

# Forschung, Wissenschaft

## Epoxiverbindungen - ihre Synthese und Verwendung\*/\*\*

H. Batzer

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

### Abstract

The epoxies are of the wide class of compounds which undergo addition reactions; a series of such compounds susceptible to such types of reaction is listed in the tables attached.

The paper is divided up in 4 main-parts: Preparation of epoxy compounds by different methods, reactions of the epoxy group, influence of structure on properties and ecotoxicological aspects. The paper deals with the key principles of work carried out during the last 25 years under the direction of the author.

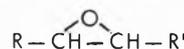
In unserem Sortiment hatten wir zu der Zeit bei Ciba AG neben den von *P. Castan* gefundenen Glycidylverbindungen des Bisphenols A noch die Methylolverbindungen von Harnstoff, Melamin und Phenolen. Wir gingen nun davon aus, dass Verbindungstypen, die der Polyadditionsreaktion zugänglich sind, unserer Vorstellung der Partizipation am Kunststoffgeschäft am nächsten kommen. Tabelle 1 fasst einige Verbindungstypen zusammen, die, wenn sie mehr als einmal im Molekül vorkommen, zu Polyreaktionen befähigt sind. In dieser Tabelle sind als Beispiele die einfachen Reaktionen aufgeführt; zusätzlich müssten noch all' die Verbindungstypen wiedergegeben werden, die in der Lage sind, durch Ringbildung, z.B. Triazinring, Polymere zu bilden.

Unter Epoxiverbindungen, die im nachstehenden besprochen werden sollen, verstehen wir Substanzen, die mindestens einmal die charakteristische Oxiran-gruppierung enthalten, wobei ich über Oxetane und andere grössere Heteroringe enthaltende Epoxide nicht berichten möchte.

### Definition der Epoxiverbindungen

Wenn wir das Formelbild betrachten, so unterscheiden sich Epoxiverbindungen von den meisten anderen wichtigen additionsfähigen Verbindungen (vgl. Tabelle 1) speziell dadurch, dass R und R' verschieden sein können. Infolgedessen wird eine Vielfältigkeit von

### Definition der Epoxidverbindungen



R = beliebiger Rest  
häufig  $\text{CH}_2\text{X}$ —(wenn  $\text{R}' = \text{H}$  Glycidylverbindungen)

R' = H oder beliebiger Rest

R u. R' = Ringschluss = cycloaliphatische Epoxide

Folgereaktionen, die zur Bildung der Werkstücke führt, ermöglicht, welche der Phantasie praktisch keine Grenzen setzt. Ich möchte nun gemäss folgendem Schema unser Thema behandeln:

- A) Synthesewege von Epoxiverbindungen
  - a) Methoden zur Einführung von Epoxigruppen
  - b) Synthese bzw. Verfügbarkeit der Ausgangsprodukte (Rohstoffe)
- B) Reaktionen der Epoxiverbindungen (Härtungsmöglichkeiten der Harze)
  - a) mit Säuren und Anhydriden
  - b) Aminen
  - c) Polymerisation
- C) Einfluss der Struktur der umgesetzten Epoxide
- D) Biologische und toxikologische Aspekte

### A. Synthesewege von Epoxiverbindungen

Die Abb. 1 gibt zusammenfassend und schematisierend die Reaktionen wieder, die zu Epoxigruppen enthaltenden Verbindungen führen. Die unter dem Reaktionsweg I und II aufgeführten Reaktionsarten benötigen chemisch verschiedene Roh- und Zwischenprodukte, auf die ich nicht im Detail eingehen werde.

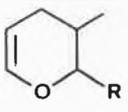
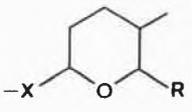
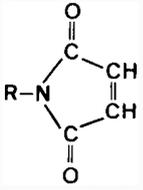
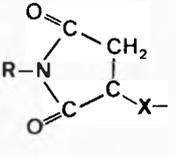
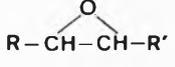
In der obersten Gruppe ist die Direktoxidation mit Sauerstoff aufgeführt; die bei Aethylen mit Silberkatalysatoren so erfolgreiche Methode ist bei Olefinen mit höheren Molekulargewichten auch bei grosser Variation der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen

\* Der hier wiedergegebene Kolloquiumsvortrag vom 30.11.82 vor der Chemischen Gesellschaft Freiburg hatte den Zweck, mehr in Form einer pragmatischen Erzählung den Studierenden eine Vorstellung zu vermitteln, wie wir in den letzten 25 Jahren das Problem der Epoxiverbindungen angegangen sind, als eine wissenschaftliche Zusammenfassung über das ganze Gebiet zu geben. Auf Literatur-Zitate wurde deshalb verzichtet.

\*\* Herrn Prof. Dr. Friedhelm Korte zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1: Beispiele additionsfähiger Verbindungen

Verbindungstyp und Name	Reaktion mit H-aktiver Verbindung zu z. B.	Beispiele
$R-C(=O)-C(=O)-H$ Ketene	$R-CH_2-C(=O)-X$	keine technische Bedeutung Ester, Amiden
$-N=C=O$ Isocyanate	$-NH-C(=O)-R$ Urethanen $-NH-C(=O)-NH-$ Harnstoffen	Isocyanatharze, die mit Polyolen oder Endgruppen von Polyestern reagieren
$-R-C(=O)-O-CH_2-$ Lactone	$-R-C(=O)-O-CH_2-$ Polyestern	Caprolacton, Milchsäurelacton bzw. -lactid, Diketene
	$R-CH(OH)-R-C(=O)-NH-R'$ Hydroxyamiden	
	$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-R''$ Acetoacetamid	
$-R'-C(=O)-NH-$ Lactam	$R'-C(=O)-NH-R$ Polyamiden	6-Nylon Perlon
$-X-CH=CH_2$ $X = C(=O)-O-$ Acrylate $X = -O-$ Vinyläther $X = R-SO_2-$ Vinylsulfone	$-X-C(=O)-C(=O)-Y-R'$ Ester-äther-Äther-iminen	Lacke auf Basis von Acrylaten
 lineare } Diene cyclische }	$R-CH=CH-R'$ Doppelbindung Diels-Alder Photoreaktion	Bisdiene aus Cyclopentadien Cynsorbinsäure-derivate Cyclobutanbildung

Verbindungstyp und Name	Reaktion mit H-aktiver Verbindung zu z. B.	Beispiele
 Dihydropyran-derivate	 Dimeres Acrolein	
 Maleinimide	 Bernsteinsäureimiden	z. B. Kerimid, hochtemperaturbeständiges Harz, Reaktionsprodukt mit Amin
 Epoxide	$R-CH(OH)-CH(R')-X-R''$ Hydroxyaminen $X = -NH-$ $X = -C(=O)-O-$ Hydroxyestern $X = -O-$ Äther, z. B. Polyätherglykole	Epoxidharze, gehärtet mit Säuren, Aminen, Anhydriden

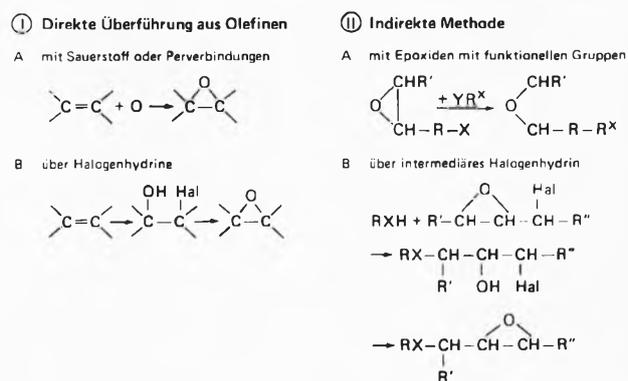


Abb. 1: Synthesewege von Epoxiden

nicht anwendbar. Neben andersgearteten Oxidationsprodukten beobachteten wir im günstigsten Fall eine Ueberführung von ca. 20% der Doppelbindungen in Epoxigruppen. Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Epoxialkohol beschrieben, das in einer katalytischen Umlagerung von durch Autoxidation erhaltenen Hydroperoxiden besteht. Die Reaktion scheint jedoch ebenfalls auf kleine Moleküle und monofunktionelle Verbindungen beschränkt zu sein. Die Epoxidation über Perverbindungen, insbesondere

Tabelle 2:

Persäure	Eigenschaften	Verwendung
Perameisensäure	instabil, in höherer Konz. gefährlich	«in situ»-Epoxidat. von Fettsäureestern
Peressigsäure	in Lösung verhältnismässig stabil	für die meisten cycloaliphat. Epoxidharze für hochepoxidierte Weichmacher; auch aus Acetaldehyd und Sauerstoff leicht erhältlich
Perbernsteinsäure	in reiner Form stabil	«in situ»-Verf. zur schonenden Epoxidation
Trifluorperessigsäure	stabil	sehr reaktiv, für reaktionsträge Olefine
Perbenzoesäure	stabil	Laboratoriums-Epoxidation
Monoperphthalsäure	stabil, leicht herstellbar	für Epoxidation empfindlicher Substanzen geeignet (Pharmaca)
p-Nitroperbenzoesäure		z.B. bei Synthese von Steroiden
Peroxybenzimidssäure	nicht isolierbar, sehr reaktiv	«in situ»-Epoxidation
Perwolframsäure		in geringer Menge b. 30-100°C, z.B. Glycidol-Synthese

über organische Persäure, gewinnt immer grössere Bedeutung - insbesondere, weil dadurch Epoxidharze und Epoxigruppen-haltige Zwischenprodukte gewonnen werden können, die z.T. absolut halogenfrei sind. Zur technischen Synthese werden insbesondere niedere Fettsäureperoxide, vor allem Peressigsäure, verwendet; über häufig gebrauchte Persäuren orientiert Tabelle 2.

Die Epoxidation selbst ist in ihrer Geschwindigkeit stark abhängig von den Strukturen des Olefins und der Persäure, dem Reaktionsmedium und der Temperatur. Katalysatoren spielen bei der Epoxidation keine oder höchstens eine geringe Rolle.

Gruppierungen, die elektronenanziehend sind, wie Carboxyl, Carbalkoxy, Carbonyl, Aether-Sauerstoff usw., vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation enorm, wenn sie sich in Nachbarschaft der Doppelbindung befinden; z.B. verläuft die Epoxidation von Allyläthern, wie 2,2-Bis-(p-allyloxyphenyl)-propan zum entsprechenden Glycidyläther unbefriedigend. Umgekehrt wirken elektronenabgebende Gruppen beschleunigend. Durch Peroxide leicht polymerisierbare Substanzen, wie Vinylacetat, Acrylsäurederivate usw., lassen sich mit Persäuren überhaupt nicht epoxidieren. Diese Tatsachen gestatten gewisse Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus, der in der Verhaltensweise eher einer Diels-Alder-Reaktion als einer radikalischen Reaktion entspricht. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Epoxida-

tionsgeschwindigkeit gibt ebenfalls Hinweise zur Reaktionsdeutung. Polare und chlorierte Lösungsmittel beschleunigen die Epoxidation. Ein Beispiel soll diese Befunde demonstrieren:

Während die genannten Beispiele den Einfluss der Verschiedenheit der Struktur der Olefine demonstrieren, kann an ungesättigten Fettsäureestern der Einfluss der Persäuren gezeigt werden. Der Epoxidgehalt der Endprodukte und die Reaktionsgeschwindigkeiten variieren, ob mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure einerseits, oder mit Peressigsäure andererseits epoxidiert wird. Peressigsäure ergibt höhere Epoxidgehalte; die Reaktion verläuft schonender. Diese Tendenz ist bei Monoperphthalsäure oder Peradipinsäure bzw. Perbernsteinsäure (entstanden aus Bernsteinsäureanhydrid und  $H_2O_2$ ) noch stärker ausgeprägt. Diese Reaktion wird bei der Epoxidation der verschiedenen Doppelbindungen der Steroide beschrieben, wobei Folgereaktionen der Epoxidgruppen, Umlagerungen zu Ketonen, für den Synthetiker im Vordergrund stehen. Eine schonende Epoxidation besteht in der Reaktion von Olefinen mit  $H_2O_2$  in der Gegenwart von Nitrilen, z.B. auch Acrylnitril, wobei Acrylamid als Nebenprodukt entsteht. Folgende Tatsachen bestimmen die im einzelnen anzuwendenden technischen Epoxidationsverfahren:

#### Faktoren bei technischen Epoxidationsverfahren mit Perverbindungen

- 1) Epoxidation mit Perverbindungen verläuft exotherm
  - 2) Epoxidation ist katalytisch leicht beeinflussbar (Fremdstoffen)
  - 3) hohe Konzentrationen von Perverbindungen müssen vermieden werden (Gefährlichkeit)
  - 4) die entstandenen Epoxide sind empfindlich (Kontrolle des Reaktionsverlaufes)
  - 5) bei destillierbaren Produkten Zwischenisolation
- Die Epoxidation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Perwolframsäure in wässriger Lösung ist bei ungesättigten Alkoholen durchgeführt worden, z.B. bei Tetrahydrobenzylalkohol, Cyclopentenol, Allylalkohol usw.; man arbeitet mit katalytischen Mengen Wolframsäure und setzt Wasserstoffperoxid zu.

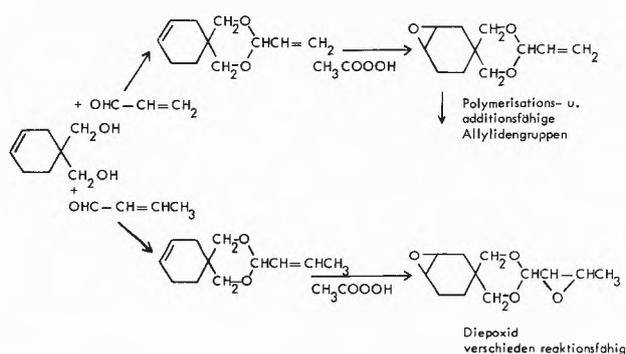


Abb. 2: Epoxidation olefinischer Cycloolefine

Dieses Verfahren dient zur Herstellung von Glycidol, das in neuester Zeit von der Degussa angeboten wird, und eventuell auch für Propylenoxid und Folgeprodukte.

Die Epoxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid kann nur bei Olefinen durchgeführt werden, die in Konjugation zur Doppelbindung eine Carbonyl-, Nitrilgruppe usw. besitzen. Die Voraussetzungen sind also genau umgekehrt zu denen bei der Epoxidation mit organischen Persäuren.

Zur Erläuterung der Epoxidation von Olefinen über Halogenhydrine mittels unterhalogeniger Säuren (XOH) soll der Reaktionsmechanismus kurz besprochen werden.

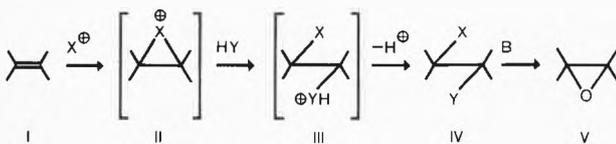


Abb. 3: Reaktionsmechanismus bei der Epoxidation von Olefinen über Halogenhydrine

Der komplizierte Reaktionsablauf beginnt mit einer Addition des positiven Halogenions  $X^{\oplus}$  an die Doppelbindung; das intermediär entstehende Halogenoniumion II reagiert mit einem nucleophilen Teilchen HY unter Waldenscher Umkehrung am angegriffenen Zentrum III und Abspaltung eines Protons zum trans-Chlorhydrin bzw. dessen Derivat IV. Aus diesem Halogenhydrin erhält man durch Dehydrohalogenierung meist mit Basen oder mit anderen Halogenwasserstoffakzeptoren wie Epoxigruppen selbst, z.B. des Epichlorhydrins, bei nochmaliger Waldenscher Umkehrung das Epoxid. Als nucleophile Teilchen kommen in Betracht:

1.  $H_2O$ : gibt Halogenhydrin,
2. Halogen-Ion: gibt Dihalogenid,
3. Carbonsäure: gibt Halogenhydrinester,
4. Alkohole: geben 2-Halogenäther.

Dieser Mechanismus erklärt die wesentliche Schwierigkeit der Bereitung von Epoxiden über die Zwischenstufe der Halogenhydrine. Neben den Halogenhydrinen bilden sich beträchtliche Mengen anderer Produkte, z.B. Dichlorid, die zudem meistens nicht abgetrennt werden können.

Die auf diese Weise entstandenen Halogenhydrine, ihre Ester, gelegentlich noch die Dihalogenide, können mit Basen in Epoxide überführt werden, nicht aber die 2-Halogenäther. Auch diese Reaktion verläuft nicht immer einheitlich. In Gegenwart gewisser Kationen, z.B. Magnesiumionen (oft in CaO enthalten), bilden Chlorhydrine keine Epoxide, sondern Carbonylverbindungen. Gegen Alkali empfindliche Epoxide reagieren mit den Hydroxylgruppen der vorhandenen Chlorhydrine oder polymerisieren.

Der erläuterte Mechanismus der Epoxidbildung über die Halogenhydrine hat die interessante stereochemi-

sche Konsequenz: Infolge der zweifachen Waldenschen Umkehrung befindet sich die Epoxigruppe, falls von einem sterisch gehinderten oder asymmetrischen Olefin ausgegangen wird, auf der sterisch gehinderten Seite. Die Persäureoxidation dagegen führt den Sauerstoff auf der sterisch ungehinderten Seite ein. Dies wirkt sich insbesondere bei Derivaten des Dicyclopentadiens aus. Das in der Abb. 4 wiedergegebene Beispiel soll einige der interessanten sterischen Verhältnisse demonstrieren.

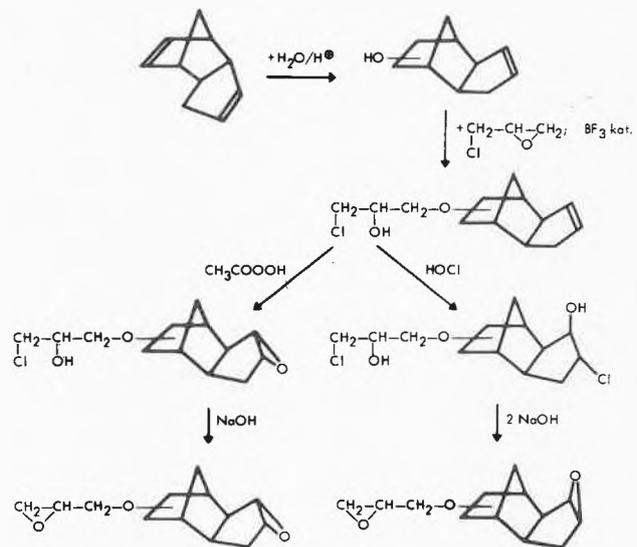


Abb. 4: Sterische Isomere bei verschiedenen Epoxidationsmethoden

Die sauer katalysierte Addition von Wasser an Dicyclopentadien bewirkt nach Wagner-Meerwein eine Umlagerung des Tricyclogerüsts in die Exoform (1. Zeile der Abb. 4). Der daraus mit Epichlorhydrin erhältliche Chlorhydrinäther kann mit Peressigsäure und anschließender Dehydrohalogenierung in die Diepoxidverbindung der linken Spalte übergeführt werden; mit unterchloriger Säure und Dehydrohalogenierung der Bischlorhydrinverbindung entsteht das isomere Diepoxid der rechten Spalte. Da die Anlagerung des aktiven Sauerstoffs aus der Peressigsäure auch sterisch analog einer Diels-Alder-Reaktion verläuft, muss die Epoxigruppe auf der räumlich freien Seite liegen. Beim Diepoxid aus dem Dichlorhydrin liegt aufgrund des Anlagerungsmechanismus der unterchlorigen Säure sowie des beschriebenen Abspaltungsmechanismus von Chlorwasserstoff die Epoxigruppe auf der sterisch gehinderten Seite des Ringsystems. Dieser Tatbestand erhält Bedeutung bei der Weiterreaktion, z.B. der Härtung mit Säureanhydriden der Diepoxide; wird unter gleichen Bedingungen (24 Stunden/140°C) Hexahydrophthalsäureanhydrid umgesetzt, hat der Formkörper aus dem Bischlorhydrinharz eine Formbeständigkeit nach Martens DIN 53458 von 140°C, der aus dem mit Peressigsäure er-

haltenen Harz einen solchen von 74°C, um nur eine physikalische Eigenschaft zu erwähnen. Dies lässt auch auf verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isomeren schliessen. Dass die Reaktivität (definiert als:  $\text{Reaktivität} = \frac{1000}{t}$  t = Zeit in Stunden bis zu 80%igem Epoxiumsatz) verschiedener Isomere um Grössenordnungen differiert, zeigen die Werte der Abbildung 5, die auch noch andere Modellsubstanzen enthält, auf die später zurückgekommen wird.

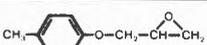
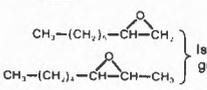
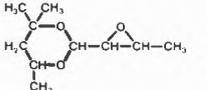
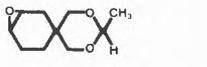
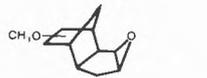
Epoxyverbindung	Reaktivität	Aether/Ester-Verhältnis
1.) 	11.8	0.28
2.)  Isomeren-gemisch	10.0	0.03
3.) 	2.2	0.28
4.) 	111	0.30
5.) 	2.6	0.00
6.) 	62.5	0.18

Abb. 5: Unkatalysierte äquimolare Umsetzung verschiedenartiger Epoxidverbindungen mit destillierter Stearinsäure bei 125°C, verfolgt bis zu einem Epoxi-Umsatz von 80%

Die technisch bedeutungsvollste Methode zur Halogenhydroxylierung ist die Reaktion elementaren Halogens (meist Chlor) mit Olefinen in Gegenwart von Wasser. Zur Vermeidung der beschriebenen Nebenreaktionen, nämlich der Bildung von Dichlorid und der Addition der schon gebildeten Chlorhydrine zu Halogenäthern, müssen wasserunlösliche Olefine möglichst homogen verteilt werden. Man kann entweder emulgieren oder Lösungsmittel wie Aceton verwenden. Die Ausbeute ist direkt vom Verdünnungsgrad abhängig, der andererseits durch die Isolierung des Endproduktes aus so grosser Verdünnung einen erheblichen Teil der Kosten im technischen Prozess verursacht. Die notwendige Isolierung bedingt weiterhin, dass diese Methode mit elementarem Chlor hauptsächlich zur Herstellung von niedermolekularen Monoepoxiden, wie Epichlorhydrin, Propylenoxid, Styroloxid, verwendet wird, hier jedoch grosstechnische Bedeutung erlangt hat.

Hiermit sind die wichtigsten Methoden zur direkten Synthese von Epoxiden aus Olefinen besprochen. Die in Abb. 4 unter 1A und B beschriebenen Wege zur Synthese von Epoxiden dienten ursprünglich meist zur Herstellung von Zwischenprodukten wie insbe-

sondere Epichlorhydrin, die dann auf dem Weg II insbesondere II B zu Polyepoxiden übergeführt wurden. Neuerdings werden aber Polyepoxide direkt nach diesen Verfahren hergestellt, so die epoxidierten Weichmacher aus ungesättigten Fettsäureestern, die Oxirone aus niedermolekularen Polymerisaten oder Copolymerisaten des Butadiens und insbesondere die cycloaliphatischen Epoxide, die steigende technische Bedeutung erhalten. Unter cycloaliphatischen Epoxiden sollen hier der Einfachheit halber im wesentlichen nur Verbindungen verstanden werden, die einmal oder mehrmals die Cyclohexen- oder Cyclopentenoxidgruppe im Molekül enthalten.

Die Möglichkeiten zur Synthese der als Ausgangsprodukt verwendeten Olefine bzw. Polyolefine sollen im einzelnen nicht behandelt werden. Da insbesondere Cyclohexen- und Cyclopentengruppierungen vorteilhaft sind, spielt die Diels-Alder-Reaktion hier technisch eine grosse Rolle. Ueber diese Möglichkeiten habe ich in dieser Zeitschrift vor 20 Jahren berichtet. Die indirekte Methode, die in der Umsetzung einer niedermolekularen Verbindung besteht, die eine Epoxigruppe enthält, soll am Beispiel der Darstellung konventioneller Epoxidharze auf Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A demonstriert werden (vgl. Abb. 6).

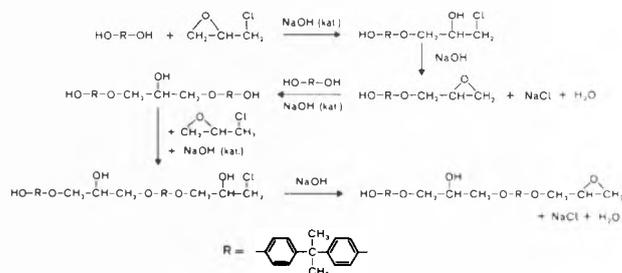


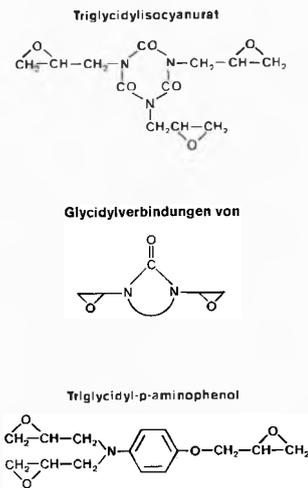
Abb. 6: Schema zur Darstellung konventioneller Epoxidharze auf Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A

Das besondere Verhalten des Epichlorhydrins, nach erfolgter Addition in der entstandenen Chlorhydrin-gruppe potentiell eine neue Epoxigruppe zu besitzen (analoge Möglichkeiten ergeben sich bei Verwendung von Methansulfonsäureglycidylester), führte dazu, den Reaktionsverlauf kinetisch zu erfassen und dadurch die Reaktion zu steuern. Die in Abb. 6 dargestellte Reaktionsfolge, bei welcher die in der 1. und 3. Zeile angeführten Additionsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, führt in bekannter Weise zu Kettenmolekülen, wobei sowohl deren Länge als auch die Art der Endgruppen (phenolische Hydroxyl- oder Glycidyläthergruppen) einzig vom Molverhältnis der beiden difunktionellen Reaktionspartner abhängen. Werden beide Komponenten in äquivalenten Mengen eingesetzt, dann entstehen hochmolekulare thermoplastische Harze mit praktisch linearer Struktur, die neuerdings aufgrund der mit den Polycarbonaten oder Polysulfonen vergleichbaren Eigenschaften Interesse finden. Es sind lineare Makromoleküle, die

längs der Kette durch die Hydroxylgruppen noch reaktive Gruppierungen besitzen; Makromoleküle, die innerhalb der Kette periodisch reaktive Gruppen besitzen, sind schwierig herzustellen.

Die Umsetzung mit Epichlorhydrin zu den entsprechenden Glycidylverbindungen, die in Abb. 6 am klassischen Beispiel beschrieben wird, ist in den Reaktionsbedingungen von den Ausgangsstoffen mit dem umsetzungsfähigen H-Atom abhängig. So werden z.B. Alkohole meist zunächst in Gegenwart von Lewis-Säuren addiert und in einer zweiten Stufe das Chlorhydrin zum Epoxid dehydrohalogeniert. Dabei werden aber, da diese Addition keine Gleichgewichtsreaktion darstellt, nur niedermolekulare Glycidylverbindungen erhalten. Zur Umsetzung mit Epichlorhydrin sind alle Verbindungen geeignet, die aktiven Wasserstoff enthalten und somit bei der Reaktion mit Epichlorhydrin neue Chlorhydrine zu bilden in der Lage sind. Damit ergibt sich, dass alle Polyphenole, Polycarbonsäuren und Polyalkohole etc. zu entsprechenden Glycidylverbindungen umgesetzt werden können. Im nachstehenden soll jedoch an wenigen Beispielen beschrieben werden, dass auch aus cyclischen Harnstoffen und Triazinen Epoxiverbindungen hergestellt werden können (vgl. Abb. 7). Es ist so möglich, auch wasserlösliche Epoxiharze herzustellen, wie z.B. die Diglycidylverbindung des Dimethylhydantoins und Triepoxide wie das Triglycidylisocyanurat mit besonderer Wärmestabilität.

Abb. 7:



**B. Reaktionen der Epoxigruppen**

Epoxide reagieren mit aktiven Wasserstoffatomen der «Härter» bzw. polymerisieren, wobei die beiden Typen - die praktisch nicht polarisierte Epoxigruppen der Cycloaliphaten und die Glycidylgruppen - als Resonanzhybride der Abbildung 8 aufgefasst werden können. Daraus ergibt sich, dass beim ersten Fall, den Cycloaliphaten, beide Carboniumionen zur Reaktion zur Verfügung stehen, während im Gegensatz dazu speziell bei aromatischen Glycidyläthern infolge der

Polarisation bevorzugt das Carboniumion mit der positiven Ladung am 3 Kohlenstoffatom des Glycidylrestes zur Weiterreaktion befähigt ist.

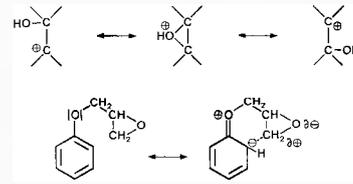


Abb. 8: Resonanzhybrid der beiden Arten von Epoxigruppen

Die Reaktionen mit Anhydriden erfolgen demnach für beide Typen der Epoxigruppen schematisch gemäss Abb. 9, wobei für Reaktionen mit Säuren die Zeilen 2, 3, und 4 analog gültig sind. Die Umsetzung mit Aminen, die bei den Bedingungen der Praxis nur bei Glycidylverbindungen durchgeführt wird, verlaufen gemäss dem Schema der Abb. 10.

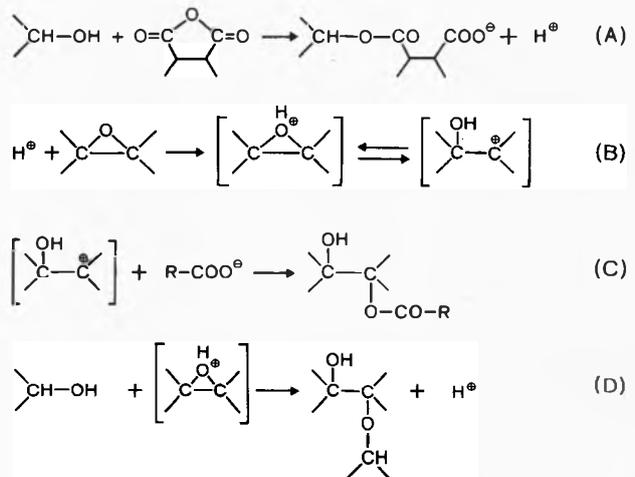


Abb. 9: Schema des Härtingsmechanismus bei Verwendung von Säureanhydriden

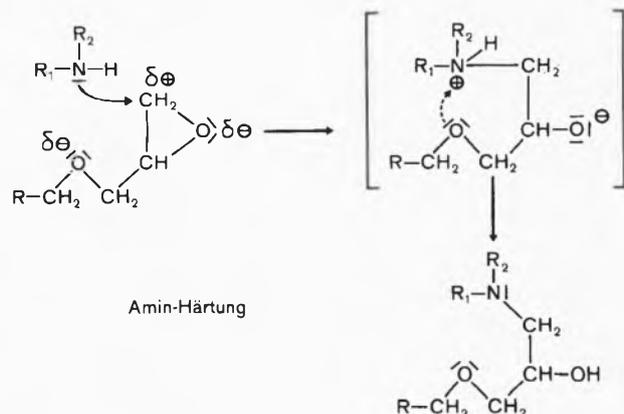


Abb. 10: Schema für die Aminhärtung

Nach den jeweiligen Reaktionen ergeben sich Umsetzungsprodukte mit den in der Abb. 11 wiedergegeb-

nen Strukturen, wobei Pfeile die jeweiligen Reste bedeuten. Bei multifunktionalen Ausgangsstoffen wie den technischen Epoxidharzen, demonstriert die Abbildung die Struktur der Vernetzungsstellen - Fragmente, die das Netzwerk in Maschendichte und Struktur bedingen. Die als Fragment II gezeigte Struktur gilt für beide Typen, jedoch sind bei Cycloaliphaten als Reaktionspartner beide Estergruppen mit sekundären Alkoholen und bei Glycidylgruppen eine Estergruppe mit primären, die andere mit sekundären Alkoholgruppen. Eine Umsetzung mit Dicarbonsäuren ergibt Strukturen, die I entsprechen, nur steht anstelle von >N-R<sub>1</sub> die Gruppierung

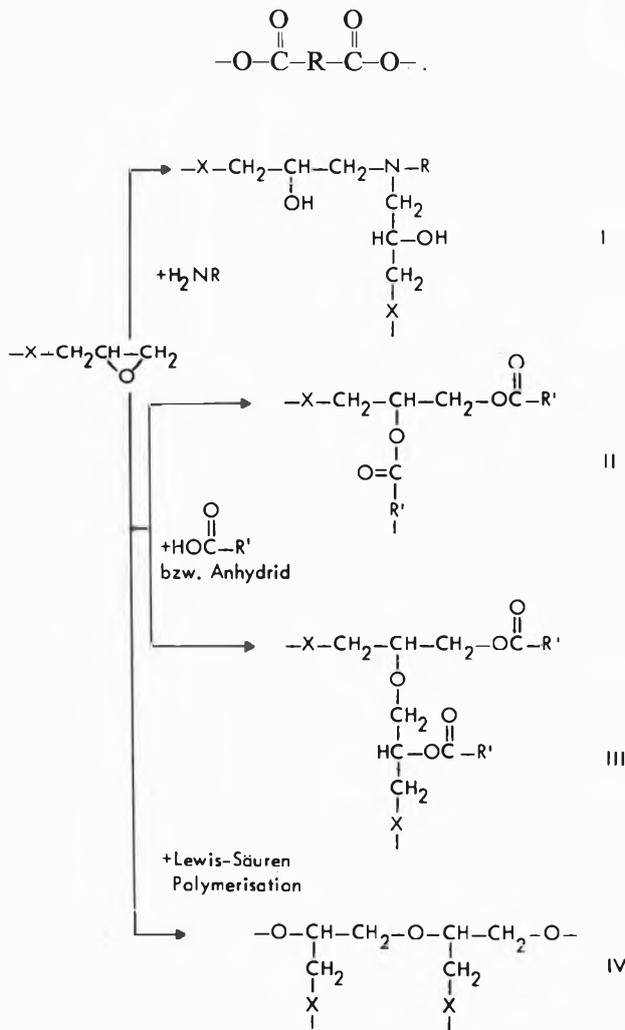


Abb. 11: Vernetzungsstellen-Fragmente, gebildet bei der Reaktion von Glycidylverbindungen mit Aminen, Anhydriden oder Lewis-säuren

**C. Einfluss der Struktur**

Die bei der Umsetzung der Polyepoxidverbindungen mit Aminen, Anhydriden etc. sich ergebenden Strukturen der Vernetzungsstellen geben die ersten Hinwei-

se auf den Einfluss von Strukturen allgemein auf die Eigenschaften der gehärteten Produkte.

Die Reaktionen werden in der Praxis meist zwischen bifunktionalen Epoxiden und bi- oder multifunktionalen Aminen, Säuren bzw. Anhydriden durchgeführt und führen zu vernetzten dreidimensionalen Makromolekülen; dabei ergeben sich je nach der Komponentenwahl verschiedene Maschenweiten. Das idealisierte Netzwerkschema bei Aminhärtung eines klassischen Bisphenol A-Glycidyläthers mit 1,4-Diaminobutan zeigt Abb. 11; es besitzt theoretisch 154 Glieder in einem Ring.

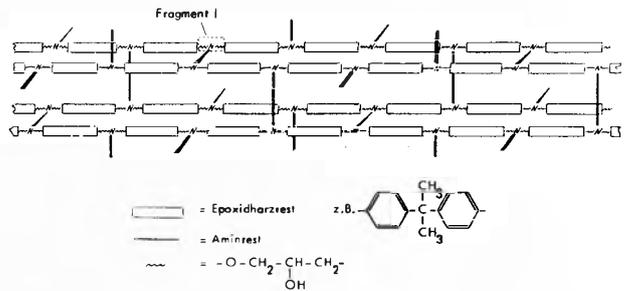


Abb. 12: Idealisiertes Netzwerkschema bei Aminhärtung einer Diglycidylverbindung. Zusammensetzung: 1 NH Äquivalent auf 1 Epoxiäquivalent

Abb. 13 gibt analoge Vorstellungen über das nämliche mit Bernsteinsäureanhydrid gehärtete System, das theoretisch 104 Ringglieder ergibt.

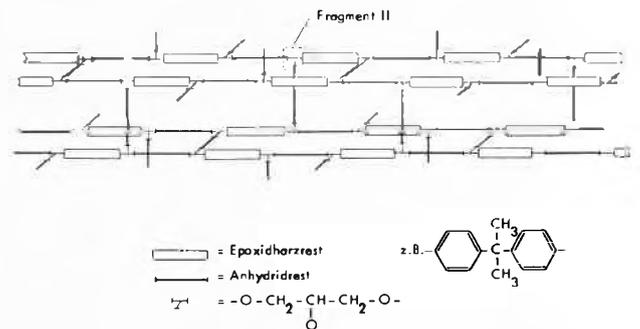


Abb. 13: Idealisiertes Netzwerkschema bei Anhydridhärtung einer Diglycidylverbindung. Zusammensetzung: 1 Mol Anhydrid auf 1 Epoxiäquivalent

Wenn man die Vernetzungsdichte als das in erster Linie für die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Körpers verantwortliche Moment ansehen würde, so müsste das Produkt mit der höheren Vernetzungsdichte, also der geringeren Anzahl Ringglieder, steifer sein und höhere Wärmefestigkeit bzw. Glasumwandlungstemperatur besitzen. Physikalische Vergleichswerte zu diesem Phänomen gibt Abb. 14 wieder. Aus den Werten ist ersichtlich, dass diese verallgemeinernde Voraussage nicht zutreffend ist.

Höhere Schubmodulwerte im gummielastischen Zustand, die für Anhydrid-gehärtete Systeme gefunden

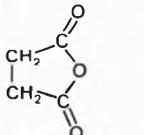
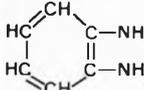
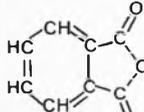
Härter	$T_{\Delta \max}$ (°C) = $T_g$	Biegeversuch		Schlagbiege- festigkeit (cmkp/cm <sup>2</sup> )
		Festigkeit (kp/mm <sup>2</sup> )	Durchbiegung (mm)	
$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	110	13	15	72
$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$	108	12	14	51
	96	11	10	32
	161	15	10	21
	147	12	5	12

Abb. 14: Physikalische Eigenschaften von Araldit F, vernetzt mit Aminen und Anhydriden vergleichbarer Struktur

werden, weisen auf den erwarteten Einfluss höherer Vernetzungsdichte hin. Die Morphologie, ausgedrückt durch Struktur der Vernetzungsstellen und Segmente, Vernetzungsdichte und besonders die Symmetrie, bedingen demnach das thermomechanische Verhalten, aber auch die Festigkeitswerte bei Raumtemperatur und andere physikalische Eigenschaften. Die Angaben über die Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  der Abb. 15 A-C sollen an vergleichbaren Verbindungen den signifikanten Einfluss der Struktur demonstrieren.

Die Betrachtungen über die Härtungsmöglichkeiten und den Einfluss der Struktur von Epoxiverbindungen über die Eigenschaften wollen wir mit einem Überblick über die technischen Verwendungsmöglichkeiten dieser Systeme beschliessen. Die Modifizierbarkeit im Aggregatzustand, der Reaktionsfähigkeit und der gewünschten Eigenschaften ermöglicht den Einsatz in einer grossen Anzahl von Applikationen, die nachfolgend zusammengefasst sind.

#### Applikationsmöglichkeiten von Epoxisystemen

##### a) Drucklose Verarbeitung

diskontinuierlich: Giessen, Verschäumen, Schleudern.

teilweise diskontinuierlich: Laminieren, a) Papierlamine und b) Glasfaserlamine (Prepregs)

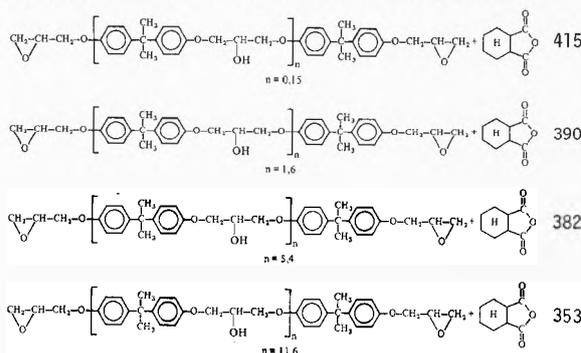
kontinuierlich möglich: Beschichten, Oberflächenschutz, Elektrophorese, Pulverlackierung (Wirbeln, Flammgespritzten, elektrostatisch), Tauchen, Träufeln, Filament Winding und andere Methoden zur Herstellung von Composites.

##### b) Verfahren unter Verwendung von Druck

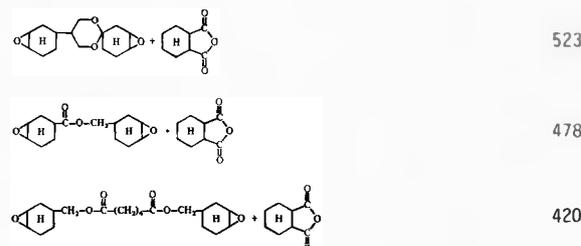
diskontinuierlich: Kleben, Pressen

#### Harz-Härter-System $T_g$ (K)

##### A Bisphenol A-Glycid mit verschiedenen Kettengliedern n



##### B verschiedene Brückenglieder zwischen Cyclohexanoxidgruppen



##### C Einfluss von heterocyclischen Brückengliedern

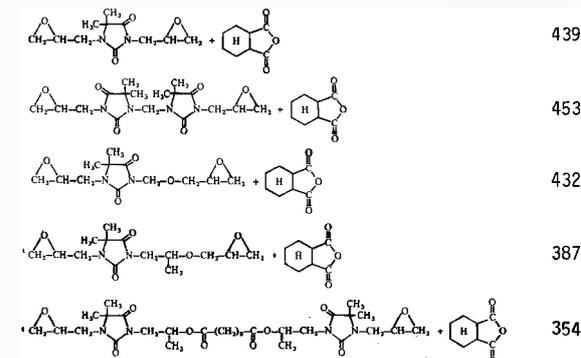


Abb. 15: Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  von vergleichbaren Epoxi-Härter-Systemen; Härter Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Epoxiverbindungen variierend

semikontinuierlich: Spritzpressen

automatisierbar: Spritzguss

Die Eigenschaften der Fertigprodukte sollen nicht besprochen werden, da sie auch in Firmenschriften vielfältig beschrieben sind und je nach System, wie gesagt, stark variieren.

Eine Eigenschaft, nämlich die ökotoxikologische, die für alle Produkte zunehmende Bedeutung erhält, soll noch kurz besprochen werden.

#### D. Biologische und toxikologische Aspekte

Eine ökotoxikologische Beurteilung von Substanzen sollte generell immer zwei Faktoren mitbeinhalten:

1. In welcher Menge wird die Substanz hergestellt

Tabelle 3: Gewerbetoxikologische Daten der Epoxidharze

Produkteklassen	akute Toxizität	Haut- bzw. Schleimhautreizwirkung	Sensibilisierung	Mutagenität	Kanzerogenität gem. z.Zt. vorliegenden Testergebnissen
Bisphenol A-Epoxidharze	äusserst gering	praktisch keine Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: z.T. positiv in vivo-Tests: negativ	Hautkrebsexperimente mit niedermolekularen Bisphenol A-EP-Harzen an Mäusen: negativ
Bisphenol F- & Novolak-Epoxidharze	äusserst gering	praktisch keine Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: z.T. positiv in vivo-Tests: negativ	Hautkrebsexperiment mit Bisphenol F-Epoxidharz an Mäusen: negativ
Cycloaliphatische Epoxidharze (Cycloolefinoxide)	gering	geringe bis starke Reizwirkung	z.T. positiv	in vitro Tests: z.T. positiv (CY 175 negativ im Ames-Test)	Hautkrebsexperiment an Mäusen: Einzelne Vertreter sind kanzerogen (z.B. CY 175)
Aliphatische & cycloaliphatische Glycidyläther bzw. Glycidylester	gering bis mässig	mässige bis starke Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: positiv in vivo-Tests: negativ z.T. positiv	Hautkrebsexperimente an Mäusen: z.T. kanzerogen (Neopentylglykoldiglycidyläther, Pentaerythritglycidyläther) z.T. nicht kanzerogen (1,4-Butandioldiglycidyläther)
N-Glycidyl-Epoxidharze	gering bis mässig	mässige bis starke Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: positiv in vivo-Tests: z.T. positiv, z.T. negativ	Hautkrebsexperimente an Mäusen: Einzelne Vertreter kanzerogen (CY 350, ein niedermolekulares wasserlösliches Hydantoin-Epoxidharz)

bzw. kommt sie in die Umwelt. Im allgemeinen ist nur die relative Konzentration in dieser Beziehung von Bedeutung.

2. Chronische und akute Toxikologie sowie gewerbehygienische Aspekte, die Herstellung und Anwendung einer Verbindung betreffen.

Zum ersten Punkt ist generell festzuhalten, dass Epoxisysteme (Epoxiverbindungen + Härter der verschiedensten Art, ohne Zusätze, Füllstoffe etc.) heute zu ca. 0.5 Mio. Tonn auf dem Markt sind (zum Vergleich: wichtige Thermoplaste wie Polystyrol, PVC, Polyolefine 10 Mio. Tonn). Es bestehen gezielte Einsätze mit z.T. hohen Konzentrationen wie z.B. in der Bauindustrie, so dass den Massnahmen der Gewerbehygiene grosse Bedeutung zukommt.

Bei der chronischen und akuten Toxikologie ist zu beachten, dass alle additionsfähigen Verbindungen zu Alkylierungsreaktionen mehr oder weniger befähigt sind und als solche mit lebenden Substanzen, insbesondere mit den H-aktiven Gruppen der Polypeptide, reagieren können. Die Epoxigruppierung kommt

auch in vielen Metabolismen ungesättigter und polycyclischer Verbindungen (beispielsweise Benzo[ $\alpha$ ]pyrene) vor. Auf diese Gruppierung werden viele Befunde zurückgeführt. Oekotoxikologische Befunde sind bekanntlich sehr weitgehend von der Detailstruktur abhängig, so dass die Zusammenfassung der Tabelle 3 nur als Hinweis zu betrachten ist; die Daten sind am Tierversuch ermittelt. Weiterhin sind sie nur an der Epoxikomponente des Systems wiedergegeben, die anderen Komponenten, z.B. Anhydride, Amine, Lewis-Säuren etc. sind nicht erfasst.

Mit fortschreitender Aushärtung - also im Verlauf der Applikation - steigt das Molekulargewicht, fällt die Löslichkeit und damit auch die Einwirkungsmöglichkeit auf die lebende Zelle. Für Fertigartikel, die aus den beschriebenen Systemen hergestellt werden, bestehen somit andere, um Grössenordnungen reduzierte Risiken.

Zum Schluss möchte ich meinen Kollegen, die an diesen Projekten synthetisch gearbeitet und auch viele Messungen durchgeführt haben, herzlich danken; mein spezieller Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Friedrich Lohse.