

Продолжение. Начало в № 3, 4, 6, 7'2003

# Эпоксидные смолы

**Эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации многоатомных фенолов (дифенилолпропан, резорцин) с соединениями, содержащими эпоксидную группу, например, эпихлоргидрин глицерина, диглицидный эфир глицерина, дихлоргидрин глицерина.**

Александр Воробьев

alex@hit.mldnet.com

**Н**аибольшее практическое и широкое применение для получения эпоксидных смол нашли дифенилолпропан (диан или бисфенол А) и эпихлоргидрин. Реакция получения эпоксидной смолы протекает по схеме, изображенной на рис. 1.

Реакция протекает в щелочной среде в присутствии раствора NaOH. Ниже приводятся примерная рецептура и технология изготовления эпоксидной смолы.

*Состав*

- Дифенилолпропан — 100 массовых частей (1,0 моль)
- Эпихлоргидрин — 93 массовых частей (2,3 моля)
- Едкий натр (10-процентный раствор) — 35 массовых частей (2,0 моля)

Дифенилолпропан представляет собой твердые кристаллы, температура плавления 154–156 °С, содержание свободного фенола не более 0,1%, влаги не более 1%.

Эпихлоргидрин — прозрачная бесцветная жидкость, температура кипения 116–118 °С, плотность 1,15–1,16, температура вспышки 40,5 °С, содержание основного вещества 98–99%.

## Технологический процесс изготовления эпоксидной смолы

В реактор из нержавеющей стали с пароводяной рубашкой и мешалкой загружают эпихлоргидрин и нагревают до 40–50 °С. При работающей мешалке постепенно вводят дифенилолпропан. После растворения дифенилолпропана и получения однородного раствора тонкой струей из мерника добавляют раствор едкого натра и при 60–70 °С проводят процесс конденсации, который продолжается 1,5–2 ч. Все это время мешалка должна работать. После этого выключают обогрев аппарата, загружают воду, продолжая перемешивание. После прекращения перемешивания образовавшейся смоле дают отстояться. Разделение слоев происходит быстрее при 40–50 °С. Отстоявшийся водный слой (сверху) отделяют, а оставшуюся смолу промывают теплой водой при 40–50 °С. Количество воды определяется по объему (обычно двух-, трехкратное). Промывка (перемешивание, отстаивание с последующим отделением водного слоя) продолжается до полного удаления поваренной соли, образовавшейся при реакции. Промывка контролируется пробой (промывных вод) на присутствие хлора и щелочи.

Сушка смолы производится в том же аппарате. Для этого смолу нагревают до 40–50 °С, подключают холодильник по прямой схеме (с вакуумом) и сушат до прекращения конденсации воды в холодильнике и вспенивания смолы. Сушку смолы производят и без вакуума — при атмосферном давлении и температуре около 120 °С. Сушка смолы продолжается до получения прозрачной пробы смолы при 20–25 °С. Готовая смола сливается в алюминиевую тару.

В зависимости от молярного соотношения исходных компонентов конечные продукты могут быть жидкими, вязкими и твердыми.

В связи с тем, что промывку жидкой (низкомолекулярной) смолы производить значительно легче, чем вязкой (высокомолекулярной), сначала получают низкомолекулярные смолы, которые затем сплавляют с необходимым по расчету количеством дифенилолпропана и при этом получают необходимые высокомолекулярные смолы.

## Свойства эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой жидкие, вязкие или твердые прозрачные термопластичные

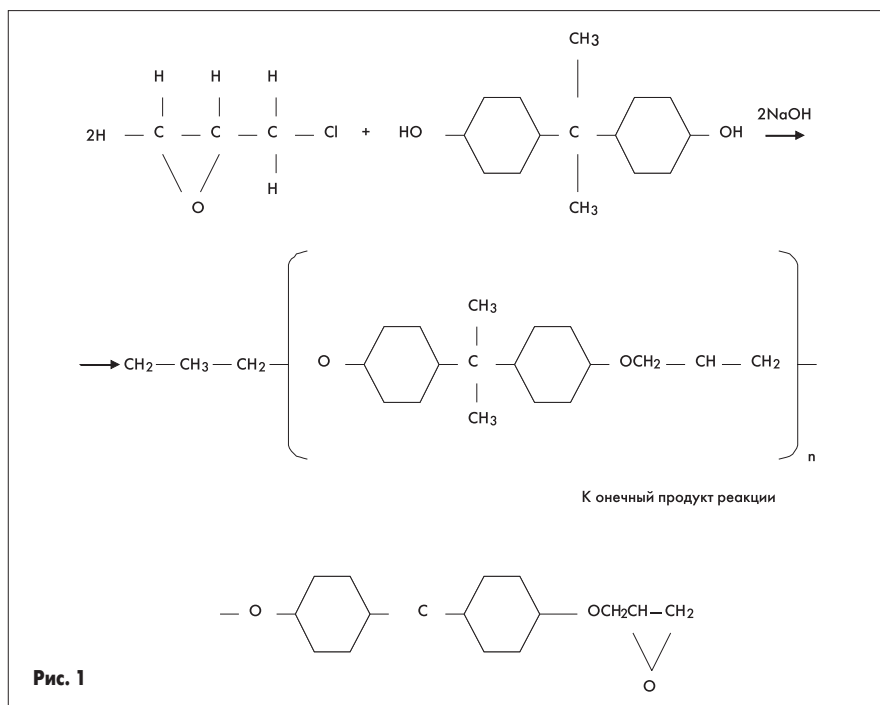
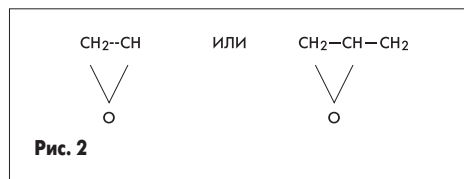


Рис. 1

продукты от светлого до темно-коричневого цвета. Они легко растворяются в ароматических растворителях, сложных эфирах, ацетоне, но не образуют пленок, так как не твердеют в тонком слое (пленка остается термопластичной).

Эпоксидные смолы по своему строению являются простыми полиэфирами, имеющими по концам эпоксигруппы, которые являются весьма реакционноспособными (рис. 2).



При действии на эпоксидные смолы соединений, содержащих подвижный атом водорода, они способны отверждаться с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых продуктов, обладающих высокими физико-техническими свойствами. Таким образом, термореактивными являются не сами эпоксидные смолы, а их смеси с отвердителями и катализаторами.

В качестве отвердителей для эпоксидных смол применяются различные вещества: диамины (гексаметилендиамин, метафенилендиамин, полиэтиленполиамин), карбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый, фталевый).

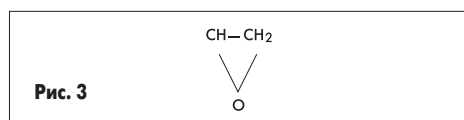
Эпоксидные смолы в смеси с вышеуказанными отвердителями образуют термореактивные композиции, обладающие ценными свойствами:

- высокой адгезией к поверхности материала, на которой они отвердевают;
- высокими диэлектрическими свойствами;
- высокой механической прочностью;
- хорошей химостойкостью и водостойкостью;
- при отвердевании не выделяют летучих продуктов и отличаются малой усадкой (2–2,5%).

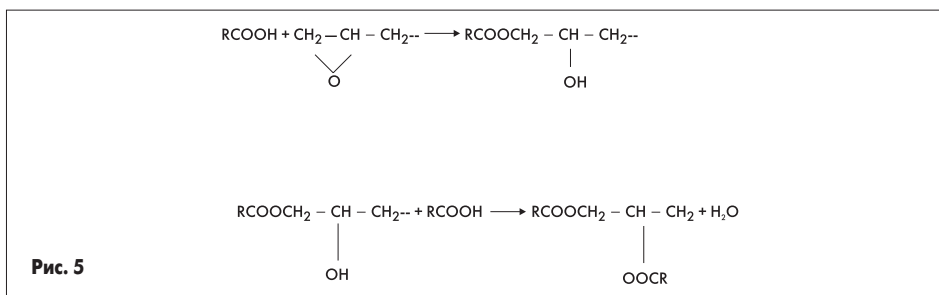
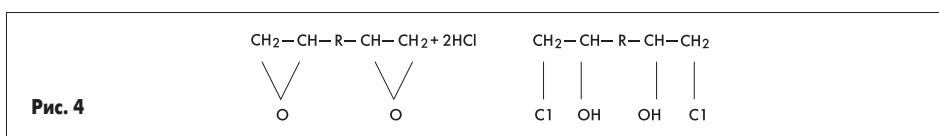
Высокие физико-технические свойства эпоксидных смол, отличающие их от многих остальных смол, определяются строением их молекулы, а главным образом — наличием эпоксигруппы.

Содержание эпоксигрупп в смоле является одной из важнейших характеристик эпоксидных смол, определяющей количество отвердителя, необходимого для отверждения смолы. Содержание эпоксидных групп в смоле может быть выражено:

1. Количеством эпоксидных групп в массовых процентах. За эпоксидную группу принимают эквивалентную массу группы, равную 43 (рис. 3).



2. Эпоксидным числом, равным числу грамм-эквивалентов эпоксидных групп в 100 г смолы.
3. Эпоксидным эквивалентом, равным массе смолы в граммах, содержащей 1 грамм-эквивалент эпоксидных групп.



Метод определения эпоксидных групп основан на взаимодействии эпоксигрупп с соляной кислотой и образованием хлоргидрина по схеме.

Кроме содержания эпоксидных групп в готовых смолах определяют:

- 1) содержание летучих при 110 °С;
- 2) содержание хлора;
- 3) температуру размягчения или каплепадения (для твердых смол типа ЭД-);
- 4) вязкость (для жидких смол типа ЭД-5 и ЭД-6);
- 5) растворимость в ацетоне.

Основные свойства неотвержденных эпоксидных смол, выпускаемых в экс-СССР, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Марка смолы	Температура размягчения «кольцо и шар», °С	Содержание эпоксигрупп, %	Средняя молекулярная масса смолы
ЭД-5	Жидкая	Не менее 18	370–450
ЭД-6	Вязкая	14–18	450–600
ЭД-П	Густая, почти твердая	11–14	600–750
ЭД-Л	40–60	8–11	750–1000
Э-40	30	13,6–15,1	600
Э-41	76–80	6,8–8,3	1000
Э-44	84–87	4,5–5,7	1600
Э-49	96–105	1,5–3,4	3000

### Отверждение эпоксидных смол

Для отверждения эпоксидных смол применяются соединения двух типов:

- **Кислые отвердители**, к которым относятся различные дикарбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофталевый ангидрид, эндикангидрид, додецилэтантарный ангидрид). Для отверждения эпоксидных смол этими отвердителями требуется повышенная температура 100–200 °С, поэтому данный вид отвердителей называется отвердителями горячего отверждения.

- **Аминные отвердители**, к которым относятся различные амины (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, метафенилендиамин). Отверждение аминами (кроме некоторых, как, например, триэтанолламин, дигидроцианид) происходит при нормальной температуре или небольшом нагреве (70–80 °С). Поэтому эта группа называется отвердителями холодного отверждения.

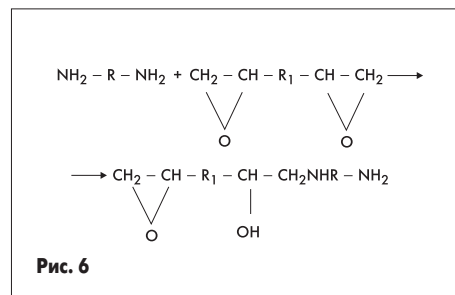
Наиболее высокие физико-технические свойства композиции получают при горячем отверждении. Свойства отвердителей приведены в таблице 2.

### Взаимодействие эпоксидных смол с различными отвердителями

1. Взаимодействие кислоты с эпоксидной группой (рис. 5).

Процесс отверждения проходит с раскрытием эпоксигруппы и образованием сначала гидроксильной группы, а затем эфирной группы, то есть происходит процесс этерификации смолы и образования трехмерного полимера.

2. Применение аминных отвердителей (рис. 6).



Амины также реагируют с раскрытием эпоксигруппы и образованием гидроксила, а затем образуют более сложные пространственные полимеры. Амины реагируют со смолой довольно активно, поэтому добавление их должно производиться незадолго перед употреблением смолы. Количество вводимых отвердителей в эпоксидную смолу определяется в зависимости от содержания эпоксигрупп или от эпоксидного числа согласно формуле

$$A = \frac{M_o}{M_3} K \text{ или } A = \frac{M_o}{43} K$$

где A — количество отвердителя на 100 г смолы;

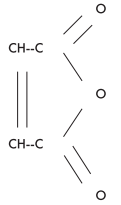
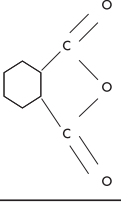
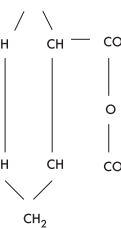
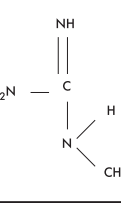
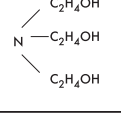
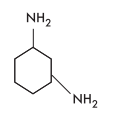
$M_o$  — молекулярная масса отвердителя;  
 $M_3$  — молекулярная масса эпоксигруппы, равная 43;  
 K — эпоксидное число данной смолы.

В случае применения аминных отвердителей в эту формулу вводится поправочный коэффициент n (количество активных атомов водорода, содержащихся в аминных группах отвердителей), и формула принимает вид:

$$A = \frac{M_o \times K}{M_3 \times n}$$

Физико-механические и диэлектрические свойства отвержденных эпоксидных смол

Таблица 2

Отвердитель	Структурная формула	Внешний вид	Молекулярная масса	Плотность	Температура плавления, °С	Область применения
Малеиновый ангидрид		Белый кристаллический порошок	98,06	—	51–53	Для изготовления пропиточных и заливочных компаундов горячего отверждения
Фталевый ангидрид		Чешуйки и порошок белого, бледно-желтого или бледно-розового цвета	148,11	—	130	Для изготовления заливочных компаундов горячего отверждения
Метилтетрагидрофталевый ангидрид		Белое кристаллическое вещество	166,09	—	64	Для изготовления пропиточных и заливочных компаундов горячего отверждения
Дициандиамид		Белый или светло-серый кристаллический порошок	84,08	—	201–204	Для изготовления эпоксидных клеев горячего отверждения
Триэтанолламин		Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого оттенка	149,19	1,1–1,2	—	Как ускоритель полимеризации компаундов горячего отверждения
Метафенилендиамин		Бесцветные или слабоокрашенные кристаллы	108,14	—	63–64	Для изготовления пропиточных, заливочных и обмазочных компаундов холодного отверждения
Гексаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Белый кристаллический порошок	116,20	—	39	Для изготовления компаундов холодного отверждения
Полиэтиленполиамин	$\text{NH}_4(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n\text{H}$	Маслянистая жидкость от светло-желтого до темно-бурого	146,0	0,97–1,05	Температура кипения 277	Для изготовления компаундов холодного отверждения

могут изменяться в широких пределах в зависимости от введения в эпоксидную композицию дополнительно еще целого ряда компонентов (пластификаторов, наполнителей, разбавителей).

**Пластификаторы и модификаторы** (дибутилфталат, тиокол, полиэфиры) повышают эластичность и ударную прочность, снижают вязкость, улучшают морозостойкость эпоксидных композиций, но одновременно с этим снижают теплостойкость, адгезионные свойства, влагостойкость, а главное, диэлектрические свойства.

**Наполнители** (кварцевый песок, маршалит, асбест) повышают твердость и теплостойкость композиции, уменьшают усадку при отверждении, увеличивают теплопроводность, уменьшают термический коэффициент расширения, а также снижают стоимость композиции.

**Разбавители и растворители** эпоксидных композиций — ненасыщенные мономерные соединения (стирол, жидкий полиэфиракрилат ТГМ-3 и алифатические эпоксидные смолы ДЭГ-1, МЭГ-1) являются сами полимеризующимися веществами и, полимеризуясь при тех же условиях, вступают во взаимодействие с основной композицией, образуя как бы твердый раствор одного полимера в другом. В большинстве случаев наличие таких разбавителей («активных разбавителей») при составлении эпоксидных композиций вызывается крайней необходимостью (например, если без них невозможно получение низковязких текучих композиций с необходимыми технологическими свойствами).

В некоторых случаях при изготовлении из эпоксидных композиций электроизоляционных лаков в композицию вводят обыч-

ные растворители (толуол, ксилол, этилцеллозольв, ацетон).

Кроме вышеупомянутых отвердителей кислотного и аминного типов, для отверждения эпоксидных смол применяются отвердители в виде различных синтетических смол. Наиболее интересными и имеющими широкое применение являются фенолоформальдегидные, полиэфирные, меламино- и мочевиноформальдегидные и полиамидные смолы.

Отверждение эпоксидных смол фенолоформальдегидными полимерами происходит за счет гидроксильной группы ОН. Отверждение происходит при 150–160 °С. Полученная композиция (эпоксидно-бакелитовая или эпоксидно-фенольная) обладает очень высокими диэлектрическими, а особенно механическими свойствами, водостойкостью и нагревостойкостью. Эти эпоксидные композиции широко применяются для производства электроизоляционных лаков, клеев.

Отверждение эпоксидных смол полиэфирами происходит благодаря наличию в молекулах полиэфира карбоксильной группы СООН. Примером может служить отверждение эпоксидной смолы кислой полиэфирной смолой, получаемой в результате конденсации глицерина и адипиновой кислоты (глицерин адипината). Отверждение происходит при 120–150 °С. Полученная композиция обладает хорошей эластичностью, механическими и электрическими свойствами.

Эпоксидно-полиэфирные композиции применяются для изготовления электроизоляционных эпоксидно-полиэфирных лаков и компаундов.

Отверждение эпоксидных смол полиамидами происходит благодаря присутствию в молекуле полиамида активных групп NH<sub>2</sub> и NH. Отверждение композиций происходит при 20–100 °С. Эти композиции обладают хорошей эластичностью, имеют высокую ударную прочность, но невысокие диэлектрические свойства. Применяются для изготовления лаков, клеев, компаундов.

Полисульфидные смолы (тиоколы) также применяются для отверждения эпоксидных смол. Полученные композиции обладают высокой эластичностью, ударной прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Применяются для изготовления эластичных заливочных компаундов.

### Лаки и компаунды на основе эпоксидных смол

На основе эпоксидных смол изготавливаются различные лаки, компаунды и эмали горячей и воздушной сушки. Широкое применение получил эпоксидно-полиэфирный пропиточный лак ПЭ-933 на основе продукта сополимеризации терефталевого и адипинового полиэфиров и эпоксидной смолы Э-40. В готовый лак вводится бутоксикрезолформальдегидная смола РБ в количестве 5%.

Свойства этого лака позволяют применять его в качестве пропиточного для обмоток машин с изоляцией класса F.

В пропиточном эпоксидном лаке на основе смолы ЭД-6 и отвердителя малеинового ангид-

рида в качестве растворителя служит толуол. Лак этот применяется для пропитки плетеных стержней турбогенераторов с целью цементирования витковой изоляции. Малеиновый ангидрид может быть заменен на метилтетрагидрофталевый ангидрид — менее летучий и токсичный материал. Время отверждения этого лака при этом несколько увеличивается. На основе этого же лака изготавливают обмазочный компаунд путем введения наполнителя — мелковолокнистого асбеста. Этот компаунд в виде изоляционной замазки применяется для выравнивания переходов при изготовлении плетеных стержней турбогенераторов и других целей.

В качестве покровных лаков разработан лак ЭП-96 на основе эпоксидной смолы Э-40 в композиции с адипиновой кислотой и крезолоформальдегидной смолой. На основе этого лака и пигментов изготавливается эмаль ЭП-91 темно-зеленого цвета.

Эмаль предназначена для покрытий различных электротехнических и радиотехнических конструкций и приборов. Она обладает хорошими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами. Пленка этой эмали после сушки устойчива к воздействию воды, масла, ароматических растворителей и тропического климата.

Основой эмали ЭП-92 является композиция из эпоксидной смолы Э-41 с меламиноформальдегидной и алкидной смолами.

В качестве клеящего лака для изготовления теплостойкого и высокопрочного стеклотекстолита (СТЭФ), а также клеящего состава при изготовлении изоляции роторных катушек турбогенераторов применяется лак, разработанный на основе эпоксидной и фенолоформальдегидной смолы (лак ИФ/ЭП-70).

На основе эпоксидной смолы разработано большое количество клеев горячего и холод-

ного отверждения с различными наполнителями (и без них).

Эпоксидные смолы в сочетании с полиэфирными и мономерными соединениями (стирол), а также эпоксидно-полиэфирные композиции в сочетании с полиэфиракрилатами находят применение в качестве пропиточных составов при изготовлении высоковольтной изоляции обмоток стержней турбогенераторов.

Эпоксидно-полиэфирные композиции с введением наполнителей широко применяются для изготовления заливочных компаундов для литой изоляции обмоток электрических машин, аппаратов, трансформаторов. На основе эпоксидно-полиэфирных композиций с введением наполнителей изготавливаются обмазочные компаунды горячего и холодного отверждения, обладающие высокой механической прочностью. ■