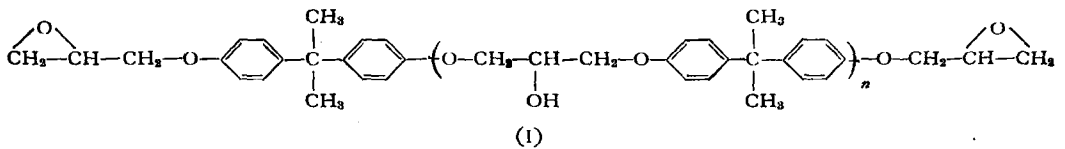


苯酚甲醛环氧树脂及間苯二酚甲醛环氧树脂的制备及其性能*

黃志鏜 邓先模

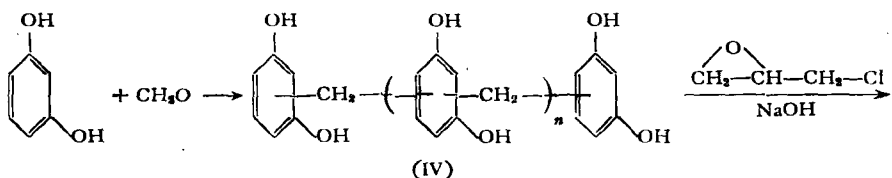
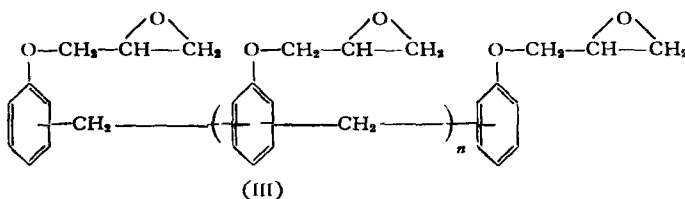
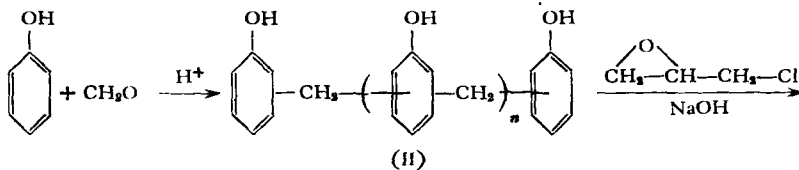
(中国科学院化学研究所)

环氧树脂具有良好的粘結性能、机械强度以及电絕緣性能等特点,因而在各方面日漸获得广泛的应用。目前进行生产的絕大部分环氧树脂是以双酚-A 与环氧氯丙烷在碱作用下制得,它具有下列结构:

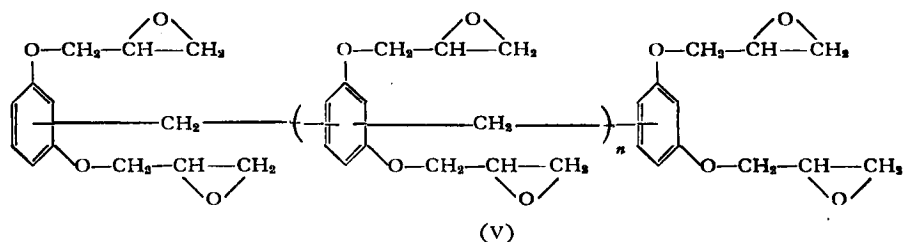


是一种双环氧化物。以一般固化剂固化后所得的塑料交联程度較小,在高温下机械强度差,因而不能在高温下使用。不少工作^[1-4]在固化剂方面进行研究,以提高它在高温下的性能。

提高树脂的官能度,使其固化后能得交联程度較大的结构,亦是提高环氧树脂高温强度的一种途径。我們按下列方式合成了苯酚甲醛环氧树脂(III)和間苯二酚甲醛环氧树脂(V),它們皆是多环氧化物:



* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会上宣讀。



樹脂 III 及 V 的製備在文獻上尚無詳細報導，而在專利中頗多述及^[5-10]。我們將酚醛樹脂溶于過量的環氧氯丙烷中，與氫氧化鈉的酒精溶液相作用而制得。關於樹脂固化後所得塑料的性能，在採用不同的固化劑時，樹脂 III 與樹脂 I 性能的比較，曾有報導^[11]。認為樹脂 III 較相應的樹脂 I 所得的塑料，皆具有較高的熱變形溫度。樹脂 V 曾報導作為常溫固化的膠粘劑^[12]。

樹脂 I, III 及 V 中所含的環氧基數是不同的，固化後應得交聯程度不同的塑料，而在性能上亦應有相應的反映。我們將樹脂 I, III 及 V 分別用順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐及間苯二胺為固化劑制得鑄塑料，以比較它們的耐溫性。塑料的耐溫性可以從熱穩定性和高溫下的力學性能來說明，我們分別採用等速升溫下失重的測定及溫度形變曲線的測定來比較它們之間熱穩定性及高溫下的力學性能。

實 驗 部 分*

苯酚甲醛環氧樹脂 (III) 的製備： 先將苯酚與甲醛以酸為催化劑制得綫型酚醛樹脂 (II)，再與環氧氯丙烷作用制得樹脂 III。

(1) 綫型酚醛樹脂 (II) 的製備：苯酚與甲醛溶液的克分子比為 6:5，加少量硫酸為催化劑。在迴流溫度下作用 3 小時，洗去酸，並以水蒸汽蒸餾除去未作用的苯酚。所得樹脂 II 的分子量為 309。

(2) 樹脂 II 的環氧化：于裝有攪拌器、溫度計、滴液漏斗及迴流冷凝器的三口燒瓶中，放置環氧氯丙烷（沸點 115—118°）230 克，將 53.5 克樹脂 II 研細溶入其中。加熱至沸騰，于攪拌下自滴液漏斗加入 24 克氫氧化鈉溶于 200 毫升酒精的溶液，約半小時加完。然後再加熱迴流攪拌 2 小時，此時瓶內的溫度為 80—90°。冷後濾去沉淀，將濾液在減壓下蒸去溶劑及多餘的環氧氯丙烷，所得樹脂 III 為棕黃色低熔點的固體。分子量為 653；環氧當量為 208。

間苯二酚甲醛環氧樹脂 (V) 的製備： 同樣亦以間苯二酚與甲醛作用先制得間苯二酚甲醛樹脂 (IV)，然後再與環氧氯丙烷作用制得樹脂 V。

(1) 間苯二酚甲醛樹脂 (IV) 的製備：由于間苯二酚與甲醛作用易于生成交聯產物，為了得到綫型的樹脂 IV，除採用間苯二酚與甲醛的克分子比為 1:0.8 外，在反應時不另加催化劑，利用甲醛水溶液原有的酸性，維持整個反應過程的 pH 值為 3—4。于裝有攪拌器、溫度計及滴液漏斗的三口燒瓶中，放置間苯二酚 110 克（1 克分子），加入所需約半量的甲醛水溶液，使間苯二酚溶解。以水浴加熱維持反應的溫度在 60—70°，然後自滴液漏

* 參加實驗工作的尚有金鏗溶及史美緣。

斗慢慢加入另半量的甲醛溶液，加入的速度以使温度不升高为准，加完后再繼續作用 15 分钟。在减压下除去水分，最后的水分可用油浴加热在减压下蒸去，但油浴温度不宜超过 130° 。如此所得的树脂能溶于酒精等溶剂，在 200° 經 40 分钟不产生凝胶，将此树脂放置二个月后，性能并无改变。証明所得树脂具有綫型结构，存放中是稳定的。分子量为 229，說明其中含有間苯二酚，在进行环氧化反应时未予除去。

(2) 树脂 IV 的环氧化：环氧化的手續如前所述。树脂 IV 31 克溶于 230 克环氧氯丙烷中，滴加 24 克氫氧化鈉溶于 200 毫升酒精的溶液。所得树脂 V 为棕色低熔点固体。分子量为 417；环氧当量为 165。

双酚-A 环氧树脂 (I)：用 Shell 公司出品的 Epikote Resin 828。經測定分子量为 363；环氧当量为 185。

鑄塑料的制备：

(1) 以順丁烯二酸酐为固化剂：环氧基数与所用固化剂酸酐的克分子数比为 1:0.6。在 80° 互溶后傾入小試管中，在 80° 及 120° 各加热二小时，然后再在 200° 加热十小时使固化完全。

(2) 以邻苯二甲酸酐为固化剂：环氧基数与所用固化剂酸酐的克分子数比为 1:0.6。用上述同样条件固化。

(3) 以間苯二胺为固化剂：环氧基数与所用固化剂活泼氫数之比为 1:1。在 $60-70^{\circ}$ 使其互溶后，在 80° 及 120° 各加热二小时，然后再在 150° 加热十小时。

温度形变曲綫的測定：用仿制 Höppler 稠度計的装置来測定压缩形变。样品为直径和高各为 5 毫米的圓柱。采用持續性加力的方式，所加的力为 15 公斤/厘米²；等速升温的速度为 2° /分。

等速升温下失重的測定：将样品粉碎为能通过 60 筛孔而不能通过 80 筛孔的細粒，置于 6×6 毫米的方形小鉛皿中，样品用量約为 50 毫克。称重采用扭力天平；加热系用直立的管式电炉，等速升温的速度为 2° /分。

結 果 与 討 論

树脂 I, III 及 V 分別以順丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐及間苯二胺为固化剂所得塑料的温度形变曲綫分別見图 1, 2 及 3。关于热固性树脂固化后所得塑料的温度形变曲綫的一般情况，可举图 1 中曲綫 1 來說明。从曲綫形状来看，它很象一般綫型高分子的曲綫，也出現玻璃化轉变，在玻璃化轉变温度以前为玻璃态，高于这个温度的区域为高弹态。温度再繼續上升，在图形上也出現了很相似于綫型高分子的粘流态，但实际上这些高分子为体型结构，鏈間存在着交联，不会有粘流态，而图形上形变突然的变大，实际已处于使鏈断裂的温度，此时已发生了高分子的热裂解，从温度形变曲綫上所得的这个温度基本上是与下面要談到的等速升温时失重曲綫上的开始裂解的温度相吻合的。

从图 1 中可看出，由树脂 I 所得的塑料在 155° 出現了玻璃化轉变，而由树脂 III 及 V 所得的塑料在分解温度（皆約为 300° ）之前皆不出現玻璃化轉变。而从图 2 中更可明显地看出，由树脂 I 所得的塑料的玻璃化轉变温度为 110° ；由树脂 III 所得的則为 165° ，且在高弹态时其形变亦要小得多；而由树脂 V 所得的塑料在分解温度（約 300° ）前不出現玻

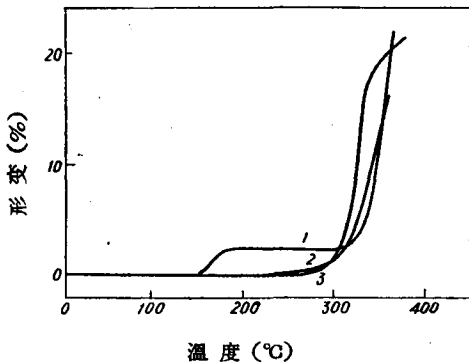


图 1 以顺丁烯二酸酐为固化剂所得塑料的温度变形曲线

1——树脂 I； 2——树脂 III；
3——树脂 V。

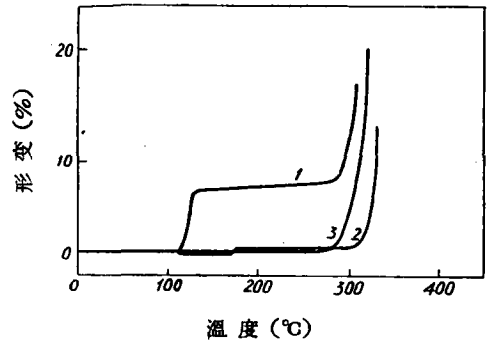


图 2 以邻苯二甲酸酐为固化剂所得塑料的温度变形曲线

1——树脂 I； 2——树脂 III；
3——树脂 V。

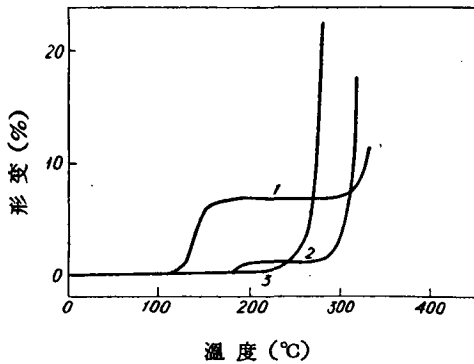


图 3 以间苯二胺为固化剂所得塑料的温度变形曲线

1——树脂 I； 2——树脂 III；
3——树脂 V。

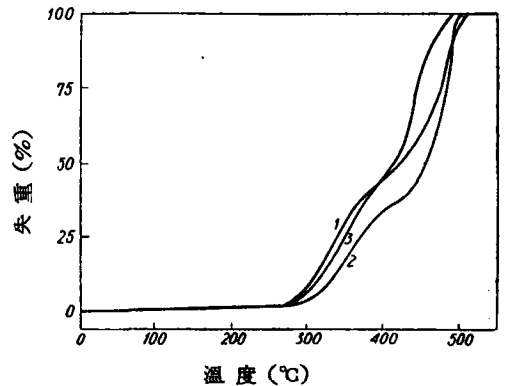


图 4 以顺丁烯二酸酐为固化剂所得塑料的失重曲线

1——树脂 I； 2——树脂 III； 3——树脂 V。

璃化转变。而从图 3 亦可得出相似的结果。从这些结果可得出下列结论：由于在树脂 I、III 及 V 中所含的环氧基数是递增的，因此以同一固化剂固化后，所得塑料的交联程度亦是递增的，由此反映在力学性能上就使得玻璃化转变温度随着交联程度增大而增高，甚至在分解温度以前不出现玻璃化转变；而在有玻璃化转变的情况下，则随着交联程度的增加，在高弹态时的形变值亦随着减少。因此采用含官能团较多的树脂，固化后可得在较高温度下使用的塑料。

树脂 I、III 及 V 分别以顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐及间苯二胺为固化剂所得塑料在等速升温下的失重曲线分别见图 4、5 及 6。从这些图中可以看出用同样固化剂固化树脂 I、III 及 V 所得塑料的开始裂解温度基本上是相同的，这是由于这些树脂固化后具有同样类型的键，因此也具有相似的热稳定性。说明热稳定性主要决定于键的类型，而并不依赖于交联程度。但从图 4、5 及 6 也可看出，由树脂 III 所得的塑料一般在高温下失重较小，若与树脂 I 相比较，它们除了具有同样的环氧基固化开环所形成的键外，在树脂 III 中尚具有酚醛树脂的结构，这种结构较为稳定，因此它在高温下的失重较小。而由树脂 V 所

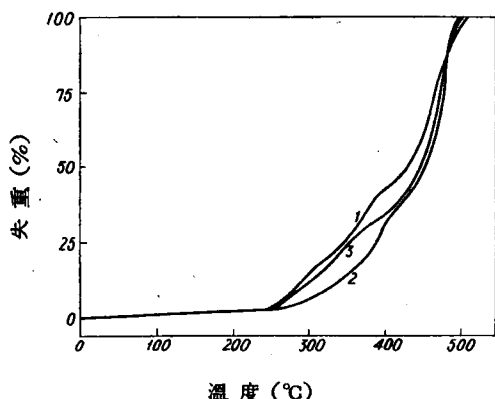


图 5 以邻苯二甲酸酐为固化剂所得
塑料的失重曲线

1—树脂 I; 2—树脂 III; 3—树脂 V。

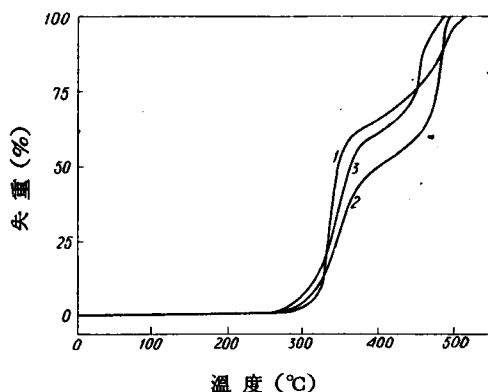


图 6 以间苯二胺为固化剂所得
塑料的失重曲线

1—树脂 I; 2—树脂 III; 3—树脂 V。

得的样品在高温下亦具有较大的失重,可能与制备树脂时未将尚未反应的间苯二胺除去有关。

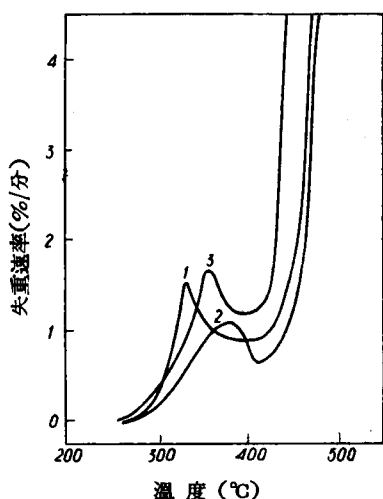


图 7 以顺丁烯二酸酐为固化剂所得塑料
的失重速率曲线

1—树脂 I; 2—树脂 III;
3—树脂 V。

若按失重速率对温度来作图,由图 4 的结果可得到图 7。从图 7 可以看出在进行等速升温测定失重的过程中,失重速率皆会出现一个峰值,由图 5 及 6 的结果亦可得相类的情况。这说明这些高分子经初期热裂解后得到具有另一种结构的产物,使它比起始的结构具有较好的热稳定性。

综合上述的结果,可以看出由于在双酚-A 环氧树脂(I)、苯酚甲醛环氧树脂(III)及间苯二酚甲醛环氧树脂(V)中所含环氧基数是递增的,固化后所得的塑料的交联程度亦随着增加,而玻璃化转变温度则随交联程度增加而增加,在高弹态时的形变则随着交联程度增加而减少。又由于它们之间键的类型基本相同,因此它们的开始分解温度很相接近,亦即热稳定性是相似的。由此可以认为含有较多环氧基数的树脂固化后可得在较高温度下使用的塑料。

摘 要

合成了苯酚甲醛环氧树脂及间苯二酚甲醛环氧树脂,它们皆是多环氧化物,较双酚-A 环氧树脂含有较多的环氧基数。将它们固化后,测定了它们的温度形变曲线及等速升温下的失重。从所得结果可以看出,在双酚-A 环氧树脂、苯酚甲醛环氧树脂及间苯二酚甲醛环氧树脂中所含环氧基数是递增的,固化后所得塑料的交联程度亦随着增加,玻璃化转变温度随交联程度增加而增加,在高弹态时的形变值则随着而减少。由于它们之间键的类型是相同的,它们的开始分解温度很相接近,亦即热稳定性是相似的。

参 考 文 献

- [1] P. Robitschek, S. J. Nelson, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1951 (1956).
 [2] R. B. Feild, C. F. Robinson, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 369 (1957).
 [3] R. O. Menard, W. W. Cooner, *SPE Journal* **16**, 277 (1960).
 [4] J. A. McGoarty, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 17 (1960).
 [5] G. F. D'Alelio, U. S. 2683130, 6,7, 1954; C. A. **48**, 11806b (1954).
 [6] T. F. Bradley, H. A. Newey, U. S. 2716099, 23, 8, 1955.
 [7] N. W. Hanson, R. M. Ringwald, *Brit.* 746824, 21, 3, 1956; C. A. **50**, 12553i (1956).
 [8] J. E. S. Whitney, B. W. Brook, *Brit.* 785930, 6, 11, 1957; C. A. **52**, 7779g (1958).
 [9] A. Napravnik, D. J. Lieb, U. S. 2829124, 1, 4, 1958; C. A. **52**, 11470c (1958).
 [10] W. E. St. Clair, *Brit.* 799629, 13, 8, 1958.
 [11] D. D. Applegath, R. F. Helmreich, G. A. Sweeney, *SPE Journal* **15**, 38, (1959).
 [12] W. E. St. Clair, R. H. Moulton, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 908 (1958).

报告 会 上 的 讨 论

提 問：間苯二酚甲醛环氧树脂与苯酚甲醛环氧树脂相比较那种較好？

黃志鏜：若从高温下的机械强度而言，以前者較好，它以我們工作中所用的三种固化剂固化后在分解温度以前皆不出現高弹态，但从实际应用而言，后者有較好的使用价值，它的价格与一般双酚-A 环氧树脂差不多，而制备亦較容易，因此在国外已有少量生产。

THE PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXYLATED NOVOLAC RESINS

HUANG CHIH-TANG AND DENG HSIEN-MU

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Two epoxyolated novolacs based on phenol-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde condensation products respectively were synthesized. Both of them contained more than two epoxy groups per molecule. After curing with various curing agents, the deformation under constant load and the weight loss at elevated temperatures of the cured resin were measured. It was proved that with an increase in the number of functionality present in the resin, the degree of cross linking was increased. As a consequence, the cured resin showed higher glass transition temperature and smaller deformation in high elastic state. Their high temperature performance was thus better than similar system based on the diglycidyl ether of bisphenol A resin.