

Sinteza in karakterizacija poliestrskih zamreževal

Synthesis and Characterization of Polyester Crosslinking Agents

M. Kastelic, *Color, 61215 Medvode*

M. Žigon, T. Malavašič, *Kemijski inštitut, P.O.B. 30, 61115 Ljubljana*

Pri sintezi trifunkcionalnih poliestrov, zamreževal za epoksidne smole, smo izhajali iz trimetilolpropana, adipinske kisline in različnih diolov: etilenglikola (EG) in višjih homologov (2EG, 3EG, 4EG, poli-EG PEG 400), 1,2-propilenglikola (PG), 1,4-butandiola (BD), 1,5-pentandiola (PD) in politetrametilenglikola (PTMO 650). Poliestre smo opredelili z infrardečo kromatografijo (SEC) in z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), s katero smo zasledovali tudi potek zamreženja epoksidnih smol. Sintetizirana poliestrska zamreževala povečajo fleksibilnost zamreženih epoksidnih smol, kar kažejo nižje vrednosti temperature steklastega prehoda (T_g) v primerjavi s T_g vrednostmi epoksidnih smol, zamreženih samo v prisotnosti pospeševala.

Ključne besede: poliestri, sinteza, opredelitev, epoksidne smole, zamreževanje.

Various trifunctional polyesters, based on trimethylolpropane, adipic acid and different diols, were synthesized as crosslinking agents for epoxy resins. The following diols were selected: an ethylene glycol homologous series (EG, 2EG, 3EG, 4EG, poly-EG PEG 400), 1,2-propylene glycol (PG), 1,4-butanediol (BD), 1,5-pentanediol (PD), and polytetramethylene glycol (PTMO 650). The synthesized polyesters were characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), size exclusion chromatography (SEC) and differential scanning calorimetry (DSC), which was also used for measuring the curing reaction of epoxy resins. Epoxy resins crosslinked with the polyesters had lower glass transition temperatures (T_g) than epoxy resins, crosslinked in the presence of a catalyst only, which indicated that the synthesized polyesters increase the flexibility of the cured epoxy resins.

Key words: polyesters, synthesis, characterization, epoxy resins, crosslinking.

1 Uvod

Epoksidne smole običajno zamrežujemo s spojinami z aktivnimi vodikovimi atomi, pri čemer nastanejo tridimenzionalni netopni in netačljivi produkti, ki se odlikujejo z zelo dobrimi kemičnimi, mehanskimi, termičnimi in električnimi lastnostmi. Vrsto smole in zamreževala izberemo glede na želene fizikalne in kemične lastnosti, postopek predelave in glede na področje uporabe¹. Pri premaznih sistemih se kot zamreževala običajno uporabljajo poliestri, ki nastajajo pri reakciji diolov ali poliolov z di- ali polikarboksilnimi kisljinami. Z ustreznimi kombinacijami kisljin in alkoholov je mogoče pripraviti produkte z različnimi kemijskimi in mehanskimi lastnostmi^{2,3}. Namen našega dela je bil sintetizirati trifunkcionalne poliestre kot zamreževala za epoksidne smole, jih opredeliti in ugotoviti njihov vpliv na lastnosti zamreženih produktov.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Za sintezo poliestrov smo uporabili trimetilolpropan (TMP, Perstorp Polyols), adipinsko kislino (AK, Bass) in različne diole: etilenglikol (EG, Kemika), dietilenglikol (2EG, JLC-Chemie), trietilenglikol (3EG, Fluka), tetraetilenglikol (4EG, Fluka), polietilenglikol (PEG 400, Riedel-de-Haen), 1,2-propilenglikol (PG, Alkaloid), 1,4-butandiol (BD, Fluka), 1,5-pentandiol (PD, Merck) in politetrametilenglikol (PTMO 650, BASF). Zamreževali smo dve vrsti epoksidnih smol: Araldit GT 7004 z višjo povprečno molsko maso (Ciba Geigy) in Rütapox 0164, t.j. diglicidileter bisfenola A (Bakelite). Pospeševalo je bil 1-metilimidazol (Aldrich).

2.2 Sinteza

Sinteza je potekala v inertni atmosferi v talini pri temper-

aturi $195 \pm 2^\circ\text{C}$. Reaktante smo dozirali istočasno. Reakcijo smo ustavili po 4-5 urah, ko se je vrednost kislinskega števila ustalila. Sintetizirani poliestri so brezbarvni do rahlo rumeno obarvani pastozni produkti.

2.3 Metode

Infrardeče (IR) spektre smo posneli na IR spektrometru firme Perkin - Elmer, model 1420. Porazdelitev molske mase smo izmerili s tekočinskim kromatografom firme Perkin-Elmer primerjalno na polistirenske standarde. Uporabili smo detektor diferenčni refraktometer, kolono PLgel 5 μm Mixed in mobilno fazo tetrahidrofuran (THF) s pretokom 1 ml/min. ^1H in ^{13}C NMR spektre poliestrov smo posneli na spektrometru Varian VXR 300 v devteriranem kloroformu. Temperaturo steklastega prehoda (T_g) in potek zamreženja epoksidnih smol smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin-Elmer, DSC-7. Za določitev T_g smo vzorce segrevali v območju od -70°C do $+100^\circ\text{C}$ s hitrostjo $20^\circ\text{C}/\text{min}$, potek zamreženja pa smo spremljali v temperaturnem območju od 25°C do 250°C s hitrostjo segrevanja $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Za meritve poteka zamreženja smo pripravili zmesi epoksidnih smol in poliestrov v ekvivalentnem razmerju karboksilnih in epoksidnih skupin, z dodatkom 2 mol% pospeševala 1-metilmidazola.

3 Rezultati in diskusija

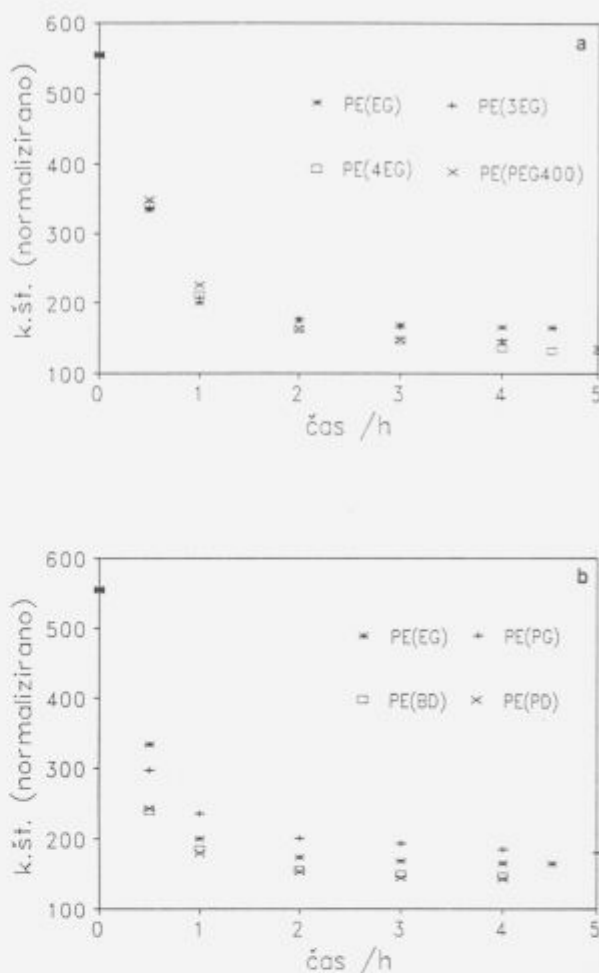
3.1 Sinteza

Potek reakcije smo zasledovali s spremembo kislinskega števila v odvisnosti od časa (slika 1). Po hitrem začetku hitrost reakcije s časom pada, kar je posledica zmanjševanja koncentracije in reaktivnosti funkcionalnih skupin ter naraščanja viskoznosti reakcijske zmesi. Pri homologih etilenglikola (slika 1a) ni večjih razlik v hitrosti reakcij. Primerjava poliestrov, ki se med seboj razlikujejo po številu $-\text{CH}_2-$ skupin v molekuli (slika 1b) pa kaže, da je reakcija potekala približno enako hitro pri PD in BD, nekoliko počasneje pri EG in najpočasneje pri PG, kar smo pripisali manj reaktivni sekundarni hidroksilni skupini in sterični oviranosti zaradi razvejane strukture PG.

3.2 Opredelitev sintetiziranih produktov

Strukturo produktov smo določili z IR in NMR spektroskopijo⁴. Zaestrenje trimetilolpropana in diolov poteka preko karboksilnih skupin adipinske kisline. Zaradi prebitka kisline so verige poliestrov zaključene s funkcionalnimi karboksilnimi skupinami. V nekaterih vzorcih (PE(PG), PE(EG) in PE(BD)) je prisotna tudi nezreagirana adi-pinska kislina, kar potrjujejo tudi rezultati SEC analize. Z izključitveno kromatografijo (SEC) smo določili porazdelitev molske mase poliestrov (tabela 1), pri nekaterih sintezah pa smo spremljali tudi potek reakcije (slika 2). Najnižjo porazdelitev molske mase ima poliester PE(PEG₄₀₀), najnižja povprečna molske mase pa ima produkt PE(PG), kar nakazuje manjšo reaktivnost PG v primerjavi z drugimi dioli.

Vrednosti T_g poliestrov padajo od $-47,7^\circ\text{C}$ do $-56,1^\circ\text{C}$ (slika 3), sorazmerno s številom $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ skupin v diolu.



Slika 1: Sprememba normaliziranega kislinskega števila v odvisnosti od časa reakcije za sintezo poliestrov (a) PE(EG), PE(3EG), PE(4EG) in PE(PEG 400) ter (b) PE(EG), PE(PG), PE(BD) in PE(PD).

Figure 1: Normalized acid value as a function of reaction time for the synthesis of polyesters (a) PE(EG), PE(3EG), PE(4EG) and PE(PEG 400), and (b) PE(EG), PE(PG), PE(BD) and PE(PD).

Zniževanje T_g je povezano z zmanjševanjem energijske bariere za rotacijo okoli CH_2-O vezi, kar prispeva k večji fleksibilnosti verige. T_g se znižuje tudi s številom $-(\text{CH}_2)_n-$ skupin diola. Po Grievesonu⁵ vredost T_g pada do $n=8$, podobno kot pri drugih homolognih serijah, nato pa zaradi kristalizacije v metilenskem delu polimera narašča.

3.3 Zamreževanje epoksidnih smol s sintetiziranimi poliestri

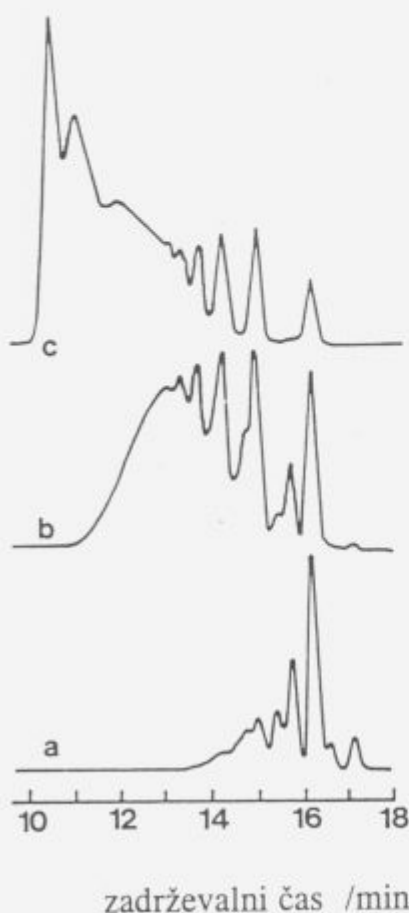
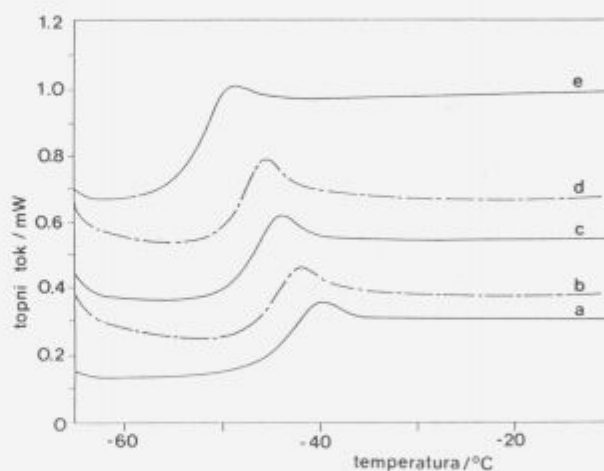
Kinetični parametri za zamreženje nizkomolekularne (Rütapox 0164) in višjemolekularne epoksidne smole (Araldit GT 7004) so zbrani v tabeli 2.

Glede na to, katero epoksidno smolo smo uporabili, jih lahko razvrstimo v dve skupini: za Rütapox 0164 so entalpije reakcij (ΔH), izračunane na ekvivalent kislinskih oz. epoksidnih skupin, $\approx -80 \text{ kJ/mol}$, za Araldit 7004

Tabela 1: Porazdelitev molske mase sintetiziranih poliestrov**Table 1:** Molar mass distribution of synthesized polyesters

Poliester	Povprečja molske mase		Indeks polidisperznosti M_w/M_n
	M_n g/mol	M_w g/mol	
PE(EG)	1.700	6.870	4,04
PE(2EG)	2.460	11.570	4,69
PE(3EG)	2.320	9.800	4,22
PE(4EG)	3.060	12.260	4,01
PE(PG)	1.600	5.180	3,23
PE(BD)	2.420	12.090	4,99
PE(PD)	2.660	11.670	4,39
PE(PTHF ₆₅₀)	3.450	11.250	3,44
PE(PEG ₄₀₀)	2.600	7.560	2,91

odziv detektorja

**Slika 2:** SEC krivulje reakcijskih produktov sinteze PE(BD) po (a) 15 min, (b) 30 min in (c) končni produkt**Figure 2:** SEC curves of the reaction products of the synthesis PE(BD) after (a) 15 min, (b) 30 min and (c) final product**Slika 3:** DSC krivulje poliestrov (a) PE(EG), (b) PE(2EG), (c) PE(3EG), (d) PE(4EG) in (e) PE(PEG 400).**Figure 3:** DSC curves of polyesters (a) PE(EG), (b) PE(2EG), (c) PE(3EG), (d) PE(4EG) and (e) PE(PEG 400).

pa so ≈ -170 kJ/mol, kar pomeni, da pri slednjem potekajo ob reakciji z zamreževalom še druge reakcije. Na to kažejo tudi kinetični parametri zamreževanja obeh epoksidnih smol v prisotnosti pospeševala. Sklepamo, da pri Aralditu poteka ob zaestrenju epoksidnih skupin v večji meri tudi zaestrenje preko hidroksilnih skupin. Zamreževanje epoksidnih smol s sintetiziranimi poliestri vpliva na znižanje T_g (tabela 2) in torej na večjo fleksibilnost zamreženih produktov.

4 Zaključki

Sintetizirali smo trifunkcionalna poliestrska zamreževala na osnovi trimetilolpropana, adipinske kisline in različnih diolov. Hitrost zaestrenja se razlikuje glede na vrsto diola: najhitreje in do najvišje pretvorbe je potekalo zaestrenje s pentandiolom in butandiolom. Analiza sintetiziranih produk-

Tabela 2: Kinetični parametri za zamreževanje epoksidnih smol v prisotnosti 2 mol% 1-metilimidazola**Table 2:** Kinetic parameters for the crosslinking reactions of epoxy resins in the presence of 2 mol% 1-methylimidazole

Epoksid	Poliester	ΔH (kJ/mol)	Tr (°C)	E_a (kJ/mol)	n	T _g (°C)
Rütapox 0164	PE(EG)	- 86,2	153,5	70,9 ± 0,4	1,2	- 7,1
Rütapox 0164	PE(2EG)	- 78,9	157,8	73,1 ± 1,0	1,1	- 20,4
Rütapox 0164	PE(BD)	- 83,1	156,0	65,2 ± 0,5	1,0	- 22,0
Rütapox 0164	PE(PD)	- 76,6	156,3	70,1 ± 0,8	1,0	- 24,9
Araldit 7004	PE(3EG)	- 164,0	175,0	38,8 ± 2,7	0,8	12,7
Araldit 7004	PE(4EG)	- 173,7	172,0	24,4 ± 2,1	0,5	- 4,0
Araldit 7004	PE(PEG ₄₀₀)	- 200,9	174,5	46,0 ± 0,4	0,8	- 14,8
Araldit 7004	PE(PTHF ₆₅₀)	- 175,3	184,5	53,3 ± 0,4	1,0	< 70,0
Rütapox 0164		- 37,2	123,0	107,0 ± 3,4	1,5	27,2
Araldit 7004		- 53,6	141,8	161,1 ± 8,5	1,7	80,0

tov z IR in NMR spektroskopijo je potrdila pričakovano strukturo poliestrov s prostimi karboksilnimi skupinami. Poliestri z dietilenglikolom, tetraetilenglikolom, butandiolom in pentandiolom imajo višja povprečja molske mase kot ostali poliestri. Indeks polidisperznosti je med 3 in 4. Temperatura steklastega prehoda (T_g) poliestrov je pod - 38°C. S podaljševanjem verige diola (t.j. s številom -(CH₂)₂-O- ali -CH₂- skupin v diolih) vrednosti T_g padajo. Entalpija zamreževanja nizkomolekularne smole je bila ≈ -80 kJ/mol, entalpija zamreževanja višjemolekularne smole pa je bila ≈ -170 kJ/mol. Razliko smo pripisali večjemu obsegu dodatnih reakcij zamreženja višjemolekularne epoksidne smole. Poliestrska zamreževala vplivajo na znižanje T_g zamreženih epoksidnih smol.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

- ¹ L. V. McAdams, J. A. Gannon, Epoxy Resins, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- ² C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988.
- ³ T. A. Misev, Powder Coatings, Chemistry and Technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
- ⁴ M. Kastelic, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 1993.
- ⁵ B. M. Grieverson, The glass transition temperature in homologous series of linear polymers, Polymer, 1, 499 (1960).