

## Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen (Kinetik der Epoxyharzherstellung)\*

### V. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze<sup>1</sup>

Von W. FISCH

Kunststofflaboratorien, CIBA Aktiengesellschaft, Basel

#### Summary

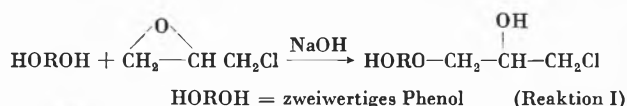
A reaction sequence is proposed for the reaction of epichlorohydrin with bivalent phenols in an alkaline medium, leading to the formation of epoxy resins. Experiments have shown that at a reaction temperature of about 100°C phenol is converted quantitatively into resin, whereas the conversion of the epichlorohydrin is incomplete. In a slower side reaction the unreacted epichlorohydrin is transformed into polyglycerol, which explains the previously unsatisfactory epichlorohydrin balance.

From critical assessment of the various reaction rates which could be considered for the proposed reaction sequence, it follows that the rate determining reactions are pure addition reactions. A kinetic expression is derived for the polyaddition, depending on the molar ratio of the employed starting materials and on the ratio of two rate constants. During the reaction four variable concentrations can be calculated. At complete conversion of the component present in a deficient amount, the expression gives the residual amounts of the other component, and the average molecular weight of the polyaddition product.

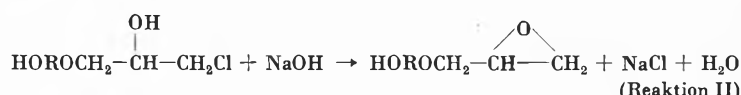
#### A. Chemismus der Herstellung der Epoxyharze

Die heute in der Technik eingesetzten Epoxyharze werden in überwiegendem Maße aus Epichlorhydrin und Diphenolen unter Zusatz von Alkalihydroxyd hergestellt. Es sind dabei folgende chemische Reaktionen zu erwarten:

Die Epoxygruppe des Epichlorhydrins reagiert unter dem katalytischen Einfluß des Alkalihydroxyds mit der phenolischen Hydroxylgruppe.



Die gebildete Chlorhydringruppe wird durch Natronlauge in eine Glycidyläthergruppe übergeführt.



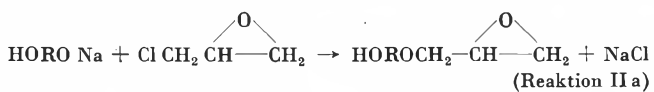
An der Kohlenstoffkette des Epichlorhydrins tritt, von einem Ende auf das andere wandernd, zweimal eine Epoxygruppe auf. Das Epichlorhydrin erweist sich somit potentiell als eine Diepoxyverbindung mit dem besonderen Verhalten, daß die beiden Epoxygruppen nie gleichzeitig, sondern stets nacheinander auftreten.

\* Teilweise vorgetragen vor der IUPAC, Stockholm 1953, Sektion für Kinetik.

<sup>1</sup> III. Mitteilung: W. FISCH und W. HOFMANN, Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen, *Makromol. Chem. XLIV-XLVI* (1961) 8-23.

IV. Mitteilung: W. FISCH und W. HOFMANN, Reaction Mechanisms, Chemical Structures and Changes in Properties During the Curing of Epoxy Resins, *Plastics Techn.* 1961 (August) 28-32.

Neben der obengenannten Reaktionsfolge ist noch eine andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, wobei aus dem Phenolat nach SCHOTTEN-BAUMANN in einem Schritt derselbe Glycidyläther anfällt, allerdings mit dem Unterschied, daß bei dieser Reaktion die Epoxygruppe am ursprünglichen Platz erhalten bleibt.



Die Epoxygruppe der so gewonnenen Glycidyläther ist nun analog Reaktion I befähigt, mit einer phenolischen Hydroxylgruppe des Diphenols zu reagieren. Es entsteht ein höhermolekulares Diphenol, welches gemäß den Reaktionen I und II bzw. II a mit Epichlorhydrin weiterreagieren kann.

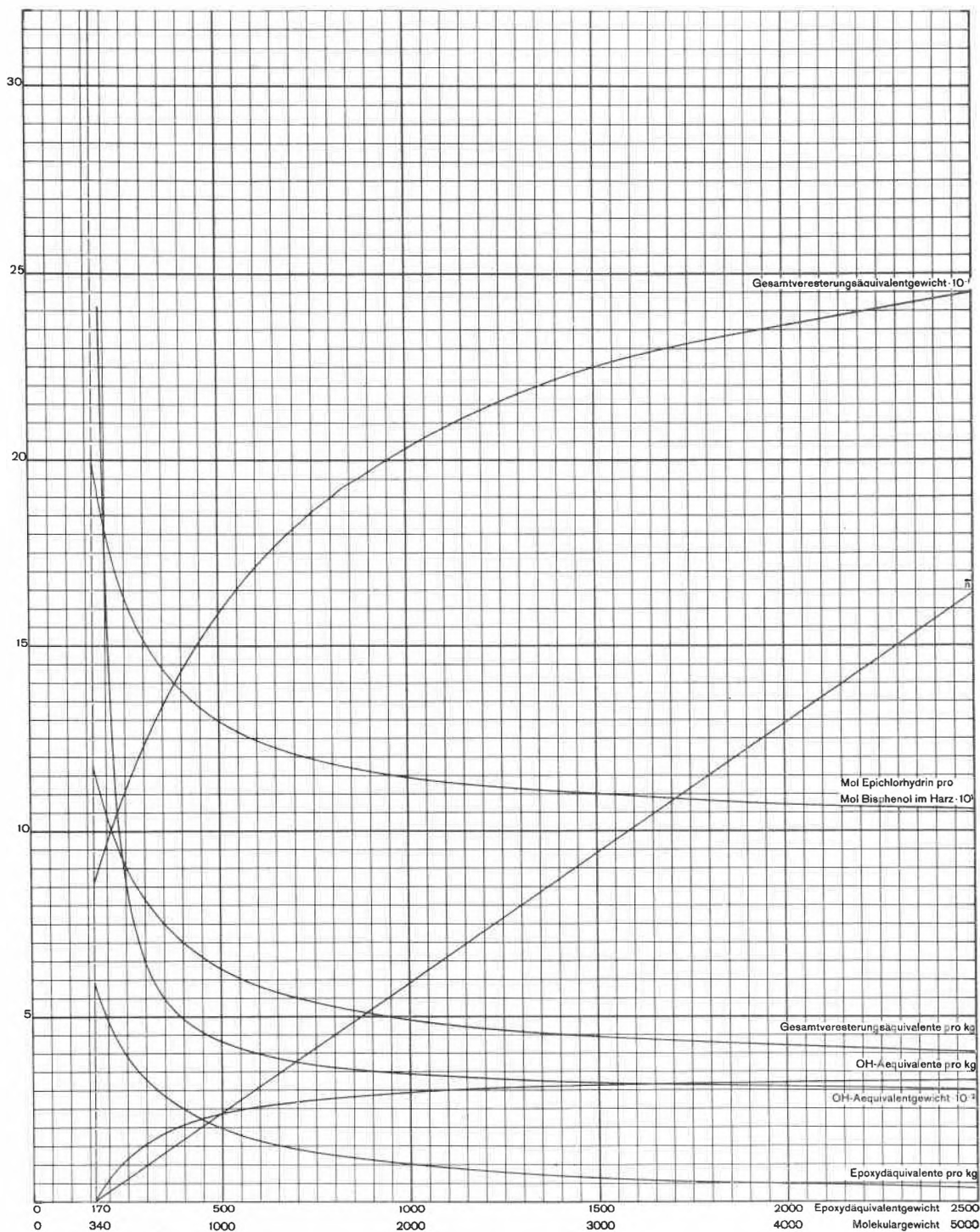
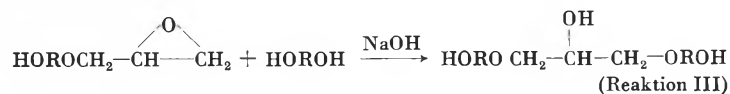


Abb. 1. Beziehungen einiger Kennzahlen der Epoxyharze auf Basis von Bisphenol A



In Tabelle 1, Kolonne A, sind die bei diesem Ansatz gefundenen Werte für Ausbeute, Epoxygrupperäquivalentgewicht, Veresterungsäquivalentgewicht<sup>4</sup> angegeben. Das Molekulargewicht und der Wert für  $\bar{n}$  werden aus dem Epoxygruppenäquivalentgewicht berechnet unter der Voraussetzung, daß das Harz ausschließlich der Formel A entspricht.

In der Kolonne B sind entsprechende Werte aufgezählt, die unter der Annahme berechnet werden, daß die Umsetzung quantitativ gemäß Bruttogleichung IV verläuft.

Auf Grund der beträchtlichen Unterschiede zwischen A und B scheinen die angenommenen Voraussetzungen nicht voll berechtigt zu sein. Der große Wert für  $\bar{n}$  läßt vermuten, daß das zur Verfügung stehende Epichlorhydrin außer dem vorgesehenen Eintritt gemäß den Reaktionsgleichungen I bis III in das Harzmolekül noch andere Reaktionswege eingeht.

Auf der Suche nach diesen Nebenprodukten wurde folgendes festgestellt: Extrahiert man den Trockenrückstand der bei der Harzherstellung anfallenden wäßrigen Phase mit Butanol, so läßt sich eine Substanz gewinnen, die im wesentlichen aus Polyglycerin mit einem Polymerisationsgrad von etwa 6 besteht.

Die gefundene Menge entspricht einem Umsatz von etwa 0,23 Mol Epichlorhydrin. Für den Aufbau des Harzes stehen somit pro Mol Bisphenol statt der vorgesehenen 1,6 nur 1,37 Mol Epichlorhydrin zur Verfügung.

Berechnet man auf dieser Basis erneut gemäß Bruttogleichung IV die verschiedenen Werte, so erhält man die Ziffern der Kolonne C. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Zahlen ist wesentlich besser und darf in Anbetracht, daß eine technisch durchgeführte Umsetzung vorliegt, zunächst als befriedigend angesehen werden.

Es ist nicht ohne weiteres verständlich, weshalb von den vielen Möglichkeiten für Nebenreaktionen (siehe S. 68) die Bildung des Polyglycerins derart ausgezeichnet sein soll, und es stellt sich die Frage, ob die Entstehung dieses Produktes mit derjenigen des Harzes parallel verläuft.

Tabelle 2: Umsetzung von 0,188 Mol (42,8 g) Bisphenol, 0,3 Mol (27,8 g) Epichlorhydrin, 0,36 Mol wäßriger NaOH 4,9-n bei Siedetemperatur (etwa 100°C)

| Reaktionszeit<br>in Minuten | Umgesetztes Epichlorhydrin in Mol, bezogen auf<br>1 Mol Bisphenol |                                  |                                       |
|-----------------------------|---|----------------------------------|---------------------------------------|
|                             | A<br>Gesamtmenge  | B<br>in Form von<br>Polyglycerin | Differenz A-B<br>im Harz<br>eingebaut |
| 1                           | 1,49  | 0,123                            | 1,37                                  |
| 2                           | 1,54  | 0,212                            | 1,33                                  |
| 3                           | 1,58  | 0,204                            | 1,38                                  |
| 4                           | 1,59  | 0,238                            | 1,38                                  |
| 5                           | 1,60  | 0,258                            | 1,35                                  |
| 10                          | 1,61  | 0,268                            | 1,34                                  |
| 15                          | 1,61  | 0,268                            | 1,34                                  |

<sup>4</sup> Analysenmethoden siehe <sup>1</sup>.

Zur Abklärung brachte man kleine Ansätze, bestehend aus 0,188 Mol Bisphenol und 0,3 Mol Epichlorhydrin, bei sofortiger Zugabe der gesamten Menge wäßriger NaOH (0,36 Mol, d.h. etwa 20% Überschuß) während verschiedener Zeiten zur Umsetzung.

Um trotz der starken exothermen Reaktion vergleichbare Temperaturverhältnisse garantieren zu können, arbeitete man unter Rückflußkühlung, wobei die Temperatur sich durch den Siedepunkt des azeotropen Gemisches Wasser/Epichlorhydrin automatisch regelt. Als Maß für die umgesetzte Menge Epichlorhydrin (siehe Tabelle 2, Kolonne A) darf man die Menge der entstandenen Chlorionen verwenden. Das gefundene Polyglycerin ist, in die entsprechenden Mengen Epichlorhydrin umgerechnet, in Kolonne B der Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Differenz der Kolonnen A und B, d.h. die vermutlich in das Harzmolekül eingetretene Menge Epichlorhydrin, ist erstaunlicherweise praktisch über alle Reaktionszeiten konstant. Die Entstehung des Harzes vollzieht sich somit in weniger als einer Minute, demgegenüber hinkt die Polyglycerinbildung nach. Die Phenolgruppen sind praktisch vollständig umgesetzt, bevor die ganze Epichlorhydrinmenge aufgebraucht ist. Diese Beobachtung läßt sich auch bei der Umsetzung in wasserfreiem Medium unter Verwendung von festen Alkalien feststellen, wobei ein Teil des Epichlorhydrins in unveränderter Form zurückgewonnen werden kann.

Vorliegender Effekt ist insofern nicht überraschend, als es sich um eine Umsetzung von zwei bifunktionellen Verbindungen handelt, die in nicht äquivalenten Mengen eingesetzt werden. Derartige Reaktionen führen bekanntlich zu Endprodukten mit einer Molverteilung, in der sich die überschüssige Ausgangskomponente in beträchtlichen Mengen unverändert vorfindet. Das hier zur Diskussion stehende Umsetzungsprodukt kann allerdings mit den bisher bekannten Verteilungsfunktionen nicht erfaßt werden.

### C. Ableitung einer Kinetik

Für die Ableitung einer Kinetik auf Grund der Reaktionen I, II und III werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

- a) Ausgangsmengen:
- |                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Epichlorhydrin in Mol           | $e_0$ |
| Bisphenol in Phenoläquivalenten | $p_0$ |
- b) Variable Konzentrationen:
- |                          |     |
|--------------------------|-----|
| Epichlorhydrin           | $e$ |
| Phenoläquivalente        | $p$ |
| Glycerinätheräquivalente | $g$ |
| Glycidylätheräquivalente | $a$ |

Während bei den bisherigen Betrachtungen alle Angaben auf 1 Mol eingesetztes Bisphenol zurückgeführt wurden, müssen hier aus mathematischen Rücksichten alle Werte auf 1 Mol eingesetztes Epichlorhydrin bezogen werden. – Es gilt somit:

- $e_0 = 1$ .  
 $p_0 =$  Eingesetzte Phenoläquivalente pro Mol eingesetztes Epichlorhydrin.  
 $\frac{2}{p_0} =$  Mol eingesetztes Epichlorhydrin pro Mol eingesetztes Bisphenol.  
 $p_0 < 2$ . Diese Bedingung ist notwendig, um ein Endprodukt mit Epoxygruppen zu erhalten.

Quantitative Messungen ergeben, daß bei Anwesenheit von genügenden Mengen Alkalihydroxyd die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion II wesentlich größer ist als diejenige der Reaktion I. Es sind deshalb einzig die Reaktionen I und III als geschwindigkeitsbestimmend zu berücksichtigen.

$$k_{II} \gg k_I.$$

Die Kinetik reduziert sich damit auf die Kombination von zwei Additionsreaktionen, d. h. auf eine reine Polyadditionsreaktion.

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von der Molekülgröße unabhängig sind, lassen sich folgende Gleichungen aufstellen.

$$1) \quad \frac{de}{dt} = -k_I e \cdot p. \quad (\text{Reaktion I})$$

$$2) \quad \frac{dg}{dt} = k_{III} a \cdot p. \quad (\text{Reaktion III})$$

$$3) \quad \frac{de}{dg} = -\frac{k_{III}}{k_I} \cdot \frac{e}{a} \quad \frac{k_{III}}{k_I} = k.$$

$$4) \quad \frac{dg}{de} = -k \frac{a}{e}.$$

Für diese Differentialgleichung gelten über den ganzen Verlauf folgende Summenbeziehungen:

$$5) \quad e + g + a = e_0 = 1.$$

$$6) \quad p + 2g + a = p_0.$$

Aus 4) und 5) ergibt sich:

$$7) \quad 1 - e - g + \frac{e}{k} \cdot \frac{dg}{de} = 0.$$

Allgemeine Lösung von 7):

$$8) \quad g = 1 + \frac{ke}{1-k} + C e^k.$$

Randbedingungen für Beginn der Reaktion:

$$e = 1, g = 0$$

Daraus ergibt sich

$$C = -\frac{1}{1-k}$$

und somit

$$9) \quad g = 1 + \frac{ke - e^k}{1-k}.$$

Für das Ende der Reaktion, wenn alle Phenolgruppen umgesetzt sind, gilt:

$$10) \quad p = 0.$$

Für diesen Fall ergibt sich unter Berücksichtigung von 5) und 6):

$$11) \quad p_0 = 2 - e + \frac{ke - e^k}{1-k}.$$

Für den Sonderfall  $k_I = k_{III}$ , d. h.  $k = 1$ , läßt sich in analoger Weise folgende Beziehung ableiten:

$$12) \quad p_0 = 2(1 - e) + e \ln e.$$

Aus  $e$  bzw.  $1 - e$  läßt sich das Epoxyäquivalentgewicht  $E$  bzw. das Molekulargewicht  $2E$  berechnen.

$$13) \quad E = \frac{56(1 - e) + 114p_0}{2(1 - e) - p_0}.$$

Die gewonnenen Formeln geben für das eingangs ausführlich behandelte Beispiel (siehe Tabellen 1 und 2), d. h. für das Verhältnis der Ausgangsstoffe Phenoläquivalente zu Epichlorhydrin,  $p_0 = 1,25$ , folgende Resultate: Für  $k = 1$  errechnet sich ein Epoxyäquivalentgewicht von 569, was mit dem gemessenen Wert von 427 schlecht übereinstimmt. Um der letztgenannten Ziffer näherzukommen, variiert man  $k$ . Bei einem Wert von  $k = 0,6$  wird das berechnete Epoxyäquivalentgewicht 439. Die Übereinstimmung darf als befriedigend betrachtet werden.

Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob diese Gesetzmäßigkeit über einen größeren Bereich Gültigkeit besitzt. Zu diesem Zwecke werden in Tabelle 3 Resultate aus der Literatur (praktisch kommt nur Patentliteratur in Frage) sowie eigene Beobachtungen aus Labor- und Betriebsansätzen zusammengestellt.

Die Verfahrensbedingungen sind sehr verschieden, einerseits wird in wasserfreiem und andererseits in wäßrigem Medium bei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet. Die Molverhältnisse variieren von 0,33 bis 1,60.

In den folgenden Kolonnen der Tabelle 3 sind die für  $k = 0,6$  und  $k = 1$  berechneten Mengen nicht umgesetztes Epichlorhydrin angegeben. Weiter folgen die Epoxyäquivalentgewichte, und zwar zunächst der gemessene und dann der nach Formel 13 für  $k = 0,6$  und für  $k = 1$  berechnete Wert. Der Vergleich der drei letzteren ist noch besser aus der graphischen Darstellung Abb. 2 ersichtlich.

Die ausgezogenen Kurven stellen die berechneten Epoxyäquivalentgewichte für  $k = 0,6$  und  $k = 1$  in Abhängigkeit von  $p_0$  dar. Die Kreuze geben die in Tabelle 3 angeführten gemessenen Werte wieder.

Vorhandene Abweichungen können zum Teil auch auf Unterschiede der Reaktionstemperatur zurückgeführt werden. Versuche haben eindeutig erwiesen, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $\frac{k_{III}}{k_I}$  temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt.

Trotz der bunten Vielgestaltigkeit betreffend Verfahrensbedingungen und der auf Wissenschaftlichkeit wenig Anspruch erhebenden technischen Quellen zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn für  $k$  ein Wert von etwa 0,6 eingesetzt wird.

Es ist beabsichtigt, durch exaktere Versuchsbedingungen die hier festgestellten Zusammenhänge weiter auszubauen.

Tabelle 3: Gemessene und berechnete Epoxyäquivalentgewichte  $E$ , nicht umgesetzte Menge Epichlorhydrin  $e$  bei verschiedenen Molverhältnissen und verschiedenen Herstellungsbedingungen

| Herstellungsweise           | Molverhältnis der Ausgangsstoffe $p_0$ ( $e_0 = 1$ ) | $e$ berechnet            |                          | Epoxyäquivalentgewicht $E$ gemessen | berechnet nach Formel 13 |           |
|-----------------------------|--|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------|
|                             |  | nach Formel 11 $k = 0,6$ | nach Formel 12 $k = 1,0$ |                                     | $k = 0,6$                | $k = 1,0$ |
| Technische Produktion *     | 0,33   | 0,701                    | 0,717                    | 200                                 | 206                      | 224       |
| Patentbeispiel <sup>1</sup> | 0,77   | 0,392                    | 0,433                    | 249                                 | 274                      | 329       |
| Laborversuch *              | 1,00   | 0,268                    | 0,318                    | 314                                 | 336                      | 419       |
| Patentbeispiel <sup>2</sup> |  |                          |                          | 315                                 |                          |           |
| Patentbeispiel <sup>1</sup> |  |                          |                          | 325                                 |                          |           |
| Patentbeispiel <sup>3</sup> |  |                          |                          | 340                                 |                          |           |
| Siehe Tabelle I             |  |                          |                          | 427                                 |                          |           |
| Laborversuche:              | 1,25   | 0,158                    | 0,212                    | 455                                 | 439                      | 569       |
| a) mit 10prozentiger NaOH   |  |                          |                          | 426                                 |                          |           |
| b) mit 20prozentiger NaOH   |  |                          |                          | 426                                 |                          |           |
| c) mit 30prozentiger NaOH   |  |                          |                          | 426                                 |                          |           |
| Laborversuch *              | 1,39   | 0,109                    | 0,161                    | 56                                  | 537                      | 702       |
| Patentbeispiel <sup>2</sup> | 1,43   | 0,098                    | 0,146                    | 591                                 | 570                      | 751       |
| Technische Produktion       | 1,48   | 0,083                    | 0,129                    | 690                                 | 620                      | 824       |
| Patentbeispiel <sup>2</sup> | 1,50   | 0,077                    | 0,122                    | 730                                 | 643                      | 856       |
| Patentbeispiel <sup>2</sup> | 1,60   | 0,052                    | 0,090                    | 862                                 | 790                      | 1070      |
| Technische Produktion       |  |                          |                          | 870                                 |                          |           |

\* Reaktion in nichtwäßrigem System.

<sup>1</sup> DBP 831 726, Shell, Beispiele 1 und 2.

<sup>2</sup> AP 2 575 558, Shell, Tabelle.

<sup>3</sup> AP 2 582 985, Devoe & Reynolds, Beispiel 2.

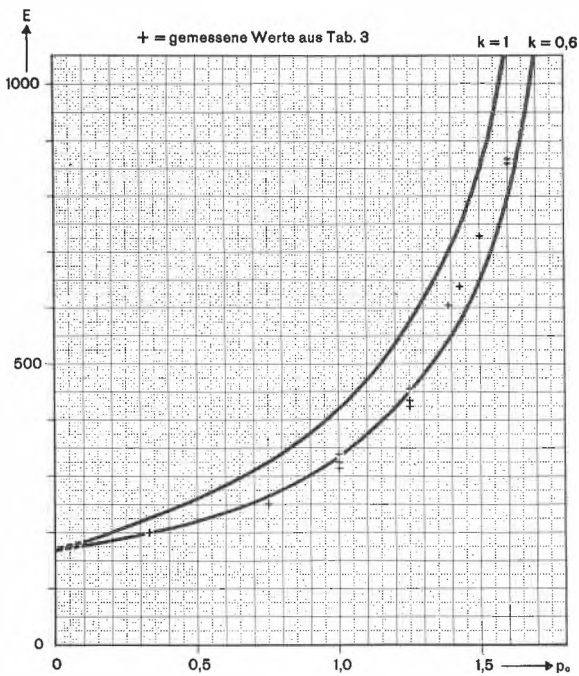


Abb. 2. Epoxyäquivalentgewicht  $E$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis  $p_0$

Die gefundene Übereinstimmung bildet für die eingangs aufgestellte Arbeitshypothese, daß die Epoxyharze gemäß Reaktionsfolge I–III entstehen, eine wertvolle Stütze. Sie stellt aber noch keinen sauberen Beweis dar. So kann z. B. die Frage, ob und in welchem Umfange die Reaktion IIa nach SCHOTTEN-BAUMANN in Betracht gezogen werden muß, mit vorliegendem Material nicht eindeutig beantwortet werden.

Eine saubere Abklärung ließe sich unter Zuhilfenahme des Verhaltens der Epoxygruppe, bei der Reaktionsfolge

I–II zu wandern, erzielen. Durch Verwendung eines Epichlorhydrins, das entweder optisch aktiv ist oder ein markiertes endständiges Kohlenatom besitzt, könnte der Standort der Epoxygruppe festgestellt werden. Praktisch entstehen Schwierigkeiten, weil das Epichlorhydrin in Gegenwart von Spuren von Chlorhydrin durch reversible Umsetzungen die Kennzeichnungen verliert.

**Zusammenfassung**

Für die zu Epoxyharzen führende Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen in alkalischem Medium wird eine Reaktionsfolge vorgeschlagen. Experimentelle Untersuchungen ergeben, daß die Harzbildung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C weniger als eine Minute benötigt, wobei das Phenol im Gegensatz zum Epichlorhydrin vollständig umgesetzt ist. Das verbleibende Epichlorhydrin geht in einer langsameren Reaktion in Polyglycerin über. Die vorerst unbefriedigende Epichlorhydrinbilanz ist damit geklärt.

Eine kritische Beurteilung der für die vorgeschlagene Reaktionsfolge in Betracht kommenden einzelnen Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen reine Additionsreaktionen darstellen. Für die sich hieraus ergebende Polyadditionsreaktion wird eine Kinetik abgeleitet, die in Abhängigkeit des Molverhältnisses der eingesetzten Ausgangskomponenten, unter Berücksichtigung des Verhältnisses von zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Verlaufe der Umsetzung vier variable Gruppierungen erfassen läßt, und die für den Zustand des vollständigen Umsatzes der im Unterschuß befindlichen Komponente die Menge der anderen Komponente sowie das durchschnittliche Molekulargewicht des Polyadditionsproduktes wiedergibt.