

Optimizacija uslova sinteze epoksidnih smola

Cilj ovog rada je pronalaženje optimalnih uslova sinteze epoksidnih smola sintetisanih iz epihlorhidrina i bisfenola A u prisustvu natrijum hidroksida. Sintetisano je šest tečnih epoksidnih smola, pri čemu su varirani temperatura i vreme vođenja reakcije. Pošto je za smole važno da imaju što veći sadržaj epoksidnih grupa i što manji sadržaj hlora, uticaj reakcionih parametara praćen je određivanjem sadržaja epoksidnih grupa i sadržaja hidrolizujućeg hlora. Na osnovu rezultata dobijenih karakterizacijom sintetisanih uzoraka zaključeno je da najbolja svojstva imaju smole sintetisane na temperaturi od 100°C, pri čemu je vreme odvijanja reakcije iznosilo 2–3 časa. Najmanji sadržaj hlora imala je smola sintetisana takođe na 100°C, pri čemu je reakcija vođena 2 sata (sadržaj hlora u uzorku iznosi 1.64%). Najbolji epoksi ekvivalent imala je smola sintetisana na istoj temperaturi, pri čemu je reakcija vođena 3 sata (epoksi ekvivalent ovog uzorka iznosi 196.67 glekv).

Uvod

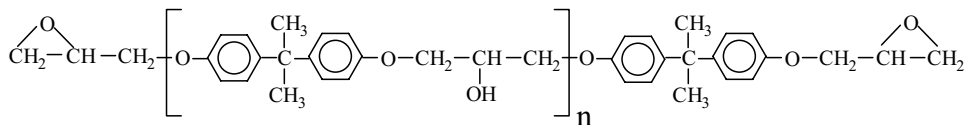
Epoksidne smole su oligomeri koji u svom lancu imaju 1,2-epoksidnu grupu koja je veoma reaktivna te lako reaguje sa velikim brojem različitih jedinjenja, prevodeći termoplastičnu smolu u termostabilan proizvod. Zahvaljujući veoma dobrim mehaničkim i električnim svojstvima, kao i izuzetnoj hemijskoj stabilnosti epoksidne smole su u širokoj upotrebi. Najveći deo proizvedenih smola koristi se kao vezivo u premaznim sredstvima, za lepkove i kompozitne materijale.

Epoksidi se najčešće sintetišu iz jedinjenjâ sa reaktivno sposobnim epoksidnim grupama i jedinjenjâ koja sadrže aktivne atome vodonika (di- i polihidroksilni alkoholi, fenoli, amini). U primenama su posebno značajne aromatične smole, od kojih najveću primenu imaju smole dobijene na bazi epihlorhidrina (ECH) i bisfenola (bA), 2,2-bis (4-hidroksifenil) propana. Struktura bisfenolne epoksidne smole prikazana je sledećom formulom:

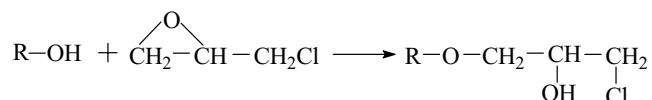
*Srđan Tadić (1984),
Uljma, JNA 21,
učenik 3. razreda
Gimnazije "Borislav
Petrov Braca" u
Vršcu*

*Milan Ivanović
(1984), Požega, R.
Kovačevića 3, učenik
3. razreda Gimnazije
"Sveti Sava" u Požegi*

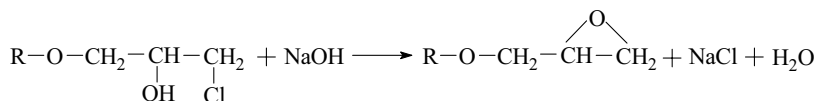
*MENTOR:
Prof. dr Radmila
Rašević, Tehnološki
fakultet u Novom Sadu*



Sinteza bisfenolnih epoksidnih smola najčešće se izvodi takozvanim direktnim ili smolnim postupkom gde polazne komponente reaguju u baznoj sredini. U prvom stupnju reakcije dolazi do obrazovanja hlorhidrina u reakciji hidroksilne i epoksidne grupe:



U drugom stupnju se iz hlorhidrina, u prisustvu natrijum hidroksida, izdvaja natrijum hlorid uz ponovno stvaranje epoksidne grupe. Formirani glicidiletar reaguje sa novim molekulom bisfenola A (Petrović 1979):



Sinteza tečnih epoksidnih smola se najčešće izvodi na temperaturi od 100°C tokom 2 časa. Viša temperatura i duže vreme reakcije utiču na stvaranje dodatnih hidroksilnih grupa u molekulu smole i dovode do umrežavanja i bez katalizatora (Petrović 1979).

Epoksidne smole se vrlo retko koriste u onom obliku u kom su sintetisane, zbog veoma male mehaničke čvrstoće. Proizvodi dobrih svojstava dobijaju se umrežavanjem smola (Greenlee 1959).

Cilj ovoga rada bio je ispitivanje uticaja uslova sinteze, temperature i vremena reakcije, na svojstva bisfenolnih smola u neumreženom stanju, odnosno pronalaženje optimalnih uslova za sintezu tečnih epoksidnih smola. Direktnim postupkom je sintetisano šest tečnih smola sa natrijum hidroksidom kao katalizatorom i dehidrohalogenujućim sredstvom. Uticaj reakcionih parametara praćen je određivanjem sadržaja epoksidnih grupa i hidrolizujućeg (aktivnog) hlora. Za epoksidne smole je veoma važan što veći sadržaj epoksidnih grupa jer preko njih teče proces umrežavanja, a što manji sadržaj hlora jer ga on može ometati.

Materijali i metode

Sintetisano je šest tečnih epoksidnih smola u kojima je molski odnos ECH : bA bio 10 : 1. Odnos NaOH : bA bio je 2 : 1. U tabeli 1 prikazani su uslovi sinteze smola.

Tabela 1. Uslovi sinteze smola

Oznaka smole	Vreme reakcije [h]	Temperatura [°C]
1	1	100
2	2	60
3	2	80
4	2	90
5	2	100
6	3	100

Za sintezu smola korišćene su sledeće hemikalije:

1. Epihlorhidrin (ECH), bezbojna tečnost, molske mase 92.5, tačke ključanja 388.15 K, gustine 1.1761 g/cm³
2. Bisfenol A (bA), beli kristalni prah, tačke topljenja 438.15 K
3. Natrijum hidroksid, p. a.

Sinteza je započeta tako što je u trogrli balon sipan epihlorhidrin, a potom u njemu rastvaran bisfenol A. Smeša je zagrevana uz mešanje na uljanom kupatilu do određene temperature (tabela 1), a zatim je dokapavan 45% rastvor NaOH. Nakon dodavanja celokupne količine baze reakcija se odvijala određeno vreme (tabela 1) na konstantnoj temperaturi. Po završetku sinteze višak NaOH je iz smole ispiran pomoću ključale destilovane vode. Višak vode i epihlorhidrina iz smole odvojen je destilacijom (Petrović 1979).

Sintetisane smole su potom okarakterisane određivanjem sadržaja epoksidnih grupa i određivanjem hidrolizujućeg hlora.

Za određivanje sadržaja epoksidnih grupa korišćena je reakcija hlorovodonika sa epoksidnom grupom uz otvaranje prstena i obrazovanje hlorhidrina. U uzorak smole dodato je 26 cm³ piridinhlorida (16 cm³ koncentrovane HCl + 984 cm³ piridina), a potom je smeša refluktovana dvadeset minuta. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu uzorak je titrovan 0.1 M NaOH uz fenolftalein. Paralelno je rađena slepa proba (Petrović 1979). Sadržaj epoksidnih grupa izračunat je pomoću obrasca:

$$X = 0.43 \cdot (S-U) \cdot \frac{f}{m}$$

gde je: X – sadržaj epoksidnih grupa u procentima, S – zapremina NaOH utrošena na slepu probu u cm³, U – zapremina NaOH utrošena za titraciju uzorka u cm³, m – masa smole u gramima, a f – faktor 0.1 M NaOH.

Za karakterizaciju smole korišćen je epoksi ekvivalent koji predstavlja masu smole u gramima koja sadrži jedan gram ekvivalent epoksidnih grupa. Epoksi ekvivalent se izračunava iz sadržaja epoksidnih grupa prema sledećem obrascu (Petrović 1979):

$$E = 4300 / X$$

Određivanje sadržaja hidrolizujućeg hlora vršeno je tako što je u uzorak smole dodato 30 cm³ 0.1 M rastvora KOH u metanolu i 15 cm³ toluena. Smeša je refluktovana uz mešanje petnaest minuta, a zatim ohlađena do sobne temperature i titrovana 0.1 M rastvorom HCl uz fenolftalein. Paralelno je rađena slepa proba (Lee 1967). Iz razlike utrošene zapremine za titraciju slepe probe i titraciju uzorka izračunat je sadržaj hlora.

Rezultati i diskusija

Rezultati dobijeni karakterizacijom smola, odnosno određivanjem sadržaja epoksidnih grupa i određivanjem sadržaja hidrolizujućeg hlora prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijske karakteristike smola

Oznaka smole	Sadržaj epoksi grupa [%]	Epoksi ekvivalent [g/ekv]	Sadržaj hlora [%]
1	10.50	409.50	4.23
2	3.35	1283.58	4.33
3	4.62	930.00	3.41
4	9.35	459.89	3.01
5	11.42	376.53	1.64
6	21.83	196.97	3.00

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2 može se zaključiti da sintetisane tečne epoksidne smole imaju niži sadržaj epoksidnih grupa, a viši sadržaj hidrolizujućeg hlora od teorijski predviđenih (Lee 1967).

Rezultati ispitivanja uticaja vremena sinteze pri konstantnoj temperaturi od 100°C pokazuju da sa porastom vremena trajanja reakcije sadržaj epoksidnih grupa raste, što je poželjno. Za linearne lance koji se završavaju samo epoksidnim grupama (n = 0, u strukturi bisfenolne smole) epoksi ekvivalent bi trebalo da iznosi 1/2 teorijske srednje molske mase (koja iznosi 340), tj. 170 g/ekv. Vrednost epoksi ekvivalenta koja je najbliža teorijskoj ima smola broj 6 (196.67 g/ekv), što znači da je najpovoljnije vreme sinteze bilo tri sata.

Sadržaj hidrolizujućeg hlora opada sa vremenom reakcije do 2 sata, a zatim ponovo raste. Uopšte, smole imaju dosta visok sadržaj hlora, što može biti uzrokovano zaostalim hlorhidrinskim intermedijerom (kao posledica nefikasnog dehidrohalogenovanja u drugom stupnju reakcije), ili polimerizacijom epihlorhidrina, pri čemu nastaje poliepihlorhidrin (Lee 1967). Najveći sadržaj hlora imala je smola sintetisana za jedan sat (4.23%), a najmanji smola sintetisana za dva sata (1.64%). Vreme epoksidacije duže od dva sata (na 100°C) verovatno favorizuje sporednu reakciju polimerizacije epihlorhidrina.

S porastom temperature reakcije (uz konstantno vreme od dva sata) sadržaj epoksi grupa raste a hlora opada (tabela 2), što je poželjno i očekivano. Od testiranih temperatura najpogodnija za izvođenje sinteze tečnih epoksidnih smola je temperatura od 100°C, dok su temperature od 60 do 90°C nedovoljno visoke za efikasno odvijanje reakcije epoksidacije.

Zaključak

Sintetisano je šest epoksidnih smola, uz variranje vremena i temperature reakcije. Na osnovu rezultata dobijenih karakterizacijom smola može se zaključiti da su za veći sadržaj epoksidnih grupa povoljniji uslovi viša temperatura i duže vreme trajanja sinteze. Najmanji sadržaj hlora imala je smola koja je sintetisana na temperaturi od 100°C u toku dva sata. Kod ostalih smola zapažen je veći sadržaj hlora, najverovatnije zbog sporednih reakcija. Uopšte uzevši, najbolja svojstva imaju smole koje su sintetisane na temperaturi od 100°C u toku 2–3 sata reakcije.

Zahvalnost. Posebnu zahvalnost za pomoć prilikom izrade rada dugujemo mentoru prof. Radmili Radičević sa Hemijsko tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Literatura

- Greenlee S. 1959. *Epoxide resin composition*. US Pat 2, **615**: 008
- Lee H. 1967. *Handbook of epoxy resins*. New York: Mc Graw – Hill
- Mohan P., Srirastava A. 1997. Synthesis and characterization of epoxy – resins containing bismuth. *Journal of applied polymer science*, **66**: 1359
- Petrović Z. 1979. *Eksperimentalna hemija i tehnologija polimera*. Novi Sad: Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo, Tehnološki fakultet
- Pielichowski and Czub P. 1997. Application of phase – transfer catalysis in the synthesis of low – molecular weight epoxy resins. *Angewandete Macromolekulare Chemie*, **251**: 1
- Reinking N. 1960. Preparation of monomeric polyethers of polyhydric phenols. *US Pat 2*, **913**: 096

Optimizing Conditions for Epoxy Resins Synthesis

The influence of synthesis condition (temperature and reaction time) on resin characteristics was tested. Six samples of epoxy resin were synthesized by the reaction of epichlorhydrin and bisphenol A depending on temperature and reaction time (1–3 h). The molar ratio of epichlorhydrin and bisphenol A was 10:1, and NaOH served as a catalyst (in molar ratio to bisphenol A 2:1). Knowing good characteristics of epoxy resin and lower chlorine content, the influence was monitored by determination of their quantity.

Epichlorhydrin and bisphenol A were mixed in a reaction kettle. The mixture was heated and the 45% NaOH solution added in drops. After the entire quantity of NaOH was added, the reaction mixture was kept for a certain time on constant temperature. At the end, the resin was rinsed with a boiling water (Petrović 1979).

In order to determine the epoxide content pyridine-chloride was added to resin samples. After 20 min of heating, the mixture was titrated to a phenolphthalein endpoint with 0.1 M solution of NaOH (Petrović 1979).

To determine the quantity of chlorine, the solution of 0.1 M KOH in methanol was added to samples. After 15 min of heating, the sample was titrated with 0.1 M HCl solution. The quantity of chlorine was determined as a difference in values obtained by titrations of the sample and the blank solution (Lee 1967).

Results show that resin samples have high quantity of epoxide groups and low quantity of chlorine. The epoxide content increases with time at a constant temperature (100°C). The quantity of chlorine decreases with time. With the increase of temperature during the same period of time, the epoxide group content increases and the quantity of chlorine decreases.

Therefore, higher temperature and longer reaction time favors higher quantity of epoxide groups. The lowest quantity of chlorine was found in the resin which was synthesized at 100°C during 2 hours. Thus the best characteristics have resins that were synthesized at 100°C during 2–3 hours.

