления тепло- и химстойких высокопрочных конструкционных стеклопластиков замазок, клеев, компаундов, пресс-материалов. Их применяют в машино- и авиастроении, электротехнике, радиоэлектронике, медицинском приборостроении и других отраслях промышленности.

Физико-химические свойства смолы УП-63

внешний видвязкая жидкость темно-коричневого цвета

Массовая доля, %:

эпоксидных групп.....23,5-25
омыляемого хлора0,3 - ,07
ионного хлора0,010-0,015
летучих.....0,2-1,0

Динамическая вязкость при 40 °С, Па·с.....4-6

Смолу УП-63 отверждают ангидридами ди- и поликарбоновых кислот, алифатическими и ароматическими ди- и полиаминами, комплексами трехфтористого бора и др. [1].

Физико-механические свойства фурфурилрезорциновых эпоксиполимеров

Наименование показателей

Отвердители

МТГФА

ДиаметХ

Предел прочности, МПа, при:

сжатию.....	180	152
изгибе.....	170	221
растяжении.....	110	63,5

Удельная ударная вязкость, МПа·1,5—2,5

Теплостойкость по Мартенсу, °С..140

135

Термогравиметрические исследования свидетельствуют о достаточно высокой термостабильности эпоксиэфиров полимеров: существенные потери в весе наблюдаются в области 215...265°С (в зависимости от способа отверждения). В сочетании с эпоксинолачными смолами эпоксидная смола УП-63 применена в составе связующих для стеклопластиков с целью увеличения их прочности при 200°С [2]. На ее основе созданы покрытия для антиабразивной защиты оборудования тепловых электростанций и газопроводов котельных агрегатов [3], клеи, термостабильные при 300°С и выше [4].

Глицидиловые эфиры дигидроксиэтилированного резорцина при отверждении ароматическими диаминами образуют ударопрочные эпоксиполимеры. Эпоксидная смола представляет собой светло-желтую жидкость без запаха (вязкость при 25°С — 0,5 Па·с). Она содержит 26,5-27 % эпоксидных групп и менее 0,2% омыляемого хлора. Свойства эпоксиполимеров на основе смолы УП-637 и диглицидилового эфира дигидроксиэтилированного резорцина [5, 6] представлены ниже.

Наименование показателей

Эпоксиполимер*

1

2

Предел прочности, МПа, при:

сжатию.....	163-172,7	165-171
растяжении.....	97,5-100	85-91
Удельная ударная вязкость, МПа.....	1,9-3,6	1,5-1,8
Относительное удлинение при разрыве, %.....	4,9-6,5	

* Получен на основе диглицидилового эфира дигидроксиэтилированного резорцина (1) и эпоксидной смолы УП-637 (2), отвержденных м-фенилендиамином.

Олигоглицидиловые эфиры дигидроксидифенилового эфира глицерина (эпоксидная смола УП-67). В своем составе не содержат диглицидилового эфира резорцина. Используют для изготовления высокопрочных стеклопластиков и клеев. Технология получения смолы отличается от описанной в [7].

Свойства эпоксидной смолы УП-67

Внешний вид..... Коричневая
вязкая жидкость

Массовая доля, %:
эпоксидных групп..... 2,0-25
омыляемого хлора, не более..... 0,2
ионного хлора, не более 0,01
летучих, не более..... 0,3

Динамическая вязкость при 50 °С, Па • с..... 20—25

Диглицидиловый эфир дигидроксидифенилового эфира этиленгликоля — эпоксидная смола УП-652. Применяют для приготовления низковязких заливочных и пропиточных композиций, клеев, высокопрочных стеклопластиков. Наличие в структуре смолы гибкого алифатического фрагмента обеспечивает увеличение плотности упаковки звеньев макромолекул, снижение адсорбции влаги полимером, дает возможность улучшить его прочностные и деформационные характеристики [8].

Физико-химические свойства эпоксидной смолы

УП-652

Внешний вид..... Темно-коричневая
низковязкая жидкость

Массовая доля, %:
эпоксидных групп..... 24-26
омыляемого хлора, не более..... 0,5
ионного хлора, не более 0,005
летучих, не более..... 0,7

Динамическая вязкость при 25 °С, Па•с..... 2-8

Физико-механические свойства эпоксиполимеров, полученных на основе смолы УП-652 с отвердителем Диамет X

Предел прочности, МПа, при:
сжатии..... 175-180
растяжении 110-120
изгибе..... 165-170

Относительное удлинение при разрыве, %.. 3—4

Теплостойкость по Мартенсу, °С..... 98

На основе эпоксидной смолы УП-652 разработаны уникальные компаунды для крепления огней углубленного типа в аэродромных покрытиях.

Глицидиловые эфиры продукта конденсации резорцина с диацетатом 2,5-диметиллолфурана. Такие эпоксифурановые смолы являются структурными аналогами эпоксиноволачных смол, широко используемых для получения специальных эпоксиполимеров. Они представляют собой твердые вещества коричневого цвета, содержат 22—24 % эпоксидных групп, хорошо растворяются в спиртах и ацетоне. Нерастворимы в ароматических углеводородах. Отвержденные малеиновым ангидридом, они образуют теплостойкие (более 300°С по Вика и 140°С по Мартенсу) и прочные (прочность при сжатии — 235 МПа, при изгибе— 130 МПа) полимеры [9, 10].

Глицидиловые эфиры дициклопентадиенилрезорцина — низковязкие слабоокрашенные смолы, содержат около 22% эпоксидных групп. Эпоксиполимеры, полученные на их основе, отличаются повышенной водостойкостью [11]. Интерес к этим продуктам вызван и тем обстоятельством, что в качестве модификатора в них используется достаточно дешевый и доступный дициклопентадиен.

Олигоглицидиловые эфиры пентаэритрита и резорцина — эпоксидная смола УП-635.
Смола предназначена для изготовления высокопрочных стеклопластиков, компаундов, пресс-материалов, клеев [12].

Физико-химические свойства эпоксидной смолы УП-635

Внешний вид..... Низковязкая жидкость от
светло-желтого до коричневого цвета

Массовая доля, %:
эпоксидных групп26-132
омыляемого хлора 0,3- 0,45
гидролизуемого хлора..... 0,1—0,2
ионного хлора, не более..... 0,05
летучих, не более.....1,0
Динамическая вязкость при
25 °С, Па•с..... 0,7-0,9

Физико-механические свойства пентаэритрит-резорциновых эпоксиполимеров*

Предел прочности, МПа, при:
сжатии220
растяжении.....55
изгибе.....110
Относительное удлинение при разрыве, %5,0
Удельная ударная вязкость, МПа1,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С140—150

* Отвердитель УП-606/2.

На основе смолы УП-635 разработан вакуум-плотный клей, используемый в технике электровакуумных и газоразрядных приборов [13].

Смола УП-635 применяют в виде клеевой самовулканизирующейся композиции, предназначенной для склеивания транспортерных лент. Клеевые соединения обладают высокой теплостойкостью и водостойкостью. Клей предназначен для стыковки и ремонта резиноканевых конвейерных лент на основе синтетических или хлопчатобумажных волокон, а также лент на основе поливинилхлорида -без нагрева и прессующего давления. Вулканизация клея длится в течение 14ч при комнатной температуре.

Технология производства клея разработана Днепропетровским химико-технологическим институтом им. Ф. Э. Держинского совместно с объединением "Павлоградуголь" и УкргосНИИпластмасс [14].

Анализируя все данные, представленные в статье, можно сделать вывод, что по комплексу прочностных показателей отвержденные композиции на основе резорцинсодержащих эпоксидных смол обладают существенными преимуществами в сравнении с композициями на основе стандартных эпоксиднодиановых аналогов.

Другим важным преимуществом резорцинсодержащих эпоксидных полимеров является их более высокая теплостойкость. Преимущества этих композиций подтверждаются и исследованиями их адгезионных характеристик. В частности, показано, что прочность на сдвиг клеевого соединения полимерной композиции на основе резорцинсодержащей эпоксидной смолы УП-637 составляет: при комнатной температуре — не менее 21,5 МПа; при 150°С — не менее 6,0 МПа; при 200°С — не менее 3,0 МПа (склеиваемый материал — пластины из сплава Д16АТ анодир.)

Следует отметить, что эпоксидные смолы на основе резорцина и его производных являются более реакционно-способными по отношению к большинству отвердителей, чем традиционные эпоксиднодиановые смолы. Это обстоятельство облегчает разработку рецептов быстроотверждающихся клеев.

В заключение следует отметить некоторые недостатки резорцинсодержащих эпоксидных смол. Прежде всего, они более токсичны по сравнению с эпоксиднодиановыми смолами и это вполне объяснимо: дифенилпропан менее токсичен, чем резорцин. Кроме того, отвержденные полимерные композиции на основе глицидиловых эфиров резорцина обладают меньшей эластичностью, чем эпоксиднодиановые аналоги. Одним из способов преодоления этого недостатка является использование различных производных резорцина, некоторые из которых

приведены в первой части этой статьи. Можно отметить также более высокую стоимость этих смол, как, впрочем, и подавляющего большинства эпоксисодержащих олигомеров.

Доминирующее положение диановых эпоксидных смол на отечественном и мировом рынках объясняется не только уникальными свойствами дифенилолпропана (Бисфенола А) как исходного сырья для их синтеза, но и наличием крупных автоматизированных производств по современной непрерывной технологии получения исходных мономеров и низкомолекулярных эпоксиднодиановых смол, что объясняет их экономические преимущества.

Большинство описанных в данной статье смол производит в настоящее время ЗАО "ХИМЭКС Лимитед" (г. Санкт-Петербург).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. А. с. 298611 СССР. 1971.
2. А. с. 781205 СССР. 1980.' 3. А. с. 883117 СССР. 1981.
4. А. с. 105969 СССР. 1977
5. А. с. 702017 СССР. 1979.
6. Клеи. Герметики. Технологии. № 4. 2005. С. 44.
7. Пат. 3032527 США. 1962.
8. Смола эпоксидная марки УП-652 // Информационный листок. М.: НИИТЭХИМ, 1978. № 112.
9. А. с. 198643 СССР. 1967.
10. А. с. 231812 СССР. 1968.
11. А. с. 219178 СССР. 1968.
12. А. с. 363718 СССР. 1973.
13. А. с. 891743 СССР. 1980.
14. А. с. 479794 СССР. 1975.