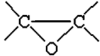


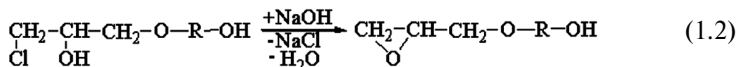
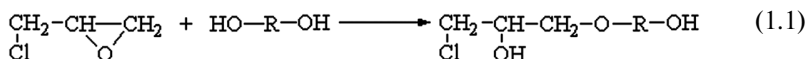
1. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ И ПОЛУПРОДУКТЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Эпоксидные смолы (ЭС) — высокомолекулярные соединения, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных  (или глицидных $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) групп и способные под действием отвердителей превращаться в трехмерные сшитые полимеры [1]. В виде исключения к ЭС относят некоторые аддукты на основе ЭС, не содержащие эпоксидных групп, но являющиеся продуктами их превращений, например эпоксиэфиры. В данном пособии рассмотрены промышленно выпускаемые ЭС, а также низкомолекулярные индивидуальные эпоксидные соединения с одной и более эпоксидными группами, часто применяемые в эпоксидных композициях.

ЭС различаются по химическому строению, физическому состоянию (жидкие, вязкие жидкости и твердые), молекулярной массе (низкая, средняя и высокая), функциональности (би- и полифункциональные). В соответствии с химической структурой выделяют несколько типов ЭС.

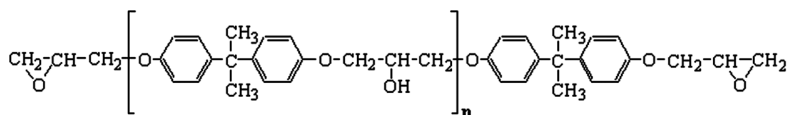
1.1. Эпоксидные смолы на основе различных фенолов и эпихлоргидрина

ЭС этого типа составляют основную часть рынка эпоксидных соединений. В основе их получения лежат две реакции: раскрытие α -оксидного кольца (1.1) и дегидрохлорирование (1.2):



Для ускорения процесса синтеза используют основные катализаторы, как правило, гидроксид натрия. Дегидрохлорирование обычно проводят в присутствии оснований, так как в этих условиях атом хлора легко отщепляется и связывается ионом натрия, что обеспечивает заметное протекание процесса уже при 5–10°C.

Наиболее широкое распространение получили диановые ЭС, синтезируемые на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана (дифенилолпропана, бисфенола А, диана). Диановая ЭС представляет собой простой полиэфир с концевыми эпоксидными и вторичными гидроксильными группами, распределенными по полимерной цепи; число последних соответствует количеству повторяющихся звеньев (n).



Разработаны два способа синтеза диановых ЭС: *непосредственной конденсацией* бисфенола А с эпихлоргидрином и *сплавлением* диановой ЭС невысокой молекулярной массы с бисфенолом А. Первый метод позволяет синтезировать олигомеры практически любой молекулярной массы, тогда как второй применяется для получения диановых ЭС со средней и высокой молекулярной массой (900–2000).

Современной промышленностью выпускается широкий ассортимент диановых ЭС различных молекулярных масс: от диглицидилового эфира бисфенола А ($M = 340$) до образцов с $\bar{M}_n = 4500$ и выше (приложение 1, табл. 1, 2). Диановые ЭС с небольшой молекулярной массой практически не содержат вторичных гидроксильных групп и склонны к кристаллизации*. С повышением молекулярной массы содержание гидроксильных групп увеличивается пропорционально n , а относительное содержание эпоксидных групп снижается. Диановые ЭС с высокой молекулярной

* Для восстановления прозрачности и однородности закристаллизованного образца диановой ЭС достаточно прогреть его при 60–70°C при перемешивании.

массой (до 70 тыс.), в которых содержание эпоксидных групп не превышает десятых долей процента, называются *феноксисмолами*.

Диановые ЭС с невысокой молекулярной массой характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), но с возрастанием молекулярной массы ширина ММР увеличивается [10—12].

Диановым ЭС присуща дефектность структуры: даже в образцах со сравнительно невысокой молекулярной массой присутствует определенное количество моно- и бифункциональных по эпоксидным группам макромолекул. Их образование связано с протеканием при синтезе побочных реакций, прежде всего с участием эпоксидных групп [13]. С увеличением молекулярной массы образца количество дефектных макромолекул увеличивается, так что среднечисловая функциональность по эпоксидным группам снижается (рис. 1), а по гидроксильным группам — возрастает. При этом повышается неоднородность распределения по эпоксидным группам и снижается этот параметр по гидроксильным группам [5].

Характерно, что диановые ЭС, полученные методом непосредственной конденсации, имеют более узкое ММР и более высокое содержание эпоксидных групп (т.е. меньшую дефектность), чем полученные методом сплавления [13].

Молекулярная масса влияет на важнейшие технологические параметры диановых ЭС: вязкость (рис. 2) и температуру размягчения (рис. 3). Обобщение информации о свойствах промышленно выпускаемых диано-

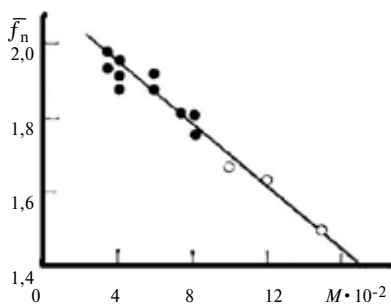


Рис. 1. Зависимость среднечисловой функциональности диановых ЭС от их среднечисловой молекулярной массы [15]

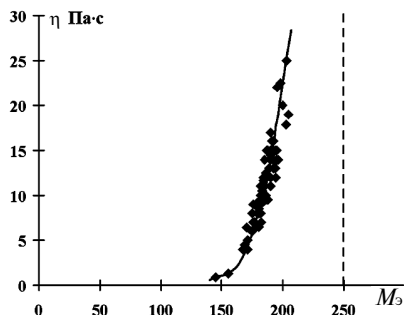


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости диановых ЭО различных отечественных и зарубежных производителей от эпоксиэквивалентной массы (при 25°C)

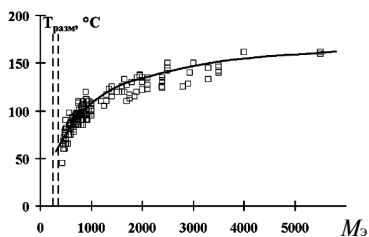


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения диановых ЭС различных отечественных и зарубежных производителей от эпоксиэквивалентной массы

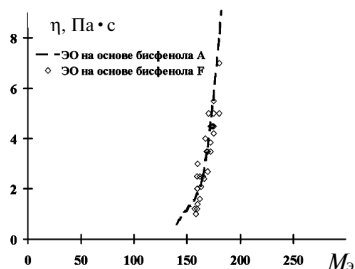
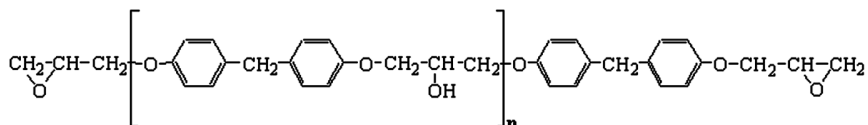


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости ЭС на основе бисфенола F (и для сравнения — бисфенола А) различных отечественных и зарубежных производителей от эпоксиэквивалентной массы (при 25°C)

вых ЭС показывает, что образцы с эпоксиэквивалентной массой до 250 при нормальных условиях [$t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 101,3 \text{ МПа}$] представляют собой вязкие жидкости, а свыше 350 — твердые вещества.

Диановые ЭС широко используют в различных областях промышленности и составляют основу большинства универсальных эпоксидных композиций. Жидкие диановые ЭС применяют в производстве литевых изделий, армированных пластиков, лакокрасочных материалов, клеев, компаундов и других композиций с пониженным содержанием растворителя или без него. Твердые диановые ЭС, как правило, используют в виде растворов для антикоррозионных составов, лакокрасочных материалов, защитных лаков для консервной тары и листового металла, а также в составе порошковых красок.

Кроме диановых ЭС, широко известны эпоксидные олигомеры на основе 4,4'-дигидроксидифенилметана (дифенилолметана, бисфенола F):



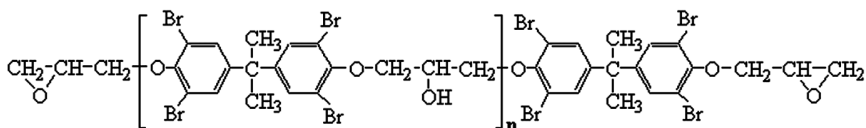
Наличие «гибкого» метиленового мостика в структуре бисфенола F по сравнению с фрагментом $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3$ в дифенилолпропане обуславливает повышенную эластичность и химическую стойкость материалов

на основе таких ЭС по сравнению с диановыми. Основные же молекулярные характеристики ЭС на основе бисфенола F аналогичны диановым.

Промышленный ассортимент ЭС на основе бисфенола F также включает продукты с широким диапазоном молекулярных масс (приложение 1, табл. 3). Вязкость ЭС на основе бисфенола F находится примерно в том же интервале значений (рис. 4), а температура размягчения на 10–20°C ниже (рис. 5), чем у диановых ЭС. Как и диановые, ЭС на основе бисфенола F с невысокой молекулярной массой склонны к кристаллизации. Для подавления нежелательной кристаллизации промышленно выпускают ЭС на основе смесей бисфенола А и F.

Области использования ЭС на основе бисфенола F и его смесей с бисфенолом А практически аналогичны областям применения диановых ЭС. Прежде всего, они являются компонентом пленкообразователей широкого ассортимента материалов.

На основе бромированных бисфенолов, таких как тетрабромдифенилолпропан, получают бромсодержащие ЭС:



Промышленно выпускаемые бромсодержащие олигомеры характеризуются невысоким значением n и довольно узким ММР [14]. Из-за

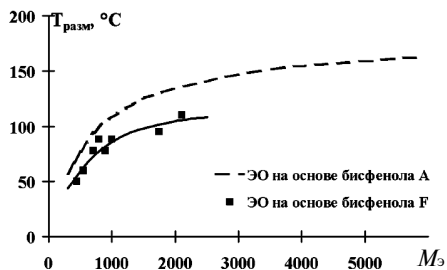


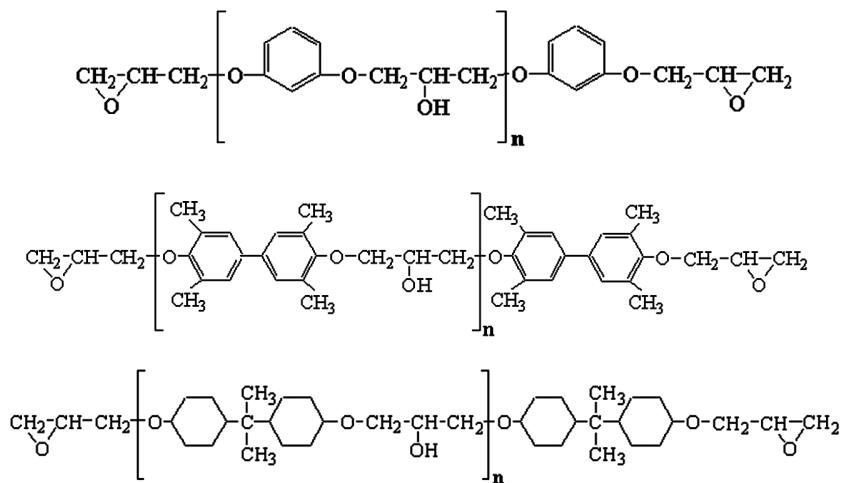
Рис. 5. Зависимость температуры ЭС на основе бисфенола F (и для сравнения — бисфенола А) от эпоксиэквивалентной массы

наличия брома в структуре макромолекулы абсолютные значения молекулярных масс при той же величине n значительно выше, чем у диановых ЭС (приложение 1, табл. 4).

Известны бромсодержащие ЭС на основе смесей тетрабромдифенилолпропана с бисфенолами А и F. В таких ЭС, кроме диглицидилового эфира тетрабромдифенилолпропана, присутствуют небольшие количества диглицидиловых эфиров небромированных бисфенолов [14]. Бромсодержащие ЭС на основе тетрабромдифенилолпропана и его смесей с другими бисфенолами при нормальных условиях — твердые вещества с температурой размягчения от 40°C (рис. 6).

Благодаря содержанию в структуре органического брома бромсодержащие ЭС являются антипиренами и используются в эпоксидных композициях для огнезащитных покрытий, пропиточных и заливочных составах, при изготовлении слоистых пластиков, а также в качестве ингибиторов горения в составе термопластов.

В несколько меньших масштабах производят ЭС на основе других бифункциональных фенолов, таких, как резорцин, тетраметилбифенол и гидрированный дифенилолпропан:



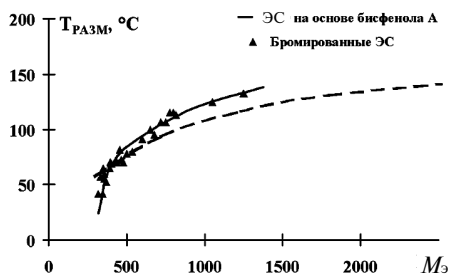
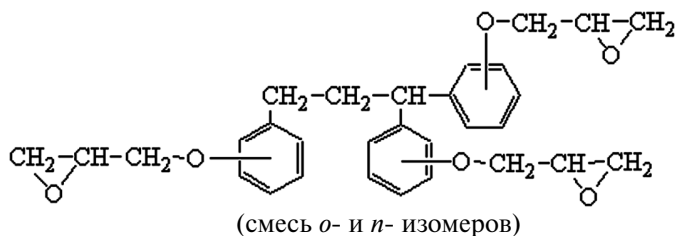


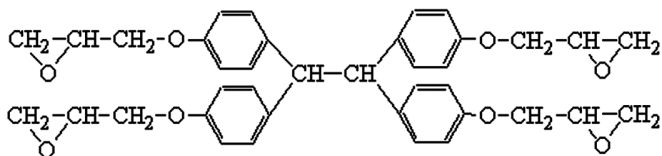
Рис. 6. Зависимость температуры размягчения бромированных ЭС от эпоксиэквивалентной массы. Массовое содержание брома 10,5—51,0%

Промышленно выпускаемые ЭС таких структур характеризуются низким значением n , а следовательно, относительно малым содержанием гидроксильных групп и представляют собой средневязкие жидкости (приложение 1, табл. 5). ЭС на основе резорцина и тетраметилбифенола используют в композициях для создания теплостойких материалов с хорошими механическими свойствами. ЭС на основе гидрированного дифенилолпропана применяют для получения материалов с повышенной химической стойкостью и устойчивостью к воздействию УФ-излучения.

На основе фенолов с $f > 2$ (по фенольной гидроксильной группе) синтезируют полифункциональные ЭС. Так, путем взаимодействия эпихлоргидрина и «трифенола» (продукта конденсации фенола и акролеина) получают эпоситрифенольные олигомеры (приложение 1, табл. 5):



а на основе тетрафенилолэтана — тетрафенилолэтановые (приложение 1, табл. 5):

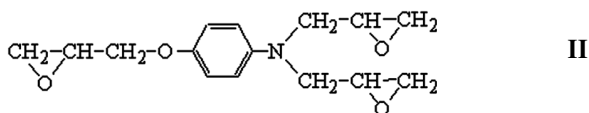
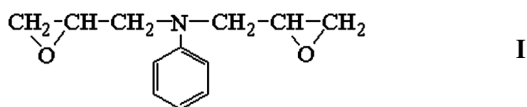


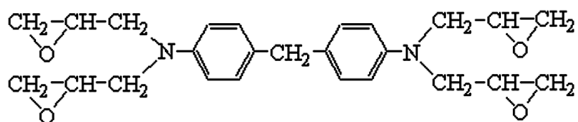
Такие полифункциональные ЭС представляют собой, как правило, смеси ди-, три и тетраглицидиловых эфиров соответствующих полифункциональных фенолов, т.е. средняя функциональность по эпоксидной группе меньше теоретически возможной: для эпокситрифенольных ЭС — 2,2—2,6, а для тетрафенилолэтановых — около 3,5. Из-за повышенной вероятности гелеобразования синтез таких ЭС заканчивают на стадии получения глицидиловых эфиров соответствующих полифункциональных фенолов, поэтому вторичные гидроксильные группы в данном случае практически отсутствуют.

Эпокситрифенольные и тетрафенилолэтановые ЭС при нормальных условиях представляют собой твердые вещества. Эпокситрифенольные ЭС используют в составе композиций с высокой плотностью сшивки и повышенной теплостойкостью. Тетрафенилолэтановые ЭС применяют в композициях для изменения поглощения УФ-излучения и флуоресценции при производстве слоистых пластиков электротехнического назначения.

1.2. Азотсодержащие эпоксидные смолы

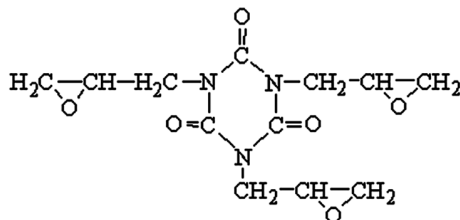
Наиболее распространенными являются азотсодержащие ЭС, получаемые из анилина и его производных. Промышленно выпускаются ЭС на основе анилина (I), *n*-аминофенола (II) и метилendiанилина (III) (приложение 1, табл. 6):





III

Кроме того, на основе изоцианурата промышленно получают триглицидилизоцианурат (приложение 1, табл. 6):



Процессы получения азотсодержащих ЭС также основаны на реакциях 1.1 и 1.2. Раскрытие α -оксидного кольца в этом случае протекает значительно легче, чем при использовании фенолов, но во время синтеза повышена опасность гелеобразования. Это происходит главным образом из-за того, что функциональность исходного сырья больше 2, а также в силу того, что фрагмент третичного азота способен катализировать гомополимеризацию эпоксидной группы [13].

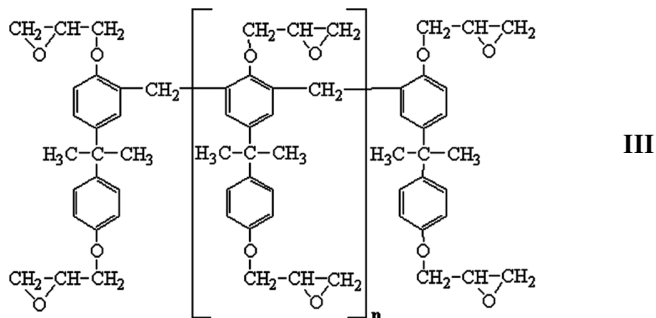
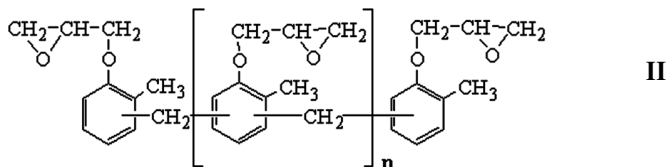
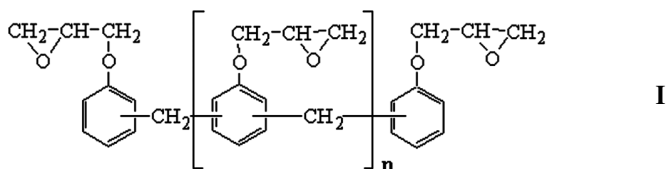
Как и полифункциональные ЭС на основе фенолов, азотсодержащие ЭС представляют собой смеси глицидиловых эфиров со средней функциональностью меньше теоретически возможной и практически полным отсутствием вторичных гидроксильных групп. Во избежание нежелательного гелеобразования синтез таких ЭС проводят не до полного завершения, поэтому наряду с эпоксидными группами макромолекулы полученных продуктов могут содержать непрореагировавшие вторичные аминные группы. Наличие последних, а также присутствие фрагментов третичного азота является причиной нестабильности азотсодержащих ЭС при хранения*: они склонны к самопроизвольному отверждению даже при температуре 20—25°C.

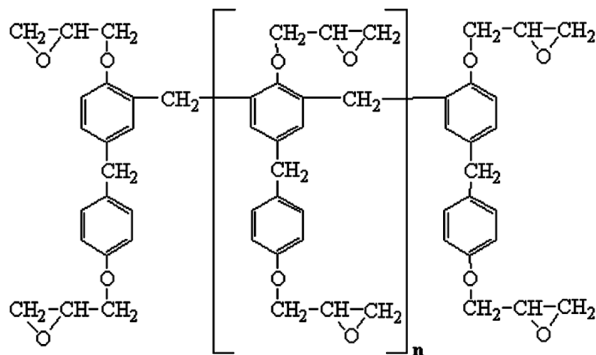
* Рекомендуемые условия хранения полифункциональных азотсодержащих ЭС — 6 мес. при 2—8°C.

Азотсодержащие ЭС являются жидкостями при нормальных условиях и используются в качестве высокорекреационноспособных разбавителей и модификаторов высококачественных армированных пластиков, в том числе при производстве препрегов, намотке с пропиткой смолами, литье реактопластов.

1.3. Полиэпоксидные олигомеры (эпоксидированные новолачные фенолформальдегидные смолы)

Полиэпоксидные олигомеры являются продуктами взаимодействия эпихлоргидрина и новолачных фенолформальдегидных олигомеров на основе фенолов различного типа. В настоящее время разработаны и промышленно выпускаются полиэпоксидные олигомеры на основе фенол- (I), *o*-крезол-(II), дифенилолпропан-(III) и бисфенол F (IV)-формальдегидных олигомеров новолачного типа:





IV

В основе получения полиэпоксидных олигомеров также лежат реакции раскрытия α -оксидного цикла (1.1) и дегидрохлорирования (1.2). Для ускорения процессов синтеза, как и в случае диановых ЭС, используют катализаторы основного характера (например, гидроксид натрия). Следует отметить, что функциональность исходного фенолформальдегидного олигомера, как правило, ≥ 2 , поэтому проведение синтеза до высокой степени замещения фенольной гидроксильной группы сопряжено с опасностью гелеобразования.

Структура полиэпоксидного олигомера соответствует структуре исходного новолачного олигомера, в котором водород фенольной гидроксильной группы замещен на глицидил. Степень замещения составляет, как правило, 60—90% и с ростом молекулярной массы олигомера несколько уменьшается. В зависимости от молекулярной массы и степени замещения функциональность полиэпоксидных олигомеров по эпоксидным группам обычно составляет 2—9 групп на молекулу. Неполное замещение фенольных гидроксильных групп эпоксидными может быть причиной самопроизвольного отверждения полиэпоксидных олигомеров при температуре 180—200°C.

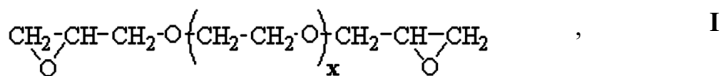
Полиэпоксидные олигомеры на основе новолачных олигомеров различного типа при нормальных условиях представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества (приложение 1, табл. 7—10). Их используют для получения материалов с высокой плотностью шивки, высокой температурой стеклования и термостабильностью. Эти продукты

применяют для изготовления армированных волокном композитов, слоистых пластиков электротехнического назначения, а в виде растворов — для изготовления микаленты для генераторов. Полиэпоксидные олигомеры на основе *o*-крезолформальдегидных, дифенилолпропанформальдегидных и бисфенол F-формальдегидных новолаков используют в производстве слоистых пластиков электротехнического назначения с отличной термостойкостью.

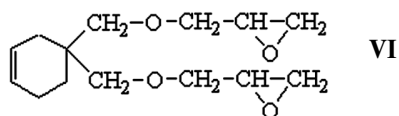
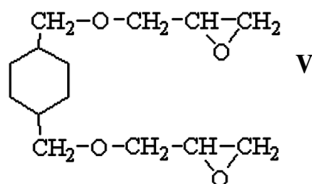
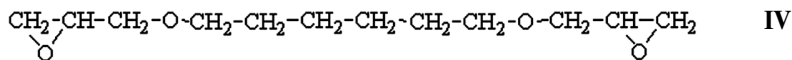
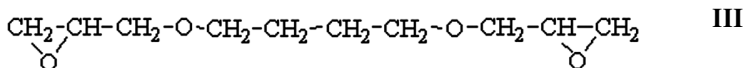
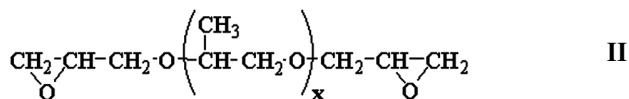
1.4. Эпоксидные смолы на основе алифатических или циклоалифатических полиатомных спиртов и эпихлоргидрина

В основе получения алифатических ЭС также лежат две реакции: раскрытие α -оксидного кольца (1.1) и дегидрохлорирование (1.2). Однако синтез этих продуктов осложняется отсутствием избирательности при взаимодействии эпоксидной группы с гидроксильной группой исходного алифатического спирта и со вторичной гидроксильной группой, образующейся в результате раскрытия эпоксидного цикла. Совместное протекание этих процессов приводит к формированию разветвленных продуктов и быстрому гелеобразованию. Во избежание этого реакцию (1.1) проводят в избытке эпихлоргидрина и получают продукт с невысокой молекулярной массой.

Известны и промышленно выпускаются диглицидиловые эфиры моно-, ди-, триэтиленгликоля (I), полипропиленгликолей (II), 1,4-бутандиола (III), 1,6-гександиола (IV) и других бифункциональных алифатических спиртов, а также циклоалифатические диглицидиловые эфиры 1,4-циклогександиметанола (V) и 1,1-диметил-3-циклогексена (VI):

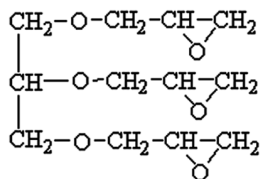


где $x = 1$ для моноэтиленгликоля, 2 — для диэтиленгликоля, 3 — для триэтиленгликоля

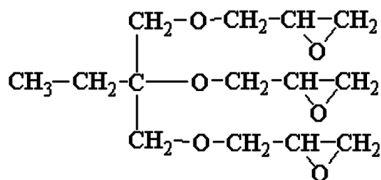


В силу упомянутых особенностей синтеза, ЭС на основе алифатических и циклоалифатических бифункциональных спиртов представляют собой практически чистые диглицидиловые эфиры с довольно низкой вязкостью при нормальных условиях (приложение 1, табл. 11).

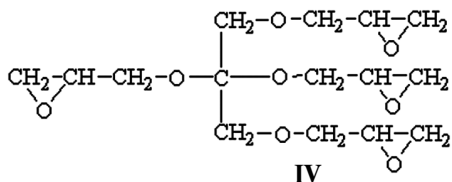
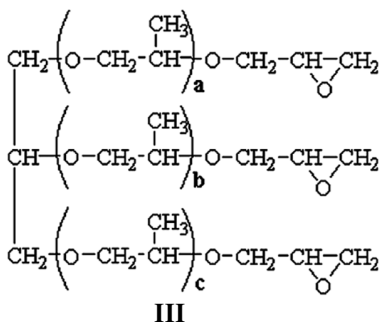
На основе три- и тетраатомных алифатических спиртов получают полифункциональные алифатические ЭС. К ним относятся, например, триглицидиловые эфиры глицерина (I), триметилпропана (II), полиоксипропилентриолов (III), и полиглицидиловый эфир пентаэритрита (IV):



I



II

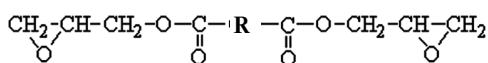


Как и для других полифункциональных ЭС, для них характерно неполное замещение концевых фрагментов полиола эпоксидными группами, обусловленное опасностью гелеобразования при проведении синтеза до высоких степеней завершения. С повышением молекулярной массы смол ширина ММР, как и в общем случае, увеличивается [15]. Полифункциональные алифатические ЭС при нормальных условиях также являются жидкостями с относительно низкой вязкостью (приложение 1, табл. 11).

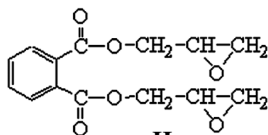
Алифатические би- и полифункциональные ЭС широко применяются в качестве реакционноспособных разбавителей и эластифицирующих добавок в заливочных компаундах, для производства слоистых пластиков и других составов, не содержащих растворителей, в композиционных материалах, а также изделиях электронного и электротехнического назначения.

1.5. Эпоксидные смолы на основе карбоновых кислот и эпихлоргидрина

Несколько менее известны и выпускаются в меньших масштабах сложные диглицидиловые эфиры на основе алифатических и ароматических карбоновых кислот, например на основе димеризованных карбоновых кислот [в частности, линоленовой (I) или фталевой (II) кислоты]:



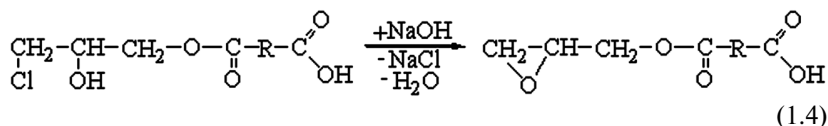
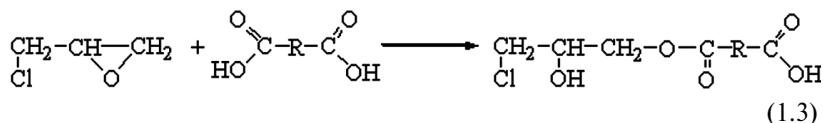
I



II

(в формуле I R—углеводородный радикал с C₃₄).

В основе синтеза диглицидиловых эфиров карбоновых кислот также лежат реакции раскрытия α -оксидного кольца (1.3) и дегидрохлорирование (1.4):

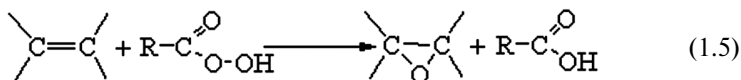


Однако, в силу возможного протекания химических реакций с участием вторичной гидроксильной группы, образующейся в результате реакции (1.3), синтез проводят до невысокой степени завершения, поэтому получаемые продукты представляют собой практически чистые диглицидиловые эфиры. При нормальных условиях ЭС на основе карбоновых кислот являются жидкостями с относительно низкой вязкостью (приложение 1, табл. 12), вследствие чего находят применение в качестве реакционноспособных разбавителей, повышающих эластичность и ударную прочность полимеров.

1.6. Продукты эпоксирирования непредельных углеводородов (эпоксирированные каучуки, растительные масла и др.)

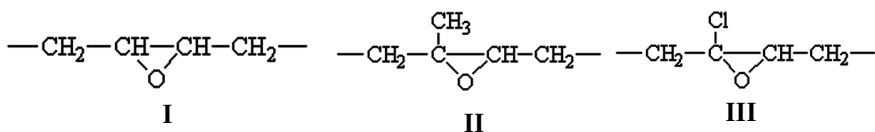
Эти эпоксидные высокомолекулярные соединения получают на основе непредельных соединений олигомерной природы путем эпоксирирования непредельных соединений по реакции (1.5). В качестве эпоксирирующего агента обычно используют органические надкислоты и дру-

гие пероксидные соединения [13, 16], хотя известны и более сложные вещества (например, оксометаллокомплексы и др.[16]).



Процесс может осложняться взаимодействием продуктов реакции (1.5) между собой в соответствии с реакцией (1.3), поэтому эпоксирирование надкислотами проводят при умеренных температурах (до 40°C) в среде малополярных апротонных растворителей (например, в этилацетате). В гидроксилсодержащих растворителях и в кислой среде, а также при наличии электроноакцепторных заместителей вблизи двойной связи скорость эпоксирирования заметно снижается. Электронодонорные заместители, наоборот, ускоряют данный процесс. Кроме того, эпоксирированию препятствуют находящиеся в пространственной близости от двойной связи гетероатомы (N, S и др.), способные окисляться надкислотами.

Известны и промышленно производятся продукты эпоксирирования таких непредельных каучуков, как олигобутадиен (I), олигоизопрен (II), олигохлоропрен (III) и другие олигодиены [17]:

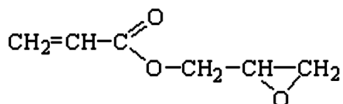


Степень эпоксирирования в этом случае, как правило, составляет не более 80%, что связано с возможным протеканием побочных реакций при полном эпоксирировании. При нормальных условиях эпоксирированные олигодиеновые каучуки представляют собой вязкие жидкости. Эпоксирирование позволяет повысить прочностные и диэлектрические характеристики, улучшить адгезионные свойства, снизить склонность каучуков к кристаллизации и обеспечить новые возможности вулканизации, вследствие чего продукты эпоксирирования находят применение в качестве компонентов полимерных покрытий для металлов и пластмасс, адгезивов, замазок и заливочных компаундов в электротехнике и других отраслях промышленности [17].

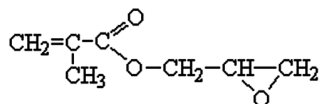
Эпоксидированное касторовое масло — низковязкая жидкость, придает эпоксидным покрытиям высокую эластичность, водостойкость, устойчивость к действию низких температур и используется в качестве активного разбавителя и модификатора в эпоксидных композициях.

1.7. Полимеры непредельных эпоксисодержащих соединений

Основными мономерами для синтеза таких полимеров являются глицидилакрилат



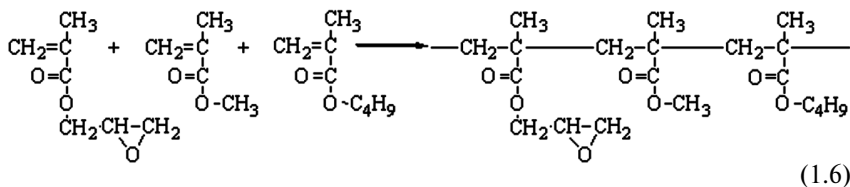
или глицидилметакрилат



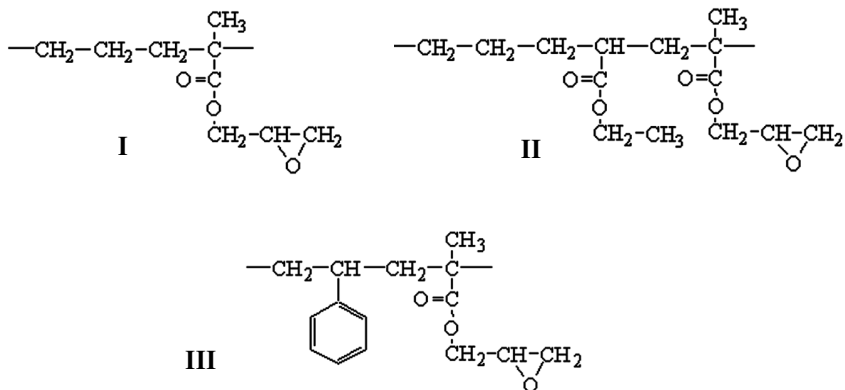
в смесях с другими непредельными мономерами.

Указанные полимеры получают в процессе радикальной сополимеризации, так как в условиях ионной полимеризации активны и двойная связь, и эпоксидная группа.

Используют сополимеры глицидил(мет)акрилатов с другими непредельными соединениями, например с метил- и бутилметакрилатами:



Разработаны и активно применяются сополимеры этилена с глицидилметакрилатом (I), а также этилена, этилакрилата и глицидилметакрилата (II). Известны сополимеры глицидилметакрилата со стиролом (III) и другими непредельными соединениями:

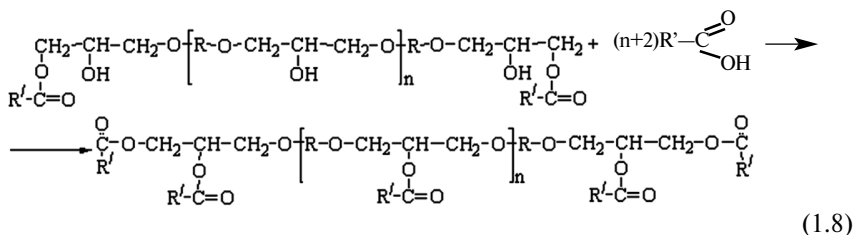
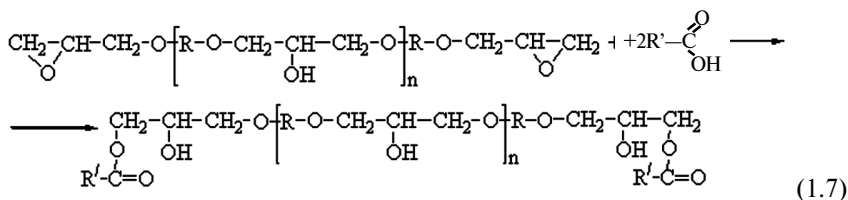


Такие полимеры используются в качестве добавок, улучшающих адгезию и ударопрочность полимеров.

1.8. Аддукты на основе эпоксидных смол

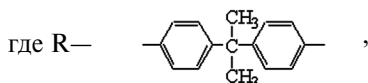
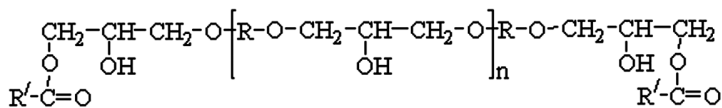
Как отмечалось, к эпоксидным высокомолекулярным соединениям в виде исключения относят некоторые продукты химической модификации ЭС, не содержащие эпоксидных групп, такие как эпоксиэферы, эпокси(мет)акрилаты (приложение 1, табл. 14), эпоксикаучуки* (приложение 1, табл. 15) и др. Модификации, как правило, подвергают диановые ЭС с молекулярной массой до 1600, которые содержат концевые эпоксидные и расположенные вдоль цепи вторичные гидроксильные группы. В основе получения модифицированных ЭС лежат реакции этерификации (1.7) и (1.8):

* Эпоксикаучук — продукт химического взаимодействия ЭС невысокой молекулярной массы (обычно диановой) с олигомерным каучуком, содержащим реакционноспособные группы (карбоксильные, аминные), в отличие от рассмотренного выше эпоксирированного каучука — продукта на основе неопределенного каучука с окисленными (эпоксирированными) двойными связями.



Этерифицировать можно только эпоксидные группы или эпоксидные и гидроксильные группы одновременно. Следует отметить, что эпоксидные группы реагируют более активно, чем вторичные гидроксильные, поэтому полную этерификацию проводят, как правило, в две стадии: сначала в более мягких условиях при 130—160°C реакцию (1.7), затем при температуре выше 220°C и одновременном удалении реакционной воды — полную этерификацию ЭС по реакции (1.8).

В эпокси(мет)акрилатах, эпоксикаучуках и «неполных» эпоксиэфирах замещены только концевые эпоксидные группы:



R'COO— кислотный остаток жирной кислоты (эпоксиэфир), (мет)акриловой кислоты [эпокси(мет)акрилат] или каучука (эпоксикаучук),

K — поправочный коэффициент раствора гидроксида калия для приведения его концентрации к точно 0,5 н.;

m — навеска образца, г;

28,05 — количество мг КОН, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора гидроксида калия, г.

Содержание гидроксильных групп, изначально содержащихся в образце ЭС (мг КОН/г), рассчитывают по формуле:

$$ГЧ = ГЧ_{\text{общ}} - \frac{[ЭП] \cdot 56}{43} = ГЧ_{\text{общ}} - 1,30 \cdot [ЭП] \quad (2.16)$$

где [ЭП] — массовая доля эпоксидных групп в исходном образце ЭС, %.

Для ЭС с массовой долей гидроксильных групп менее 1% применяют метод ИК-спектроскопии. В качестве аналитической используют полосу поглощения 3450—3250 см⁻¹ (валентные колебания гидроксильной группы) [24].

2.5. Содержание других фрагментов химической структуры ЭС

Для ЭС, содержащих гетероатомы, ненасыщенные связи и т. п., указывают содержание соответствующих фрагментов: брома, азота, двойных связей и др. — в соответствии с требованиями нормативной документации. Некоторые методики, позволяющие оценить содержание таких фрагментов, приведены в [23, 24]. Для количественного выражения используются те же единицы, что и в случае эпоксидных и гидроксильных групп.

Содержание хлора

Эта характеристика важна для ЭС, получаемых при участии эпихлоргидрина. Присутствие неомыляемого хлора в структуре ЭС свидетельствует о ее дефектности и может являться причиной топологических дефектов в сетчатой структуре отвержденного материала (за исключением случаев намеренного введения хлора в повторяющуюся структуру ЭС с

колбу вместимостью 150 мл и растворяют в 25 мл раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на песчаной бане при кипячении в течение 2 ч. После охлаждения холодильник промывают 50 мл ацетона, который сливается в колбу с раствором. Колбу отсоединяют от холодильника, содержимое нейтрализуют 25 мл 1 н. раствора серной кислоты, опускают электроды и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Расчет

Массовую долю активного хлора (%) вычисляют по формуле:

$$[\text{Cl}_{\text{акт}}] = \frac{0,00178 \cdot V \cdot K}{m} \cdot 100 - [\text{Cl}^-] = 0,178 \cdot \frac{V \cdot K}{m} - [\text{Cl}^-], \quad (2.17)$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование навески, мл;

m — навеска образца, г;

K — поправочный коэффициент раствора нитрата серебра для приведения его концентрации к точно 0,05 н.;

0,00178 — количество хлора, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, г;

$[\text{Cl}^-]$ — содержание иона хлора, определяемое независимо, %.

Определение активного хлора в присутствии эпихлоргидрина [24] основано на отщеплении хлора гидроксидом натрия в водно-ацетоновом растворе с последующим потенциометрическим титрованием ионов хлора раствором нитрата серебра:

Аппаратура и реактивы:

- потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами;
- колбы плоскодонные широкогорлые вместимостью 100 мл;
- микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл;
- ацетон, ч.д.а.;
- гидроксид натрия, 0,5 н. водный раствор;

- серная кислота, 1 н. раствор;
- нитрат серебра, 0,05 н. раствор.

Выполнение анализа

Образец массой 0,05—0,15 г, взвешенный с точностью $\pm 0,0002$ г, помещают в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 50 мл ацетона и прибавляют 20 мл 0,5 н. водного раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают до полного растворения образца и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем содержимое колбы нейтрализуют 20 мл 1 н. раствора серной кислоты, опускают в стакан электроды, соединенные с потенциометром, и титруют раствором нитрата серебра при перемешивании до резкого изменения потенциала.

Расчет

Массовую долю активного хлора (%) вычисляют по формуле:

$$[\text{Cl}_{\text{акт}}] = \frac{0,00178 \cdot V \cdot K}{m} \cdot 100 = 0,178 \cdot \frac{V \cdot K}{m} \quad (2.18)$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование навески, мл;

m — навеска образца, г;

0,00178 — количество хлора, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, г.

Содержание неактивного хлора определяют, отщепляя его под действием гидроксида калия.

Определение неактивного хлора [24] основано на его отщеплении гидроксидом калия в растворе этиленгликоля и диоксана с последующим потенциометрическим титрованием ионов хлора раствором нитрата серебра.

Аппаратура и реактивы:

- потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами;

- микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл;
- колбы конические широкогорлые вместимостью 150 мл с притертыми обратными холодильниками;
- ацетон, ч.д.а.;
- этиленгликоль, ч.д.а.;
- диоксан, ч.;
- серная кислота, 1 н. раствор;
- нитрат серебра, 0,05 н. раствор;
- гидроксид калия, 0,5 н. раствор в смеси этиленгликоля с диоксаном, приготовленный растворением 1,8 г КОН в 60 мл этиленгликоля и добавлением 40 мл диоксана.

Выполнение анализа

Образец массой 0,1—1,0 г (в зависимости от содержания хлора), взвешенный с точностью $\pm 0,0002$ г, помещают в широкогорлую коническую колбу вместимостью 150 мл и добавляют 10 мл раствора гидроксида калия в смеси этиленгликоля и диоксана. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на песчаной бане при кипячении в течение 20 мин. После охлаждения холодильник промывают 50 мл ацетона, который сливается в колбу с раствором. Колбу отсоединяют от холодильника, содержимое нейтрализуют 10 мл 1 н. раствора серной кислоты, опускают электроды и потенциометрически титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра из микробюретки до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Расчет

Массовое содержание неактивного хлора (%) вычисляют по формуле:

$$[\text{Cl}_{\text{неакт}}] = \frac{0,00178 \cdot V}{m} \cdot 100 - [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}_{\text{акт}}] = 0,178 \cdot \frac{V}{m} - [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}_{\text{акт}}] \quad (2.19)$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование навески, мл;

| Марка | Эпоксидэквивалентная молекулярная масса $M_{\text{век}}$ | Массовая доля групп, % | | Прочие характеристики | Динамическая вязкость/ температура размягчения |
|--|--|------------------------|---------------|--|---|
| | | эпоксидных | гидроксильных | | |
| На основе гидрированного дифенилолпропана | | | | | |
| ЕРОТЕСУРН 3000 | 220—240 | — | — | [C] ₁ < 0,1% (по массе) | 250—4000 сП (25°C) |
| ЕРОТЕСУРН 3001 | 550—650 | — | — | [C] ₁ < 0,1% (по массе) | — |
| На основе «трифенола» | | | | | |
| ЭТФ | | ≥19,5 % | | [C] ₁ ≤ 0,018%; [C] ₂ ≤ 1,0%; [летуч.] ≤ 1,0% (по массе) | $T_{\text{разм}} = 40-65 \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| На основе тетрафенилолэтана | | | | | |
| ЕРР 931 | 210±20 | — | — | [C] ₁ < 0,1% | 600±300 мПа·с (150°C); $T_{\text{разм}} = (75 \pm 15) \text{ } ^\circ\text{C}$ |
| ЕРОН 1031 | 195—230 | 4350-5130 ммоль/кг | f=3,5 | [C] ₁ = 0,02—0,08% | 15 П (150°C); $T_{\text{разм}} = 172 \text{ } ^\circ\text{C}$ |

Таблица 6

Азотсодержащие эпоксицидные смолы

| Марка | Эпоксиэквивалентная масса M_2 | Массовая доля эпоксицидных групп, % | Средняя функциональность | Прочие характеристики | Динамическая вязкость |
|--|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---|--|
| Диглицидилламин | | | | | |
| ЭА | 280 | 33,0—36,5 | ≤2 | $[Cl] \leq 0,01\%$; $[Cl_i] \leq 0,8\%$; [летуч.] ≤ 0,8% | ≤0,35 Па·с (25°C) 0,10-0,12 Па·с (25°C) |
| EPR 493 | 116±5 | — | ≤2 | $[Cl_i] \leq 0,2\%$; $\rho(20^\circ C) = 1,15 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ | 150±30 мПа·с (25°C) |
| п-Аминофенольный | | | | | |
| LAPOX XR-37 | {105—115} | 8,7—9,5 экв/кг | ≤3 | | 2000—5000 сП (25°C) |
| УП-610 | 230—260 | ≥33 | ≤3 | $[Cl] \leq 0,06\%$; $[Cl_{\text{своб.}}] \leq 2,0\%$; [летуч.] ≤ 1,5% | 0,8—2,2 Па·с (40°C) |
| ЭАФ | {128} | ≥33,5 | ≤3 | $[Cl] \leq 0,05\%$; $[Cl_i] \leq 1,3\%$ | ≤2,5 Па·с (40°C) |
| N,N,N',N' -Тетраглицидилметиленамин | | | | | |
| EPR 495 | 113±3 | — | ≤4 | $[Cl_i] \leq 0,2\%$; $\rho(20^\circ C) = 1,15 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ | 4500±1500 сП (50°C) |
| EPR 496 | 115±5 | — | ≤4 | $[Cl_i] \leq 0,15\%$; $\rho(20^\circ C) = 1,15 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ | 4500±1500 сП (51,7°C) |
| LAPOX XR-13 | {116—133} | 7,0—8,6 экв/кг | ≤4 | | 9000-17000 сП (50 °C) |
| EPR 497 | 125±8 | — | ≤4 | $[Cl_i] \leq 0,2\%$; $\rho(20^\circ C) = 1,15 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ | 12000±1000 сП (50°C) |
| EPR 494 | 134±4 | — | ≤4 | $[Cl_i] \leq 0,4\%$; $\rho(20^\circ C) = 1,15 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ | 5000±1000 сП (60°C) |

| Марка | Эпоксиэквивалентная масса M_e | Массовая доля эпоксидных групп, % | Средняя функциональность | Прочие характеристики | Динамическая вязкость |
|--|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| Триглицидилизоцианурат | | | | | |
| ЭЦ-К | {113} | ≥38 | 3 | [Cl] ≤ 0,03%; [Cl _{общ}] ≤ 1,0%; [летуч.] ≤ 1,0% | — |
| ЭЦ | $\bar{M}_n = 430$ | ≥30 | 3 | [Cl] ≤ 0,10%; [Cl _{общ}] ≤ 5,0%; [летуч.] ≤ 1,5% | — |
| ЭЦ-Н | {154} | ≥28 | 3 | [Cl] ≤ 0,12%; [Cl _{общ}] ≤ 5,0%; [летуч.] ≤ 1,5% | — |
| Продукт взаимодействия хлорсодержащего ароматического диамина с эпихлоргидрином | | | | | |
| ЭХД | — | 26,0—30,0 | — | [Cl] = 13-15%; [Cl ₁] ≤ 1,4%; [Cl ₂] ≤ 0,04%; [летуч.] ≤ 1,0% | ≤ 12,5 Па·с (50°С) |
| УП-649 | — | ~19,0 | — | ГЭ дихлоранилина [Cl _{общ(анил.)}] = 2,5%; [летуч.] ≤ 3,0% | ~0,7 Па·с (25°С) |

Таблица 7

Эпоксидные смолы на основе новолачных фенолформальдегидных олигомеров

| Марка | Эпоксикви-валентная масса M_e | Массовая доля эпоксидных групп, % | Средняя функциональн. | Прочие характеристики | Динамическая вязкость / температура размягчения |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|--|
| Отечественные | | | | | |
| ЭН-6 | {≤187} | ≥23% | ≥3 | $[Cl_{\text{total}}] \leq 2,5\%$; $[Cl] \leq 0,1\%$; [летуч.] ≤0,7 | — |
| ЭН-6 «НХ» | | ~20,0% | ≥3 | [летуч.] ≤0,5; $[Cl_{\text{total}}] \leq 0,5\%$; $[Cl] \leq 0,0,008\%$ | — |
| УП-643 | 390; n=1—3 | ≥22% | ≥3 | $[Cl_{\text{total}}] \leq 1,0\%$; $[Cl] \leq 0,005\%$; $[Cl] \leq 1500\text{ppm}$; [летуч.] ≤2,0 | 40Па·с(50°C); ≤90 Па·с (52°C) $T_{\text{max}}=40,0\text{ }^\circ\text{C}$ |
| УП-642 | {≤195} | ≥22% | ≥3 | $[Cl_{\text{total}}] \leq 1,0\%$; $[Cl] \leq 0,005\%$; [летуч.] ≤2,0 | ≤4 Па·с (52°C) |
| Зарубежные | | | | | |
| D.E.N. 425 | 171—177 | 24,3—25,1 | 2,5 | $\rho(25^\circ\text{C})=1,20\text{ г/см}^3$ | 9,0—1,3,0 Па·с (25°C) |
| D.E.N. 431 | 172—179 | 24,0—25,0 | 3,1 | $[Cl] \leq 1500\text{ppm}$; [летуч.] ≤0,5%; $\rho(25^\circ\text{C})=1,21\text{ г/см}^3$ | 1,1—1,7 Па·с (51,7°C) |
| D.E.N. 438 | 176—181 | — | 3,6 | $\rho(25^\circ\text{C})=1,22\text{ г/см}^3$ | 31—40 Па·с (51,7°C) |
| D.E.N. 438L | 176—181 | — | 3,6 | $\rho(25^\circ\text{C})=1,22\text{ г/см}^3$ | 26—31 Па·с (51,7°C) |
| D.E.N. 439 | 191—210 | — | 3,8 | $\rho(25^\circ\text{C})=1,22\text{ г/см}^3$ | 5-35 Па·с (71 °C); $T_{\text{max}}=48-58^\circ\text{C}$ |
| EPON 154 | 176—181 | — | — | $\rho=10,2\text{ lbs/gal}$ | 31—400 П (25°C) |
| EPON HPT 1050 | 176—181 | — | 3,6 | $\rho=10,2\text{ lbs/gal}$ | 310—400 П (52°C) |
| EPIKOTE 154 | 176—181 | 552—5680 ммоль/кг | — | $\eta(25^\circ\text{C}, 80\% \text{ p-p в МЭК}) = 0,235-0,305\text{ Па}\cdot\text{с}$; $\rho(20^\circ\text{C})=1,23\text{ г/см}^3$; $[Cl]=500-1500\text{ мг/кг}$ | — |

Продолжение табл. 7

| Марка | Эпоксиэкви- валентная масса M ₂ | Массовая доля эпоксидных групп, % | Средняя функциональность. | Прочие характеристики | Динамическая вязкость/ температура размягчения |
|-----------------|---|--------------------------------------|------------------------------|--|---|
| EPKOTE 154 | 176-181 | 5525-5680 ммоль/кг | — | η (25 °С, 80% р-р в МЭК) =0,235-0,305Па·с; ρ (20°С)=1,23 г/см ³ ; [C]=500—1500 мг/кг | — |
| EPR 600 | 177,5±3,5 | — | 3-4 | [C] ₁ <0,1%;[метил.]<0,5% | 1500±300 мПа·с (80 °С) 37000±3000 мПа·с (51,7 °С) T _{смяг.} =32±4 °С |
| EPR 603 | 180±10 | — | 2-3 | [C] ₁ <0,3%;[метил.]<0,3% | 1400±300 мПа·с (51,7°С) |
| LAPOX XR-35 | {164—195} | 5,12-6,1 экв/кг | 5,5 | — | 800—1100 сП (150°С) |
| LAPOX XR-48 | {172—182} | 5,5-5,8 экв/кг | 2,2 | — | 1100—1700 сП (52°С) |
| LAPOX L-238 | {175—182} | 5,49-5,71 экв/кг | 3,6 | — | 30 000—60 000 сП (52°С) |
| NPPN-631 | 168—178 | — | — | — | 1100—1700 сП (52 °С) |
| NPPN-638 | 170—190 | — | — | — | — |
| EPOTEC YDPN 661 | 169—178 | — | 2,5 | — | 18000—28000 сП (25°С) |
| EPOTEC YDPN 631 | 172—180 | — | — | — | 1100—1700 сП (52°С) |
| EPOTEC YDPN 638 | 175—182 | — | — | — | 20000—50000 сП (52°С) |
| EPOTEC YDPN 664 | 200—240 | — | 5,5 | — | T _{разм.} =60—80°С |