

JAROSŁAW GÓRCZYK, DARIUSZ BOGDAŁ, SYLWIA DWORAKOWSKA*

STAŁE ŻYWICE EPOKSYDOWE Z BISFENOLU A I BINAFTOLU – SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA

SOLID EPOXY RESINS ON A BASE OF BISPHENOL A & BINAPHTHOL – SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Streszczenie

Przedstawiono nową metodę syntezy stałych żywic epoksydowych na drodze reakcji poliaddycji w stopie, przeprowadzanej w polu promieniowania mikrofalowego, w reaktorze mikrofalowym „Ertec”. Wykonano również szereg analogicznych syntez w warunkach konwencjonalnego ogrzewania reagentów, przy wykorzystaniu elektrycznej czaszy grzewczej z płynną regulacją mocy. Surowcami użytymi do syntez były: bisfenol A (BPA) i binaftol (DN), zmieszane ze sobą w proporcjach: 0:100; 25:75; 50:50; 75:25 i 100:0 oraz eter diglicydylowy bisfenolu A (EDBPA). Jako katalizator poliaddycji zastosowano 2-metyloimidazol (2-MI). Otrzymane stałe żywice epoksydowe scharakteryzowano pod kątem zawartości grup funkcyjnych (oznaczenie liczby epoksydowej LEP) oraz rozkładu mas cząsteczkowych (chromatografia żelowa GPC).

Słowa kluczowe: bisfenol A, binaftol, poliaddycja, mikrofałe, stałe żywice epoksydowe

Abstract

A new method of synthesis of solid epoxy resins, by the reaction of polyaddition in the melt, carried out under microwave irradiation, was described. Syntheses were carried out in a multimode microwave reactor “Ertec” (Poland). Analogical syntheses have been done using conventional heating (i.e. electrical heating mantle with continuous regulation of the supplied power), for the comparison of the methods. The starting raw materials for synthesis were: bisphenol A (BPA) and binaphthol (DN), mixed together in proportions of 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 and 100:0, and diglycidyl ether of bisphenol A (EDBPA). Polyaddition catalyst was 2-methylimidazole (2-MI). The synthesized solid epoxy resins were characterized in terms of the content of functional groups, i.e. epoxy number (LEP) and molecular weight distribution (gel permeation chromatography GPC).

Keywords: bisphenol A, binaphthol, polyaddition, microwave irradiation, solid epoxy resins

* Dr inż. Jarosław Górczyk, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, mgr inż. Sylwia Dworakowska, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Początek przemysłowej produkcji żywic epoksydowych przypada na rok 1946, kiedy to firmy Vantico Co. i DeVoe & Reynolds, wprowadziły równolegle do handlu ich pierwsze gatunki [1]. Z danych literaturowych wynika, że obecnie ponad 70% światowej produkcji żywic epoksydowych (tzw. „żywic bazowych” i ich form wyżej przetworzonych) realizowane jest przez cztery największe koncerny, tj.: Resolution Performance Products LLC, Dow Chemical Co. Ltd., Huntsman Performance Chemicals oraz Nan Ya Plastics Corp [2]. Obecnie na świecie zużywa się około 1,3 mln ton żywic epoksydowych rocznie, a prognozy dla tego rynku są obiecujące, ze względu na rosnące spektrum ich zastosowań.

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat zaczęto zwracać coraz większą uwagę na problemy dotyczące ochrony środowiska naturalnego w procesach produkcji. Pociągnęło to za sobą rozwój i wdrażanie nowocześniejszych metod produkcji, umożliwiających np. wyeliminowanie uciążliwych dla środowiska procesów rozpuszczalnikowych. Dobrym przykładem może być modernizacja technologii wytwarzania stałych żywic epoksydowych. W latach 50. i 60. XX wieku otrzymywano je na drodze reakcji polikondensacji w stopie, roztworze lub suspensji [3]. Obecnie produkuje się je wyłącznie w reakcji poliaddycji w stopie [4].

W poprzednich publikacjach zaprezentowaliśmy nową metodę prowadzenia procesu poliaddycji w stopie, przy wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego, jako medium generującego energię cieplną w układzie [5, 6]. Z dotychczasowych badań jasno wynika, że zastosowanie takiego sposobu ogrzewania wpływa korzystnie na skrócenie czasu reakcji i zmniejszenie stopnia rozgałęzienia żywic, co odzwierciedla się w poprawie ich własności przetwórczych [7].

Celem niniejszego artykułu było sprawdzenie możliwości prowadzenia w kontrolowany sposób reakcji poliaddycji (w stopie), mieszaniny związków dihydroksylowych z eterem diglicydylowym bisfenolu A (EDBPA) w warunkach promieniowania mikrofalowego. Do syntez użyto dwa monomery dihydroksylowe, różniące się reaktywnością w stosunku do EDBPA, tj. bisfenol A (BPA) i binaftol (DN). DN został wytypowany ponieważ wg danych literaturowych, wpływa on korzystnie na poprawę odporności termicznej [8] oraz własności dielektrycznych żywic [9], natomiast BPA jest tanim, powszechnie stosowanym w przemyśle surowcem do syntezy klasycznych, aromatycznych żywic epoksydowych. Warto podkreślić, że w latach 70. XX wieku, podjęto próbę przemysłowej produkcji małowiskozościowych żywic epoksydowych z DN, w związku z czym została opracowana ekonomiczna technologia jego wytwarzania [10].

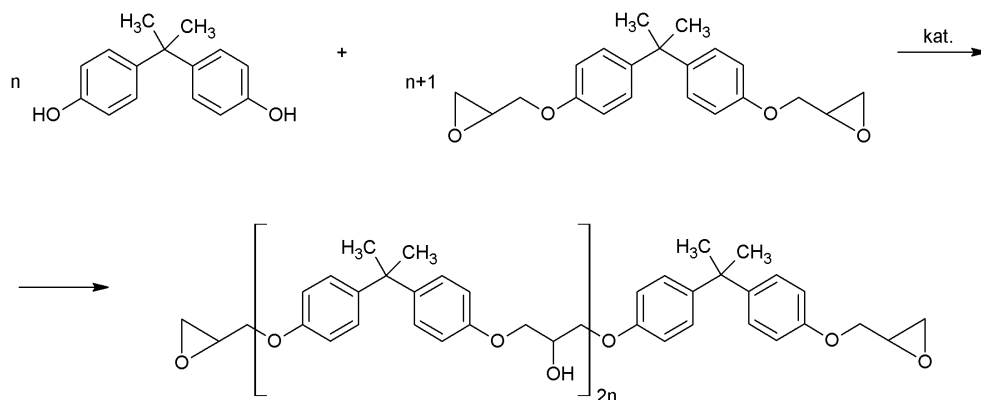
2. Część ekperymentalna

2.1. Materiały stosowane do syntezy

- Rütapox 0162 (eter diglicydylowy bisfenolu A; EDBPA); liczba epoksydowa LEP = 0,57 mol/100g; Bakelite AG;
- Bisfenol A (BPA), stopień czystości: 99,93%, Petro Carbo Chem S.A.;
- Binaftol (DN), cz.d.a., Fluka;
- 2-Metyloimidazol (2-MI), cz.d.a., Fluka.

2.2. Wyznaczanie stosunków molowych reagentów

Synteza stałych żywic epoksydowych polega na przeprowadzeniu tzw. „reakcji przedłużania łańcucha” (*advancement process*) związków diepoksydowych (np. EDBPA), przy użyciu związków dihydroksylowych (np. BPA, BPC, DN itp.), w obecności katalizatora poliaddycji (rys. 1).



Rys. 1. Reakcja poliaddycji eteru diglicydylowego bisfenolu A (EDBPA) z BPA

Fig. 1. Polyaddition reaction of bisphenol A diglycidyl ether (EDBPA) with BPA

W celu otrzymania stałych żywic epoksydowych na drodze reakcji poliaddycji w stopie, należy tak dobrać wyjściowe stosunki molowe reagentów, tj. związku diepoksydowego do dihydroksylowego, aby zapewnić nadmiar grup epoksydowych w mieszaninie reakcyjnej. Im mniejszy jest wyjściowy stosunek związku diepoksydowego do dihydroksylowego, tym większy jest ciężar cząsteczkowy powstającej żywicy.

Stosunek mas molowych reagentów oblicza się wg równania (1) [11]:

$$\frac{m_{\text{BPA}}}{m_{\text{ZE}}} = \frac{M_{\text{BPA}} \cdot (\text{LEP}_P - \text{LEP}_K)}{200 + M_{\text{BPA}} \cdot \text{LEP}_K} \quad (1)$$

w którym:

- m_{BPA} – ilość BPA (g),
- m_{ZE} – ilość małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej (g),
- M_{BPA} – ciężar molowy BPA (g/mol),
- LEP_P – liczba epoksydowa małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej,
- LEP_K – zakładana końcowa wartość liczby epoksydowej dla stałej żywicy epoksydowej.

W przypadku, gdy w reakcji poliaddycji stosujemy mieszaninę dwóch różnych związków dihydroksylowych, np. BPA i DN, do wyznaczenia stosunków molowych reagentów stosuje się równanie (2), wyprowadzone przy założeniu, że ilość moli grup epoksydowych w produkcie końcowym, tj. stałej żywicy epoksydowej, jest równa różnicy między ilością

moli grup epoksydowych w wyjściowej małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej, a ilością moli grup hydroksylowych w związkach dihydroksylowych.

$$m_{\text{BPA}} \cdot \left(\frac{200}{M_{\text{BPA}}} + \text{LEP}_K \right) + m_{\text{DN}} \cdot \left(\frac{200}{M_{\text{DN}}} + \text{LEP}_K \right) = m_{\text{ZE}} \cdot (\text{LEP}_P - \text{LEP}_K) \quad (2)$$

w którym:

- m_{BPA} – ilość BPA (g),
- m_{DN} – ilość DN (g),
- m_{ZE} – ilość małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej (g),
- M_{BPA} – ciężar molowy BPA (g/mol),
- M_{DN} – ciężar molowy DN (g/mol),
- LEP_P – liczba epoksydowa małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej,
- LEP_K – zakładana końcowa wartość liczby epoksydowej dla stałej żywicy epoksydowej.

2.3. Synteza stałych żywic epoksydowych – opis prowadzenia procesu

Syntezy stałych żywic epoksydowych metodą w stopie przeprowadzono w polu promieniowania mikrofalowego, oraz dla porównania w warunkach konwencjonalnego ogrzewania przy zastosowaniu elektrycznej czaszy grzewczej z płynną regulacją mocy. Syntezy mikrofalowe wykonywano w reaktorze mikrofalowym „Ertec”, generującym promieniowanie o częstotliwości 2,45 GHz i mocy maksymalnej 600 W.

Proces otrzymywania stałych żywic epoksydowych składał się z etapów:

- Etap I: sporządzenie kompozycji EDBPA z odpowiednio obliczoną ilością związków dihydroksylowych (tj. BPA i DN) oraz katalizatorem;
- Etap II: podniesienie temperatury układu do poziomu umożliwiającego przebieg w sposób kontrolowany reakcji egzotermicznej (tj. ~160°C), a następnie dalsze kontynuowanie procesu ogrzewania, przez okres niezbędny do uzyskania spadku LEP do z góry założonego poziomu, tj. ~0,11 mol/100 g;
- Etap III: ochłodzenie i rozdrobnienie do postaci proszku uzyskanej stałej żywicy epoksydowej.

We wszystkich syntezach zastosowano takie samo stężenie katalizatora, tj. 0,001 mol/mol OH. Stężenie to zostało uznane za optymalne, na podstawie wyników wcześniej przeprowadzonych badań poliaddycji EDBPA z BPA, katalizowaną różnymi ilościami 2-MI. Ilość katalizatora obliczano każdorazowo w odniesieniu do łącznej liczby moli fenolowych grup hydroksylowych zawartych w monomerach dihydroksylowych użytych w reakcji. W ten sposób otrzymano stałe żywice epoksydowe charakteryzujące się różnym procentowym udziałem DN (tj. 0%w, 25%w, 50%w, 75%w i 100%w DN) w stosunku do BPA.

2.4. Metody analityczne

Liczbę epoksydową oznaczano przez miareczkowanie alkacymetryczne zgodnie z normą polską PN-87/C-89085/13 (wg metody A).

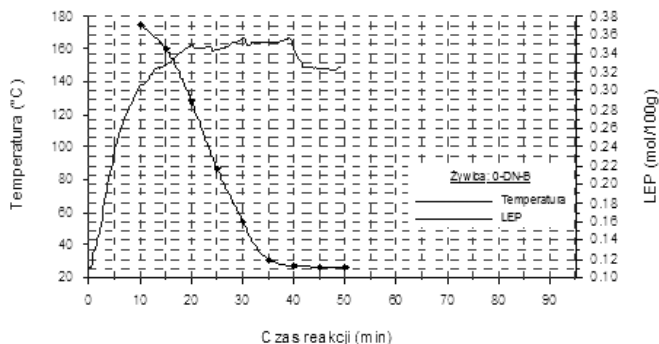
Oznaczenie mas cząsteczkowych przeprowadzono na chromatografii żelowej „Knauer”. Układ chromatograficzny składał się z: dwóch kolumn PL-gel Mixed-E (wypeł-

nionych Eurogel-em o uziarnieniu 3 μm) połączonych szeregowo i zabezpieczonych prekolumną PL-gel Guard (o uziarnieniu 3 μm), pompy, detektora refraktometrycznego oraz układu termostatującego. Warunki wykonywania pomiarów: eluent – THF osuszony i przdestylowany z nadmetalicznego sodu, szybkość przepływu eluentu – 0,8 ml/min, temperatura pomiaru – 30°C.

3. Wyniki i dyskusja

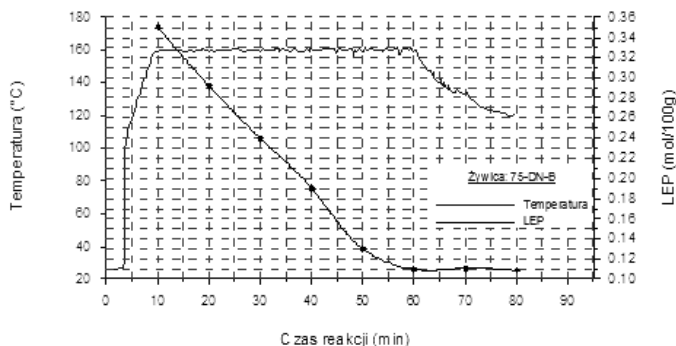
3.1. Kontrola przebiegu reakcji syntezy stałych żywic epoksydowych

W trakcie przebiegu reakcji poliaddycji dokonywano ciągłej rejestracji temperatury mieszaniny reakcyjnej oraz w jednakowych odstępach czasu pobierano próbki, do pomiaru wartości LEP. Przykładowe wykresy przebiegu zmian LEP i profili temperaturowych zarejestrowanych dla reakcji prowadzonych w polu promieniowania mikrofalowego zaprezentowano na rys. 2–6.



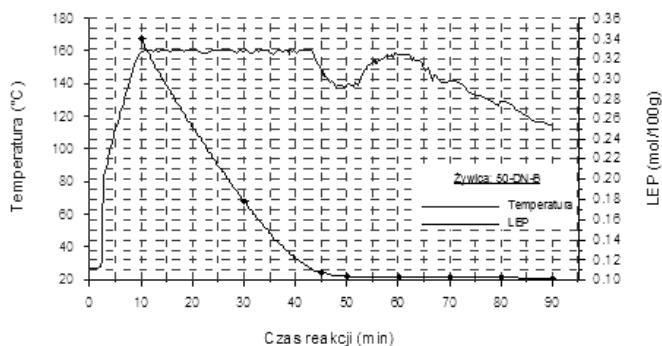
Rys. 2. Profil temperatury i wykres spadku LEP w trakcie przebiegu reakcji EDBPA z BPA

Fig. 2. The temperature profile and chart of LEP depreciation during the reaction of EDBPA & BPA



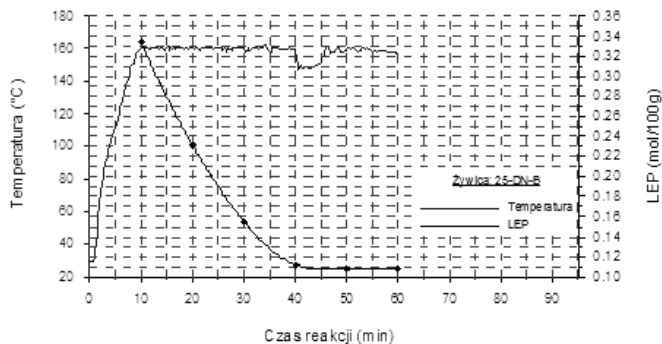
Rys. 3. Profil temperatury i wykres spadku LEP w trakcie przebiegu reakcji EDBPA z BPA i DN (zmieszanych w proporcjach DN:BPA=75%_w:25%_w)

Fig. 3. The temperature profile and chart of LEP depreciation during the reaction of EDBPA & BPA+DN (mixed in the proportions of DN:BPA=75%_w:25%_w)



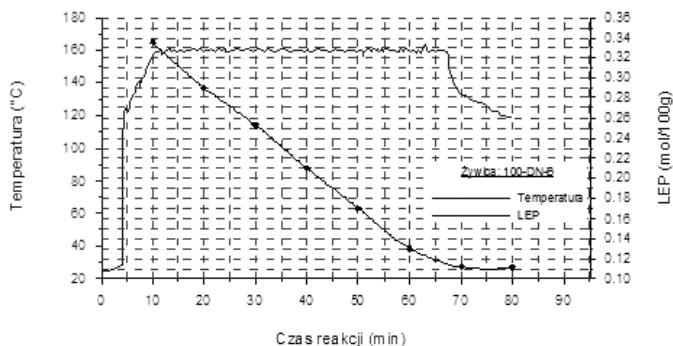
Rys. 4. Profil temperatury i wykres spadku LEP w trakcie przebiegu reakcji EDBPA z BPA i DN (zmieszanych w proporcjach DN:BPA=50%_w;50%_w)

Fig. 4. The temperature profile and chart of LEP depreciation during the reaction of EDBPA & BPA+DN (mixed in the proportions of DN:BPA=50%_w;50%_w)



Rys. 5. Profil temperatury i wykres spadku LEP w trakcie przebiegu reakcji EDBPA z BPA i DN (zmieszanych w proporcjach DN:BPA=25%_w;75%_w)

Fig. 5. The temperature profile and chart of LEP depreciation during the reaction of EDBPA & BPA+DN (mixed in the proportions of DN:BPA=25%_w;75%_w)



Rys. 6. Profil temperatury i wykres spadku LEP w trakcie przebiegu reakcji EDBPA z DN

Fig. 6. The temperature profile and chart of LEP depreciation during the reaction of EDBPA & DN

Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku wszystkich syntez mikrofalowych, niezależnie od tego czy do reakcji użyto tylko BPA lub DN, czy też ich mieszaninę, na zarejestrowanych profilach temperaturowych widać charakterystyczne załamanie w momencie, kiedy LEP osiąga wartość zakładaną teoretycznie, tzn. obliczoną wg wzorów (1) i (2) przytoczonych w paragrafie 2.2. Zjawisko to nie jest obserwowane w odniesieniu do reakcji prowadzonych w warunkach konwencjonalnych, co prawdopodobnie wynika z faktu, że ciepło jest dostarczane do układu w sposób ciągły, na stałym ustalonym poziomie. Natomiast w polu promieniowania mikrofalowego, po zakończeniu przebiegu procesu egzotermicznego, w wyniku wzrostu lepkości ośrodka następuje ograniczenie ruchliwości wyindukowanych dipoli oraz zmiana własności dielektrycznych żywicy. Wywołuje to pogorszenie wzajemnej interakcji promieniowania z żywicą. Trudno jednak wytłumaczyć fakt, że przy dalszym prowadzeniu procesu, temperatura zaczyna przejściowo ponownie wzrastać. Na chromatogramach żelowych próbek pobranych bezpośrednio przed i po wystąpieniu załamania nie widać żadnych wyraźnych różnic. Fakt występowania takiego załamania jest bardzo interesujący z punktu kontroli prowadzenia procesu, gdyż profil temperaturowy jest rejestrowany w trybie on-line, a więc można szybko podjąć decyzję o zakończeniu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej (nie czekając do momentu otrzymania wyników z oznaczenia LEP), i przejścia do ostatniego etapu, tj. studzenia stopu. Wpływa to istotnie na stabilność wartości LEP. W tabeli 1 zestawiono parametry opisujące przebieg procesu syntezy stałych żywic epoksydowych zarówno w polu promieniowania mikrofalowego, jak i w warunkach konwencjonalnych.

Tabela 1

Parametry syntezy stałych żywic epoksydowych otrzymanych z EDBPA, BPA i/lub DN

Symbol żywicy*	Udział BPA [% _w]	Udział DN [% _w]	Czas reakcji [min]	LEP [mol/100 g]
0-DN-B	100	0	40	0,113
25-DN-B	75	25	40	0,112
50-DN-B	50	50	45	0,106
75-DN-B	25	75	60	0,110
100-DN-B	0	100	70	0,112
0-DN _K -B	100	0	90	0,111
25-DN _K -B	75	25	90	0,114
50-DN _K -B	50	50	90	0,112
75-DN _K -B	25	75	90	0,111
100-DN _K -B	0	100	90	0,112

* Indeks *K* w symbolu żywicy oznacza syntezę przeprowadzaną w warunkach konwencjonalnych.

Z danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że wszystkie syntezy przeprowadzone w warunkach konwencjonalnych, niezależnie od proporcji związków dihydroksylowych użytych do reakcji, zachodzą w porównywalnym czasie, natomiast na uwagę zasługuje fakt, że w polu promieniowania mikrofalowego obserwuje się wydłużenie czasu reakcji (a więc zmniejszenie reaktywności kompozycji), w miarę jak wzrasta udział DN w mieszaninie re-

akcyjnej. Warto przy tym zaznaczyć, że w każdym przypadku reakcje zachodzące w polu promieniowania mikrofalowego przebiegały w czasie dwukrotnie krótszym, w porównaniu do analogicznych syntez konwencjonalnych. Należy również podkreślić przydatność zaprezentowanego we wstępie wzoru (2) służącego do obliczania proporcji reagentów, gdy do reakcji używamy dwóch związków dihydroksylowych. Wszystkie otrzymane stałe żywice epoksydowe charakteryzują się stabilnymi, zgodnymi z wyliczeniami teoretycznymi wartościami LEP.

3.2. Analiza mas cząsteczkowych stałych żywic epoksydowych

Przy użyciu chromatografii żelowej GPC dokonano oznaczenia mas cząsteczkowych stałych żywic epoksydowych otrzymanych w wyniku poliaddycji EDBPA z BPA i DN (zmieszanych w różnych stosunkach molowych), w obecności 2-MI jako katalizatora. Wyniki zaprezentowano w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń mas cząsteczkowych stałych żywic epoksydowych otrzymanych z EDBPA, BPA i/lub DN

Symbol żywicy*	\bar{M}_{LEP} [g/mol]	GPC \bar{M}_n [g/mol]	GPC \bar{M}_w [g/mol]	GPC PDI
0-DN-B	1770	2150	4690	2,181
25-DN-B	1786	2080	5540	2,663
50-DN-B	1887	2070	5400	2,609
75-DN-B	1818	2100	4730	2,252
100-DN-B	1786	2020	4430	2,193
0-DN _K -B	1802	2180	4760	2,183
25-DN _K -B	1754	1765	4510	2,555
50-DN _K -B	1786	1980	4610	2,328
75-DN _K -B	1802	2045	4610	2,254
100-DN _K -B	1786	2005	4380	2,185

* Indeks *K* w symbolu żywicy oznacza syntezę przeprowadzaną w warunkach konwencjonalnych.

Wszystkie stałe żywice epoksydowe, tzn. zarówno te, które zostały zsyntezowane w polu mikrofalowym, jak i te otrzymane w warunkach konwencjonalnych, charakteryzują się zbliżonymi wartościami liczbowo średniej masy cząsteczkowej. Istnieją jednak wyraźne różnice w wartościach współczynników polidispersji (PDI). Żywice otrzymane z EDBPA i mieszaniny BPA+DN (zmieszanych w różnych proporcjach wagowych), charakteryzują się wyraźnie większymi wartościami PDI, w porównaniu do żywic które zostały otrzymane na bazie EDBPA i tylko jednego monomeru dihydroksylowego (tj. EDBPA+BPA lub EDBPA+DN). Różnice pomiędzy wartościami średniej masy cząsteczkowej uzyskanej na podstawie analizy GPC (\bar{M}_n) oraz wyliczonej na podstawie LEP (\bar{M}_{LEP}), wynoszące nawet 20%, wynikają prawdopodobnie z faktu, że do kalibracji chromatografu użyto wzorców polistyrenowych, powszechnie wykorzystywanych w tego typu analizach.

4. Wnioski

Przedstawiono nową metodę syntezy stałych żywic epoksydowych na drodze reakcji poliaddycji w stopie, przeprowadzanej w polu promieniowania mikrofalowego. Surowcami użytymi do syntez były: bisfenol A (BPA) i binaftol (DN), zmieszane ze sobą w proporcjach: 0:100; 25:75; 50:50; 75:25 i 100:0 oraz eter diglicydylowy bisfenolu A (EDBPA). Katalizatorem poliaddycji był 2-metyloimidazol (2-MI). Otrzymane stałe żywice epoksydowe scharakteryzowano pod kątem zawartości grup funkcyjnych (oznaczenie liczby epoksydowej LEP) oraz rozkładu mas cząsteczkowych (chromatografia żelowa GPC). Wszystkie otrzymane stałe żywice epoksydowe charakteryzują się stabilnymi, zgodnymi z wyliczeniami teoretycznymi wartościami LEP oraz zbliżonymi wartościami liczbowo średnich mas cząsteczkowych. Występują jednak pewne różnice w wartościach współczynników polidispersji (PDI). Na uwagę zasługuje fakt, że w polu promieniowania mikrofalowego obserwuje się wydłużenie czasu reakcji (a więc zmniejszenie reaktywności kompozycji), w miarę jak wzrasta udział DN, w mieszaninie reakcyjnej. Jednocześnie warto podkreślić, że w każdym przypadku reakcje zachodzące w polu promieniowania mikrofalowego przebiegały w czasie dwukrotnie krótszym w porównaniu do analogicznych syntez konwencjonalnych.

Literatura

- [1] Muskopf J.W., Mccollister S.B., *Epoxy Resins*; „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, (6th Edition – Electronic Release); Wiley-VCH; Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore 2002.
- [2] Rynek Chemiczny, 2004, 7-8.
- [3] Brojer Z. i in., PRL Pat. Nr 47 800 (1961); PRL Pat. nr 47 947, 1961.
- [4] Gannon J., *Epoxy Resins*, 1994, 9, 730-755, „Encyklopedia of Chemical Technology”, (4th Edition); Wiley-Interscience Publication; New York 1994, (ed. Kirk R.E., Othmer D.F.).
- [5] Bogdal D., Pielichowski J., Penczek P., Gorczyk J., Kowalski G., *Synthesis of elevated-molecular-weight epoxy resins with aid of microwaves*, Polimery 2002, 47(11-12), 842-844.
- [6] Bogdal D., *Microwave-assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures*, „Tetrahedron Organic Chemistry Series: Volume 25”, Elsevier, Oxford, 2005.
- [7] Bogdal D., Gorczyk J., *Microwave assisted synthesis and determination of chain branching in solid epoxy resins using ¹H NMR spectrometry*, Polymer 2003, 44(26), 7795-7800.
- [8] Wang C.S., Lee M.C., *Multifunctional naphthalene containing epoxy resins and their modification by hydrosilation for electronic application*, Polym. Bull., 1998, 40, 623-630.
- [9] Jedliński Z. i in., *Żywice epoksydowe o zwiększonej wytrzymałości termicznej*, Polimery, 1967, 12(7), 323-328.
- [10] Jedliński Z. i in., *Żywica epoksydowa EGDN – nowe tworzywo o podwyższonej odporności cieplnej*, Polimery, 1974, 19(12), 587-591.
- [11] Czub P. i in., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.