

Ispitivanje uticaja različitih amina i temperature na razgranatost lanca i stepen umreženja epoksidne smole

Korišćenjem tri amina (*p*-fenilendiamin, heksametilentaamin i trietilentaamin) na temperaturama od 60, 80 i 90°C umrežavana je bisfenolna epoksidna smola s ciljem da se utvrde uslovi pri kojima nastaje lanac pogodan za ugradnju nekog biomolekula. Taj lanac treba da ima odgovarajuću geometrijsku strukturu sa dovoljno velikim šupljinama, kao i neki procenat preostalih, neizreagovanih epoksidnih grupa za koje bi se biomolekul pored fizičke ugradnje mogao i hemijski vezati. Rezultati dobijeni ispitivanjem pokazuju da se smola najbolje umrežuje sa *p*-fenilendiamin na 80°C posle 6 sati umrežavanja. Međutim, rezultati takođe ukazuju na to da bi heksametilentaamin mogao dati odgovarajuće karakteristike, ali na višim temperaturama.

Uvod

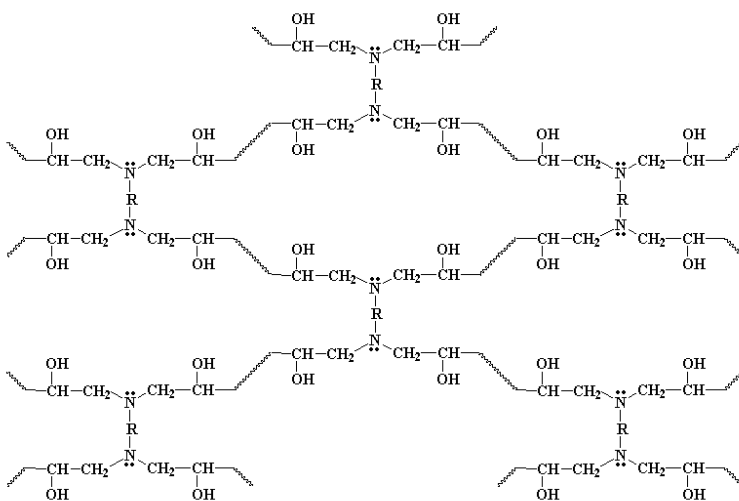
Epoksidne smole su oligomerna, reaktivna jedinjenja zbog toga što sadrže 1,2-epoksidnu grupu u svom lancu. Lako stupaju u reakcije pri čemu se termoplastične smole prevode u termostabilne proizvode. Ti proizvodi se dobijaju umrežavanjem smola na povišenim temperaturama, u prisustvu sredstava za umrežavanje (očvršćivača). Kao umreživači se koriste primarni i sekundarni amini, poliamini, poliamidi, višebazne karbonsilne kiseline i njihovi anhidridi, dok umrežavanje teče preko epoksidnih grupa koje se nalaze na krajevima lanaca. Nakon umrežavanja, smole se prevode u nerastvorljive i netopljive proizvode koji imaju mnogobrojne primene (Green Lee 1959). Jedna od novijih primena jeste pokušaj da se u epoksidnu smolu ugrade biomolekuli kako bi se na taj način formirao kompozit koji ima osobine semipermeabilne membrane. Na slici 1 prikazan je primer smole umrežene primarnim diaminom.

Kako se umrežavanje tečne smole vrši preko epoksidnih grupa, za njen kvalitet je veoma važan njihov sadržaj. Sadržaj epoksidnih grupa je njihov maseni udeo u tečnoj ili umreženoj smoli izražen u procentima. Određivanjem sadržaja epoksidnih grupa moguće je odrediti i stepen umreženja smole. Stepenn umreženja smole predstavlja procenat epoksidnih grupa koje se raskinu umrežavanjem u odnosu na njihov početni sadržaj.

Petar Vukojičić (1991), Niš, Blagoja Parovića 18/51, učenik 3. razreda Gimnazije Bora Stanković u Nišu

Mladen Pešić (1989), Niš, Stevana Nemanje 38, učenik 4. razreda Gimnazije Bora Stanković u Nišu

MENTOR Srđan Tadić, Apsolvent Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, smer: Inženjerstvo polimernih materijala

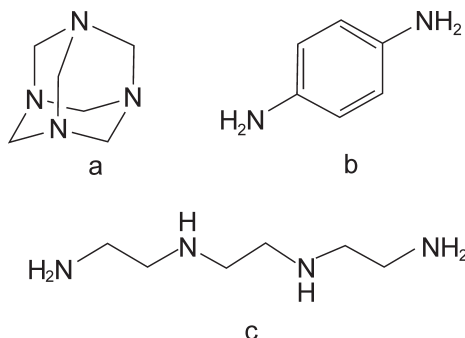


Slika 1.
Umrežena smola

Figure 1.
Crosslinked resin

Što je sadržaj epoksidnih grupa niži, a stepen umreženja viši, to je umreženi proizvod razgranatiji. Da bi se neki biomolekul ugradio u epoksidnu smolu neophodna je velika razgranatost lanca u prostoru i postojanje što većih šupljina u umreženoj smoli. Korišćena su tri umreživača: p-fenilendiamin p-PDA), heksametilentaamin (HMTA) i trietilentaamin (TETA), amini zbog čije se razgranate strukture može pretpostaviti da će dati proizvode sa višim stepenom umreženja.

Da bi se biomolekul mogao ugraditi u umreženu smolu, neophodno je ispitati koji su uslovi pogodni za dobijanje najrazgranatijih proizvoda. Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja raznih amina korišćenih kao umreživača epoksidne smole na strukturu dobijenih proizvoda i sadržaj epoksidnih grupa u njima. Variranjem vremena izloženosti umrežavanju i temperature, trebalo je naći uslove pri kojima nastaje lanac najpogodniji za ugradnju biomolekula. Takav lanac bi trebalo da sadrži šupljine u svojoj geometrijskoj strukturi, kao i neizreagovane epoksidne grupe za koje bi biomolekul mogao da se hemijski veže.



Slika 2.
Strukture umreživača:
heksametilentaamin,
p-fenilendiamin,
Trietilentaamin

Figure 2.
Hardener structures:
hexamethylenetetraamine,
p-phenylenediamine and
triethylenetetraamine

Materijal i metode

Smola je umrežavana na 60, 80 i 90 °C p-fenilendiaminom, heksametilentetraaminom i trietilentetraaminom po šest sati uz uzimanje alikvota na svakih sat vremena kako bi se odredila zavisnost stepena umreženja i od vremena.

Zatim je urađena karakterizacija dobijenih proizvoda i neumrežene smole. Odmereni uzorci rastvoreni su u 25 mL piridin-hlorida, a zatim refluksirani 20 minuta na temperaturi 110-120°C. Nakon hlađenja refluksiranog rastvora, odmereno je po 3 probe koje su titrovane 0.1 mol/L NaOH uz fenolftalein kao indikator. Paralelno je rađena slepa proba koja podrazumeva titrovanje 25 mL čistog piridin-hlorida bez rastvorene smole. Procenat epoksidnih grupa računat je po formuli (Petrović 1979):

$$X = \frac{0.0043(S - 12.5U)}{g} \times 100$$

gde je: X – sadržaj epoksidnih grupa u procentima, S – broj cm^3 0.1 M NaOH utrošenih na slepu probu od 25 mL, U – broj cm^3 0.1M NaOH utrošenih za titraciju uzorka od 2 mL, g – masa uzorka smole u gramima, 12.5 – korekcionni faktor kojim se potrošnja NaOH na 25 mL uzorka izračunava od potrošnje na 2 mL.

Umreženim proizvodima merena je i viskoznost. Viskoznost proizvoda se računa pomoću gustine izmerene piknometrom.

Rezultati

Tabela 1 prikazuje je sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežene smole na 60°C. Tabela 2 prikazuje stepen umreženosti tih uzoraka.

Tabela 1. Sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežavanim na 60°C

Vreme umrežavanja	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	5.224	4.668	7.624
2 h	5.044	8.155	6.280
3 h	2.381	4.681	5.747
4 h	1.672	2.829	5.451
5 h	1.607	3.709	4.858
6 h	1.651	3.881	5.166

Rezultati karakterizacije uzoraka umrežvanih na 60°C pokazuju da je smolu najbolje umrežio p-PDA, kao i to da je umrežavanje bilo intenzivnije između drugog i četvrtog sata, dok je u petom i šestom satu ste-

pen umreženosti sporije rastao. Iako slabije umreženi, uzorci umrežavani sa HMTA pokazuju pravilnost u rastu stepena umreženja tokom vremena, dok rezultati umreženja sa TETA na 60°C pokazuju da stepen umreženosti ne raste niti opada pravilno u odnosu na vremensku osu.

Tabela 2. Stepen umreženosti uzoraka umreženih na 60°C

Vreme umrežavanja	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	0.339	0.409	0.035
2 h	0.361	-0.032	0.205
3 h	0.698	0.407	0.272
4 h	0.788	0.6419	0.310
5 h	0.797	0.531	0.385
6 h	0.791	0.509	0.346

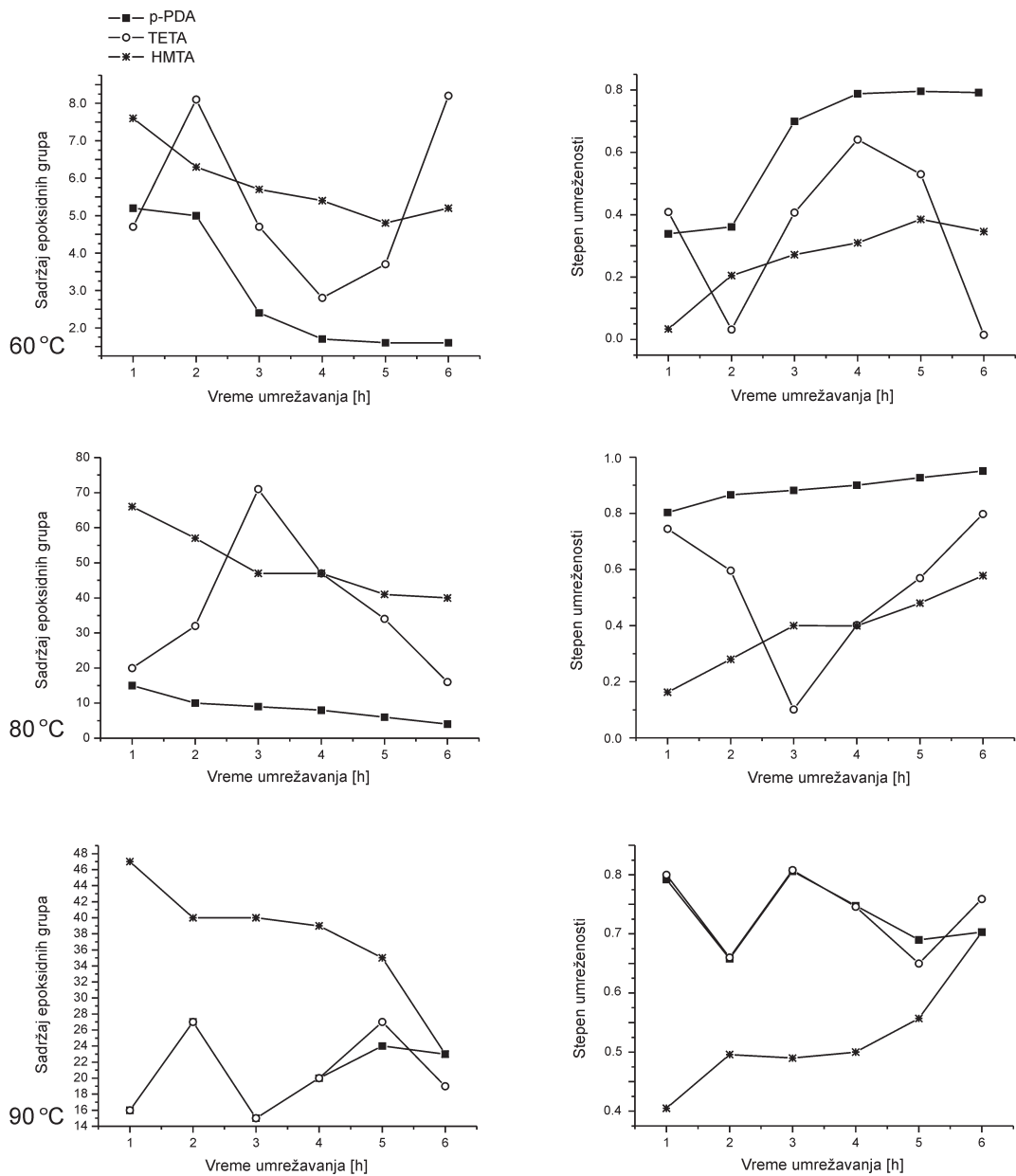
Tabela 3 prikazuje sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežene smole na 80 stepeni. Tabela 4 prikazuje stepen umreženosti tih uzoraka.

Tabela 3. Sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežavanim na 80°C

Vreme umrežavanja	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	1.552	2.016	6.610
2 h	1.056	3.188	5.685
3 h	0.928	7.098	4.739
4 h	0.789	4.722	4.746
5 h	0.578	3.401	4.104
6 h	0.385	1.594	12.472

Tabela 4. Stepen umreženosti uzoraka umreženih na 80°C

Vreme umrežavanja	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	0.804	0.745	0.163
2 h	0.866	0.597	0.280
3 h	0.883	0.101	0.400
4 h	0.900	0.402	0.399
5 h	0.927	0.569	0.481
6 h	0.951	0.798	0.579



Slika 3.

Sadržaj epoksidnih grupa (levi grafikoni) i stepen umreženosti (desni) u zavisnosti od vremena umrežavanja na 60, 80 i 90 °C

Figure 3. Epoxy group content (left) and cross-linking rate (right) vs. time at temperatures 60, 80 and 90 °C

Kao i na 60°C, i na 80°C p-fenildiamin je najbolje umrežio smolu. Za razliku od 60°C, na 80°C tokom svih 6 sati stepena umreženja ima gotovo linearan rast. Stepenn umreženosti u šestom satu dostiže 95%. Kao i na 60°C, rezultati karakterizacije uzoraka umreženih sa TETA na 80°C pokazuju da stepenn umreženosti ne raste niti opada pravilno u odnosu na vreme. Uzorci umreženi pomoću HMTA na 80°C imaju stalan rast stepena umreženja. Izuzetak je uzorak umrežavan svih 6 sati čiji rezultati ne predstavljaju realno stanje zato što pokazuju da je stepenn umreženja negativan, odnosno sadržaj epoksidnih grupa veći nego u čistoj smoli, što je nemoguće. Može se primetiti da su p-PDA i HMTA bolje umrežili smolu na 80°C nego na 60°C.

Tabela 5 prikazuje sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežene smole na 90°C. Tabela 6 prikazuje stepenn umreženja tih uzoraka.

Tabela 5. Sadržaj epoksidnih grupa u uzorcima umrežavanim na 90°C

Vreme umrežavanja	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	1.641	1.573	4.704
2 h	2.700	2.689	3.979
3 h	1.529	1.518	4.026
4 h	1.991	2.007	3.946
5 h	2.449	2.766	3.497
6 h	2.342	1.902	2.340

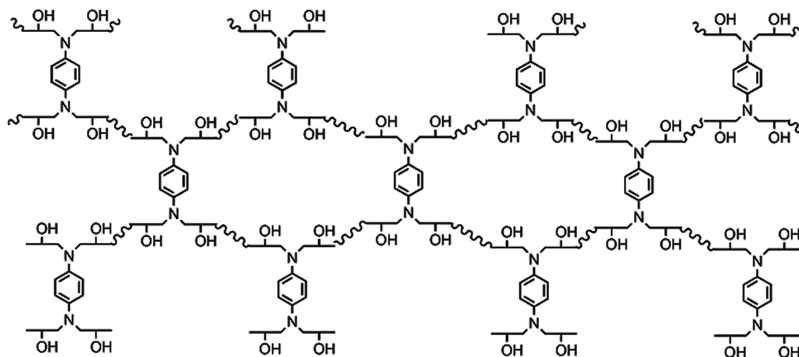
Tabela 6. Stepenn umreženosti uzoraka umreženih na 90 °C

Stepenn umreženja (0-1)	p-PDA	TETA	HMTA
1 h	0.792	0.801	0.405
2 h	0.658	0.660	0.496
3 h	0.806	0.808	0.490
4 h	0.748	0.746	0.500
5 h	0.690	0.650	0.557
6 h	0.704	0.759	0.703

Na 90°C p-PDA slabije umrežava nego na nižim temperaturama. p-PDA i TETA na 90°C ne pokazuju stalni rast niti pad stepena umreženja, što je, kao i na preostalim temperaturama slučaj sa HMTA. HMTA je na 90°C umrežavao bolje nego na nižim temperaturama.

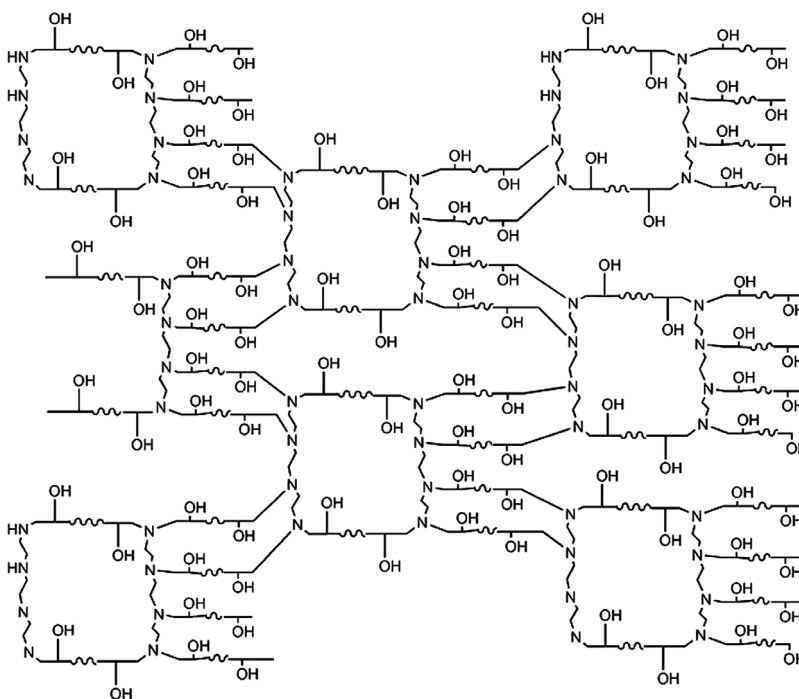
Diskusija

Na osnovu strukture amina-umreživača, kao i mehanizma reakcije umrežavanja, mogu se pretpostaviti moguće strukture umreženih proizvoda. Pomoću njih mogu se objasniti dobijeni rezultati i njihovo variranje u odnosu na temperaturu i vreme umrežavanja. Na slikama 4, 5. i 6. prikazane su moguće strukture umreženih proizvoda.



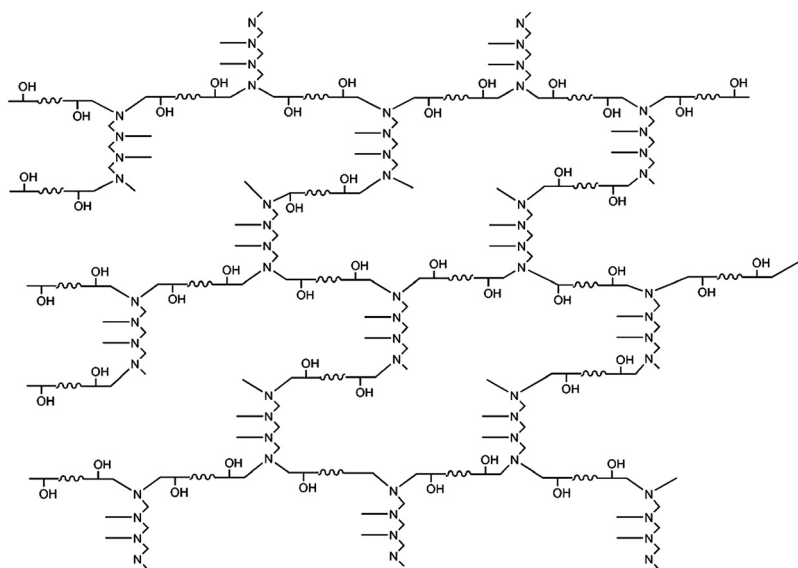
Slika 4.
Smola umrežena
p-fenilendiaminom

Figure 4.
Resin crosslinked
using
p-Phenylenediamine



Slika 5.
Smola umrežena
Trietilentetraaminom

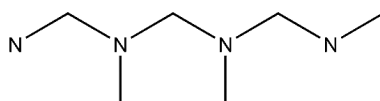
Figure 5.
Resin crosslinked
using
Triethylenetetraamine



Slika 6.
Smola umrežena
Heksametilentetraamin
om

Figure 6.
Resin crosslinked
using
Hexamethylenetetraam
ine

Sudeći po ovim strukturama, može se pretpostaviti da je p-PDA najbolje umrežavao na svim temperaturama zbog termičke stabilnosti svoje aromatične strukture. HMTA nije dobro umrežavao na nižim temperaturama zbog toga što su svi njegovi N-atomi vezani sa po 3 C-atoma u svojoj prvobitnoj strukturi. Međutim, na visokim temperaturama, on gubi svoju 3D strukturu i razvija se u lanac prikazan na slici 9.



Slika 7.
Struktura HMTA na
visokim temperaturama

Figure 7.
HMTA structure at
high temperatures

Sa ovakvom strukturom, HMTA može umrežiti smolu na način kako je to gore prikazano. Struktura umreženog proizvoda sa HMTA može biti najbolja zbog razredjenog rasporeda atoma u njoj, razredjenijeg čak i od onog koji daje p-PDA. Pretpostavljena struktura umreženja sa TETA je najgušća te se time može objasniti zašto je stepen umreženosti nizak. Pri dodatku energije gusta struktura umreženog proizvoda ne može da opstane, te se veze u njemu kidaju i stepen umreženosti opada.

Dakle, u zavisnosti od razredjenosti rasporeda molekula u umreženom proizvodu i termičke stabilnosti umreživača, dolazi se do zaključka da postoji neka optimalna temperatura za umrežavanje. Ova temperatura različita je za svaki od ovih amina.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da na temperatura-
ma između 60 i 90 °C, kao sredstvo za umrežavanje epoksidne smole jeste
najpogodnije koristiti p-fenilendiamin. Najbolji pojedinačni rezultat umre-
žavanja dao je ovaj amin na temperaturi od 80°C posle 6 sati gde je ste-
pen umreženja bio 95.13%.

Na osnovu oblika grafika dobijenih rezultata može se takođe pretpos-
taviti da na višim temperaturama p-PDA ne mora biti najbolji umreživač.
U rezultatima može se videti da p-Fenilendiamin bolje umrežava na tem-
peraturama nižim od 90°C na kojima se može primetiti i pravilnost u
povećanju stepena umreženja u odnosu na vreme. Međutim, na tempera-
turi višoj od 80°C on počinje da daje nepravilan oblik grafika poput
TETA, odnosno rezultate nezavisne od vremena izloženosti umrežavanju.
Razlog ovome može biti gustina struktura njihovih proizvoda umrežava-
nja. Za TETA se može pretpostaviti da mu se optimalna temperatura
umrežavanja nalazi niže od onih koje su u ovom radu korišćene, dok se za
p-PDA može pretpostaviti da je to upravo temperatura od 80°C zbog
manje gustine rasporeda atoma u umreženom proizvodu koji on daje.
Takođe se može videti da na 90°C TETA i p-PDA imaju vrlo sličan oblik
grafika, pa se po tome takođe može naslutiti da su oba amina umrežavala
iznad svoje optimalne temperature. Posmatrajući rezultate HMTA, može
se primetiti da on na sve tri temperature daje monotone grafike, odnosno
da na sve tri temperature njegov stepen umreženja pravilno raste u
zavisnosti od vremena. Zbog blagog porasta stepena umreženja na svakoj
temperaturi, dá se zaključiti da je njegova optimalna temperatura za
umrežavanje viša od 90°C. Zbog toga se ne može sa sigurnošću tvrditi da
je p-PDA najbolji umreživač, već je potrebno vršiti dalja ispitivanja sa
HMTA na višim temperaturama. čak se, na osnovu pretpostavljenih
struktura umreženih proizvoda, može reći da bi HMTA trebalo da, na
svojoj optimalnoj temperaturi, daje veći stepen umreženosti od p-PDA na
svojoj (80°C), zbog još manje gustine rasporeda atoma u njegovoj umre-
ženoj strukturi u odnosu na p-PDA.

Sa sigurnošću se može reći da je p-PDA najbolji umreživač od svih
korišćenih, jer daje stepen umreženja 95.13% na temperaturi od 80°C
posle 6 sati izloženosti. Međutim, rezultati i strukture proizvoda pokazuju
da umreživač najpogodniji za ugradnju biomolekula nije p-PDA, već
HMTA. Proizvod dobjen umrežavanjem sa p-PDA u odnosu na onaj
dobijen sa HMTA u svojoj strukturi ima manje šupljina. On takođe sadrži
manji procenat neizreagovanih epoksidnih grupa za koje bi se biomolekul
mogao vezati. Zbog svega ovoga konačan zaključak je da prilikom
pokušaja ugradnje biomolekula treba kao umreživač koristiti HMTA na
temperaturi od 90°C i da umrežavanje smole treba prekinuti posle 6 sati.

Literatura

- Green Lee S. 1959. Epoxide resin composition. *US Pat* 2, 615: 008
- Lee H. 1967. *Hanbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill
- Petrović Z. 1979. *Eksperimentalna hemija i tehnologija polimera*. Novi Sad: Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo, Tehnološki fakultet

Petar Vukojić and Mladen Pešić

Examination of Various Amine and Temperature Influences on Chain Complexity and Crosslinking Rate of Epoxy Resin

Using three amines (p-Phenylenediamine, Hexamethylenetetraamine and Triethylenetetraamine) on 60, 80 and 90 °C an epoxy resin has been crosslinked in order to determine the conditions at which a chain suitable for biomolecule insertion is formed. Such a chain should have an appropriate geometrical structure with sufficiently sized cavities, as well as a certain percent of remaining epoxy groups with which the biomolecule besides physical insertion could bond chemically. Results acquired by the research indicate that the resin has been optimally crosslinked using p-Phenylenediamine at 80°C after 6 hours of crosslinking. However, the results also indicate that Hexamethylenetetraamine could provide adequate product characteristics, only on higher temperatures.

