

PIOTR KRÓL¹⁾, BOŻENA KRÓL¹⁾, EUZEBIUSZ DZIWIŃSKI²⁾

Wpływ warunków syntezy na właściwości małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej

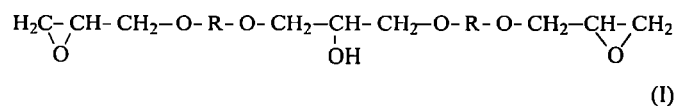
INFLUENCE OF THE SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF LOW-MOLECULAR WEIGHT EPOXY RESIN

Summary — The effects of reaction time (Table 1), temperature (Table 2), propan-2-ol presence (Fig. 2), quantities of water present in the mixture (Fig. 3) on the properties of low-molecular weight epoxy resin were investigated. Principal criterion selected for evaluation of the resin properties was as high as possible content of bisphenol A diglycidyl ether (EDGD) (or the smallest content of hydroxyl groups) and low content of oligomeric by-products (lower and higher). Optimal conditions of the resin synthesis were determined as follows: temperature 40°C, addition time 90 min, 5.5 wt. % of water in the addition reaction, 16 wt. % of 2-propanol as additive, using of 45% aqueous solution of NaOH. Chemical composition of the resin obtained was compared with the composition of commercial resin Epidian 6 (Table 3, Figs. 4—6) using GC/MS method. It has been found that carrying of the synthesis without its separation to addition and condensation steps let both eliminate the time-consuming process of the addition reaction product purification and minimize epichlorohydrin consumption.

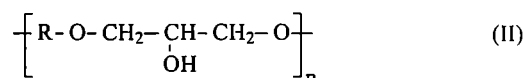
Key words: low-molecular weight bisphenol A epoxy resin, one step synthesis, composition, optimal synthesis conditions.

Żywice epoksydowe wytwarza się w przemyśle metodą dwuetapową, obejmującą reakcje addycji i kondensacji (dehydrohalogenacji). Substancje wyjściowe w tym procesie to najczęściej epichlorohydryna (ECH) oraz 4,4'-dihydroksydifenylo-2,2-propan (bisfenol A zwany też dianem). Zwykle epoksydowanie dianu za pomocą ECH zachodzi w obecności rozpuszczalnika; jest nim bądź dodawana w nadmiarze epichlorohydryna, bądź też dodatkowo wprowadzony rozpuszczalnik organiczny, którego obecność powoduje znaczne skrócenie czasu przebiegu procesu technologicznego [1].

Oprócz podstawowych, znanych powszechnie reakcji addycji i kondensacji prowadzących do żywic epoksydowych, w mieszaninie substratów przebiegają też reakcje uboczne. W ich wyniku mogą powstawać oligomery eterowe:



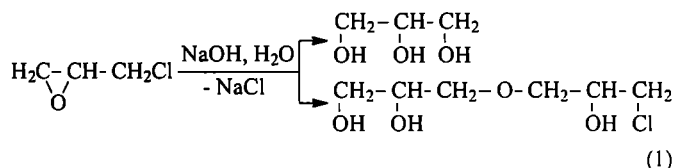
oraz ich wyższe homologii o powtarzającej się jednostce:



We wzorach (I) i (II) R oznacza fragment dianowy.

Konsekwencją tych reakcji jest niepożądany wzrost lepkości powstającej żywicy epoksydowej [2].

Niezależnie od powyższego, w warunkach procesu mogą również zachodzić niekorzystne reakcje hydrolizy lub kondensacji samej epichlorohydryny [3]:



Wszystkie wspomniane powyżej reakcje uboczne powodują, że produkt końcowy charakteryzuje się złożonym składem chemicznym. W przypadku użycia alkoholu jako dodatkowego rozpuszczalnika mogą zaistnieć inne jeszcze reakcje, przyczyniające się do zwiększenia niejednorodności składu żywicy. Bardziej szczegółowo zagadnienie używania rozpuszczalników w omawianym procesie zostanie omówione w dalszym tekście.

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, ul. Energetyków 4, 47-220 Kędzierzyn-Koźle.

Stwierdzono, że stosując duży nadmiar ECH w stosunku do dianu otrzymuje się żywicę zawierającą ok. 88% mas. eteru glicydyłowego dianu (EDGD) i 12% mas. wyższych oligomerów [4].

SYNTEZA MAŁOCZĄSTECZKOWYCH ŻYVIC EPOKSYDOWYCH

Nasze zainteresowanie skupia się obecnie na małowcząsteczkowych żywicach epoksydowych (EP), czyli na ciekłych dianowych EP o M ok. 400 g/mol, wynikającej z tego liczbie epoksydowej (LE) = 0,45—0,58 mol/100 g oraz statystycznym stopniu poliaddycji [wartość n we wzorze (II)] mniejszym od 1. Są one produkowane w Polsce w ZCh Sarzyna SA pod nazwami handlowymi „Epidian” 3, 4, 5 i 6. Najlepsze właściwości użytkowe i uznanie odbiorców wykazują „Epidiany” 5 i 6 [5].

Żywice te stosuje się do wyrobu chemoodpornych lakierów i emalii, spoiw, klejów, wodorozcieńcalnych farb epoksydowych oraz kompozycji do otrzymywania laminatów, zawierających włókno szklane stanowiące chemicznie odporne i wytrzymałe wypełnienie [6—8].

W celu poprawienia jakości żywic małowcząsteczkowych jako cennych półproduktów w otrzymywaniu wyrobów lakierniczych oraz ekonomiki procesu ich wytwarzania dąży się do uzyskania produktu o jak największej zawartości EDGD — czyli o minimalnym ciężarze cząsteczkowym — a zarazem o możliwie małej zawartości małowcząsteczkowych (niższych) oligomerów ECH, które przyczyniają się do zwiększenia toksyczności żywicy na etapie pokrywania nią zabezpieczanych powierzchni i potem chemoutwardzania warstwy lakierowej [9].

Żywice o takich właściwościach można otrzymać np. odpowiednio dobierając katalizator reakcji addycji. W pracy [10] zamiast ogólnie używanego NaOH, zastosowaliśmy na etapie addycji metakrzemian sodu i chlorek benzylotrietyloamoniowy (CBTA). Stwierdziliśmy, że wprowadzie obydwie te katalizatory pozwalają na zwiększenie wydajności reakcji, lecz CBTA jest bardziej aktywny, a otrzymywany w jego obecności produkt charakteryzuje się mniejszą zawartością grup hydroksylowych i, co najważniejsze, większą LE . Zaobserwowaliśmy — a jest to bardzo ważne — całkowite przereagowanie dianu już w warunkach stosunku molowego ECH:dian 5:1. Stanowi to istotne zmniejszenie zawartości ECH w porównaniu z tradycyjnie realizowaną w Polsce technologią, zgodnie z którą stosunek ten wynosi 6,5:1. Konsekwencją tego jest oczywiście korzystny wzrost wydajności reakcji w przeliczeniu na ECH. Po zakończeniu addycji nieprereagowaną ECH oddestylowuje się ze środowiska reakcji w postaci azeotropu z wodą i po oddzieleniu warstwy wodnej zawraca do środowiska reakcji.

W syntezie żywic epoksydowych ważny problem stanowi regulowanie ilości wody w środowisku reakcji.

Obecność wody powoduje wprawdzie wzrost szybkości reakcji ubocznych, związanych z oligomeryzacją ECH, lecz w środowisku ubogim w wodę powstają jako produkty uboczne polimeryczne wielkocząsteczkowe związki ECH i dianu.

Żywice epoksydowe o dużej zawartości EDGD i małym oraz średnim ciężarze cząsteczkowym można otrzymać w wyniku wspomnianego już azeotropowego usuwania wody. Aby uniknąć jednak zbyt małej ilości wody w reaktorze, należy proces destylacji kontrolować, utrzymując zawartość wody w przedziale 0,4—0,6% mas. oraz pH w zakresie 7—9. Korzystnie ilość wody ogranicza się stosując z reguły jako katalizator stężony roztwór NaOH (30—50-proc.) i dozując go do mieszaniny reakcyjnej w dwóch porcjach — jedną na etapie addycji, a drugą podczas kondensacji. W ten sposób otrzymuje się żywice o LE = 0,52 i n > 0,15, zawierające ok. 90% EDGD [7].

Jak już wspomnieliśmy, w syntezie EP bardzo istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik. Ogólnie wiadomo, że reakcje addycji i kondensacji bieżą na granicy faz — organicznej (ECH) i wodnej [11]: addycja na granicy między wodnym roztworem NaOH i roztworem dianu w ECH, a kondensacja — między wodnym roztworem NaOH i organiczną fazą kondensatu. Najpowszejszym etapem takiego procesu nie jest sama reakcja, lecz dyfuzja substratów do granicy faz i produktów od miejsca ich wytworzenia do wnętrza roztworu. W celu zwiększenia szybkości dyfuzji intensyfikuje się mieszanie i równocześnie dodaje wspólny dla obu faz rozpuszczalnik — najczęściej 2-propanol, tetrahydrofuran, wybrany keton lub nawet węglowodór aromatyczny [2, 7, 12].

Obecność rozpuszczalnika powoduje korzystne zmniejszenie lepkości mieszaniny reakcyjnej i ułatwia proces wyodrębniania EP. Wiadomo z literatury, że rozpuszczalniki protonowe (głównie alkohole) przyspieszają reakcje addycji i dehydrohalogenacji, zmniejszając jednocześnie szybkość hydrolizy epichlorohydryny, ponieważ dodatek takich rozpuszczalników powoduje zwiększenie rozpuszczalności wodorotlenku sodu w fazie organicznej. Stosowanie alkoholi pierwszorzędowych skraca wprawdzie czas reakcji, ale jednocześnie jako produkty uboczne powstają etery glicydyłowe ECH i tych alkoholi. Z tego powodu bardziej korzystne jest wprowadzenie mniej reaktywnych alkoholi drugorzędowych (propan-2-olu) lub nawet trzeciorzędowych [7].

Problem ograniczeń dyfuzyjnych próbuje się także rozwiązać stosując odczynniki współlistniejące na granicy obu faz, mianowicie etery koronowe lub poli(oksyetyleno)diol jako katalizatory przeniesienia fazowego. Stwierdzono, że odczynniki te powodują zintensyfikowanie transportu jonów OH^- do granicy faz i jonów Cl^- od powierzchni w głąb fazy wodnej [13].

Celem niniejszej pracy było ustalenie wpływu zasadniczych parametrów reakcji addycji i kondensacji —

temperatury, czasu, ilości rozpuszczalnika organicznego i wody — na podstawowe właściwości otrzymywanej małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej.

Analizowaliśmy głównie etap addycji prowadzący do utworzenia eteru diglicydyłowego dianu. Reakcję tę prowadziliśmy w warunkach zmniejszonej zawartości epichlorohydryny w jednoczesnej obecności NaOH oraz przebadanego uprzednio CBTA. W większości metod wprowadzających dodatkowo katalizator addycji obydwie procesy są rozdzielone: po zakończeniu addycji usuwa się nadmiar ECH i wodę, produkt rozpuszcza się w rozpuszczalniku i dopiero w następnej kolejności wprowadza się wodny roztwór NaOH jako katalizator kondensacji. W naszych badaniach nie prowadziliśmy oddzielnie tych etapów i w ten sposób uniknęliśmy czasochłonnej operacji oczyszczania półproduktu po zakończeniu addycji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Epichlorohydryna, techn. — Organika—Zachem SA, Bydgoszcz.

— Bisfenol A (dian), techn. — ZCh Blachownia, Kędzierzyn-Koźle.

— Propan-2-ol, cz. — POCh, Gliwice.

— Wodorotlenek sodu, cz.d.a. — PPH Standard, Lublin.

— Chlorek benzylotrietyloamoniowy — Aldrich (Niemcy).

Synteza małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej

W kolbie trój szyjnej pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i termometr umieszczano odpowiednie ilości dianu, epichlorohydryny, propan-2-olu i NaOH. Substraty wprowadzano w następujących stosunkach moliowych:

dian:ECH = 1:5; dian:propan-2-ol = 1:2,85;
dian:NaOH = 1:2,075.

Całość ogrzewano do chwili rozpuszczenia dianu, następnie w ciągu 15 min w temp. 50°C wkraplano 10-proc. wodny roztwór CBTA.

Utworzony addukt poddawano kondensacji, wkraplając do układu reakcyjnego w ciągu 90 min, ciągle mieszając zawartość kolby, 31-proc. roztwór NaOH. Powstały w wyniku reakcji NaCl wymywano gorącą wodą. Stosunek masowy oddzielonej fazy wodnej do fazy organicznej (roztworu żywicy) wynosił zazwyczaj 1:3.

Surową żywicę oczyszczano w wyniku destylacji próżniowej, odprowadzając rozpuszczalnik w ciągu 1 h w temp. 130°C, pod ciśnieniem 40 hPa (pompa olejowa). Stosowano przy tym 2 płuczki zabezpieczające: jedną ze stałym wodorotlenkiem sodu oraz drugą wymrażaną lodem z solą.

W badaniach wpływu warunków syntezy na właściwości żywicy zmieniano następujące parametry:

— czas reakcji addycji w przedziale 15 min—6 h;

— temperaturę reakcji addycji w zakresie 40—80°C;

— zawartość wody w układzie (rozpuszczając CBTA w mniejszej ilości wody i stosując na etapie dehydrohalogenacji bardziej stężony 45-proc. roztwór NaOH);

— w ustalonych optymalnych warunkach (temp. 40°C, czas 90 min, zawartość wody na etapie addycji 5,5% mas., stężenie roztworu NaOH 45%) badano wpływ wprowadzanego dodatkowo do mieszaniny reakcyjnej propan-2-olu.

Metody oceny produktów

— Żywice charakteryzowano metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) za pomocą aparatu „TLC Scanner” firmy Camag (detekcja spektrodensytometryczna). Metoda ta zapewniała precyzyjny rozdział homologicznych oligomerów oraz umożliwiała rejestrację krzywej rozkładu ciężarów cząsteczkowych (RMC). Jako wzorzec zastosowano 10-proc. roztwór EDGD. Fazę nieruchomą stanowił żel krzemionkowy „Silufoł”, na który nanoszono w linii startu 5—10-proc. acetonowy roztwór próbki w postaci pasma długości 20—25 mm. Fazą ruchomą była mieszanina cykloheksanonu (70%) i acetonu (30%). Za podstawę identyfikacji składników służyła wartość współczynnika R_f wyrażona jako stosunek drogi, którą od punktu startowego na płytce przebyła dana substancja (D_s) do drogi, którą w tym czasie przebył rozpuszczalnik (D_r): $R_f = D_s/D_r$ [14, 15].

— Liczbę LE oznaczano zgodnie z normą PN-87/C-89085/13.

— Liczbę hydroksylową (LOH) określano wg normy PN-93/C-89052/03.

— Analizę GC/MS wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego typu „HP 5890 Series II” firmy Hewlett-Packard wyposażonego w detektor masowy typu MSD 5971A oraz stację komputerową typu Chem-Station.

Warunki pracy chromatografu GC: do rozdziału służyła kapilarna kolumna chromatograficzna wykonana z topionej krzemionki (długość 25 m, średnica wewnętrzna 0,2 mm), wypełniona metylofenylosiloksanową fazą stacjonarną typu „SE-52 ULTRA 2” (grubość 0,2 μm). Kolumnę ogrzewano w przedziale temp. 100—290°C z liniowo programowaną szybkością 10 deg/min. Temperatura dozownika typu „split/splitless” wynosiła 290°C, a przepływ gazu nośnego (helu) — 0,5 cm³/min. Stosunek podziału gazu nośnego i analizowanej próbki w dozowniku wynosił 100:1. Próbkę dozowano na kolumnę chromatograficzną w ilościach 1,5—2,0 μdm³ za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona.

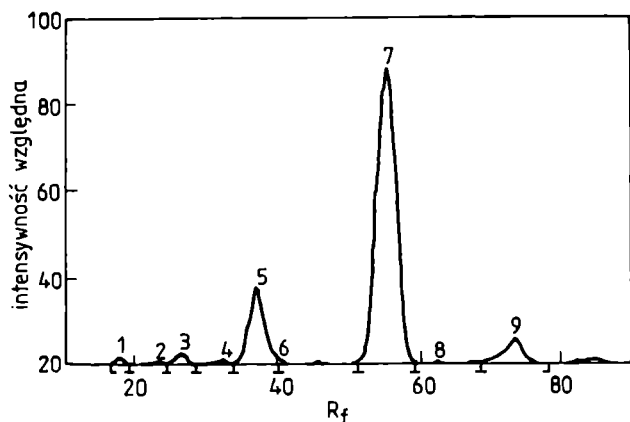
Warunki pracy detektora masowego (MSD): temperatura linii transferowej GC/MS 280°C, temperatura źródła jonów 170°C, energia jonizacji wiązki elektronów

70 eV, napięcie przyspieszające jony 1700 V. Zakres rejestrowanych sygnałów m/z wynosił 14—550 daltonów.

Przed wykonaniem analiz GC/MS próbki poddawano derywatywacji za pomocą *N,O*-bis(trimetylosililo)acetamidu (BSA) w celu otrzymania trimetylosililowych lotnych pochodnych hydroksylowych składników żywicy. Reakcję derywatywacji prowadzono w zamkniętym szczelnie naczynku szklanym zawierającym 5,0 mg badanej próbki oraz 200 μdm^3 BSA, w temp. 120°C, w ciągu 30 min.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Istotnym problemem było wstępne zbadanie jednorodności składu chemicznego otrzymywanych w założonych warunkach żywic. Informacje te uzyskano w wyniku analizy TLC, której przykład podaje rys. 1.



Rys. 1. Chromatogram TLC małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej; piki: 1—6 — wyższe oligomery, 7 — EDGD, 8—9 — niższe oligomery

Fig. 1. TLC chromatogram of low molecular weight epoxy resin; peaks: 1—6 — higher oligomers, 7 — EDGD, 8—9 — lower oligomers

Tabela 1. Wpływ czasu reakcji addycji na skład i charakterystykę żywic epoksydowych (temp. 50°C)

Table 1. Influence of the addition reaction time on the composition and characteristic of epoxy resin (temp. 50°C)

Skład i charakterystyka	Czas reakcji addycji, min:			
	15	90	180	360
Niższe oligomery, % mas.	12,00	10,20	9,80	8,20
EDGD, % mas.	67,50	70,40	70,90	71,00
Wyższe oligomery, % mas.	20,50	20,80	19,30	20,80
LE, mol/100 g	0,553	0,553	0,556	0,548
LOH, % mas.	0,26	0,24	0,24	0,27

Na podstawie zidentyfikowania składników EP skoncentrowaliśmy się na zbadaniu wpływu sposobu prowadzenia syntezy na skład i właściwości żywic.

Z przedstawionych w tabeli 1 danych wynika, że zawartość pożądanego EDGD wynosi ok. 70% mas. i początkowo (do 90 min) zwiększa się nieco z czasem addycji, po czym nie ulega już istotniejszym zmianom. Przedłużanie czasu reakcji nie zmienia również w wyraźny sposób udziału wyższych i niższych oligomerów, aczkolwiek następuje pewne zmniejszenie zawartości pochodzących z ECH oligomerów o mniejszym ciężarze cząsteczkowym — prawdopodobnie ze względu na ich rozkład.

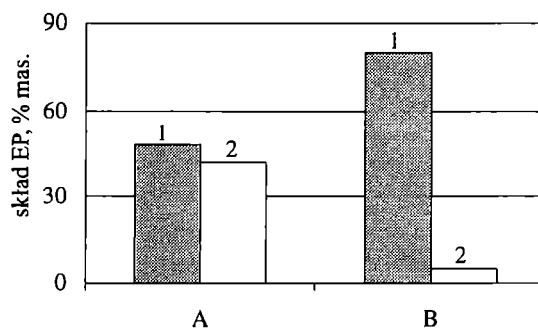
Stwierdziliśmy ponadto, że ze wzrostem temperatury reakcji maleje zawartość EDGD i oczywiście odpowiednio rośnie zawartość pozostałych składników (tabela 2). Ze stałej wartości LE wynika, że na średnią długość cząsteczki żywicy temperatura nie wywiera istotnego wpływu; potwierdza to też mała zmienność wartości LOH. Zatem syntezę można prowadzić w najniższej temperaturze (40°C) z badanego przez nas przedziału (40—80°C), ponieważ jest to najdogodniejsze ze względów ekonomicznych.

Tabela 2. Wpływ temperatury reakcji addycji na skład i charakterystykę żywic epoksydowych (czas reakcji addycji 90 min)

Table 2. Influence of the addition reaction temperature on the composition and characteristic of epoxy resin (addition reaction time 90 min)

Skład i charakterystyka	Temperatura reakcji addycji, °C:		
	80	50	40
Niższe oligomery, % mas.	12,40	9,35	9,80
EDGD, % mas.	68,00	71,25	72,40
Wyższe oligomery, % mas.	19,60	19,40	18,20
LE, mol/100 g	0,556	0,556	0,556
LOH, % mas.	0,22	0,24	0,24

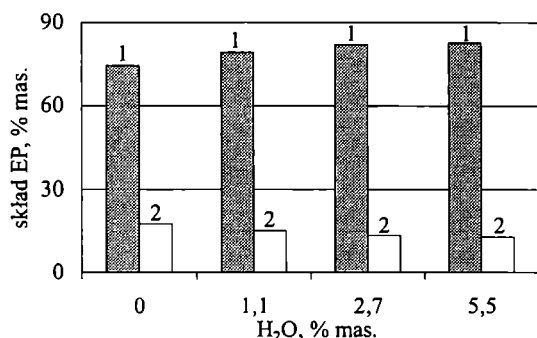
Zaobserwowaliśmy też, że dodatek propan-2-olu do środowiska syntezy EP wywiera korzystny wpływ na jej przebieg zwiększając zawartość EDGD kosztem niż-



Rys. 2. Wpływ obecności propan-2-olu na zawartość EDGD (1) i niższych oligomerów (2) w EP: A — bez dodatku rozpuszczalnika, B — dodatek 16% mas. propan-2-olu

Fig. 2. Influence of the presence of propan-2-ol on the contents of EDGD (1) and lower oligomers (2) in EP: A — without the solvent addition, B — propan-2-ol addition

szych oligomerów (rys. 2). Można więc wnioskować, że obecność drugorzędowego alkoholu powoduje zmniejszenie szybkości hydrolizy ECH w porównaniu ze środowiskiem wodnym oraz znacznie przyspiesza reakcje addycji i dehydrohalogenacji.



Rys. 3. Wpływ ilości wody użytej w reakcji addycji na zawartość EDGD (1) i wyższych oligomerów (2)

Fig. 3. Influence of the quantity of water, used in addition reaction, on the contents of EDGD (1) and higher oligomers (2)

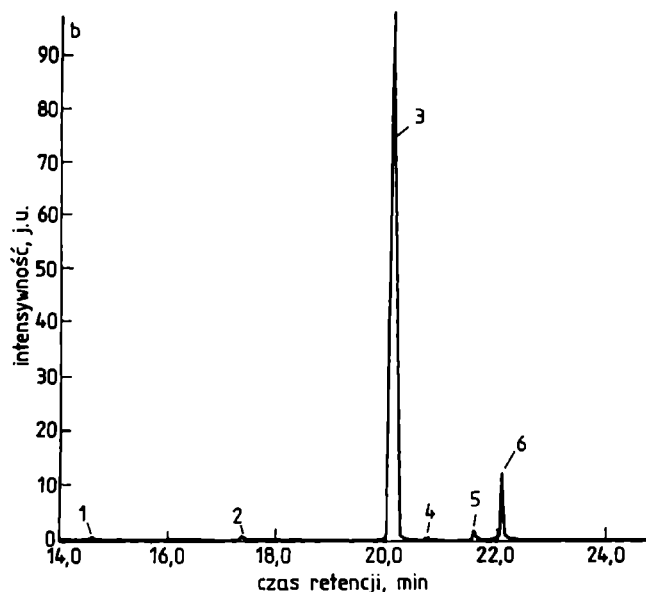
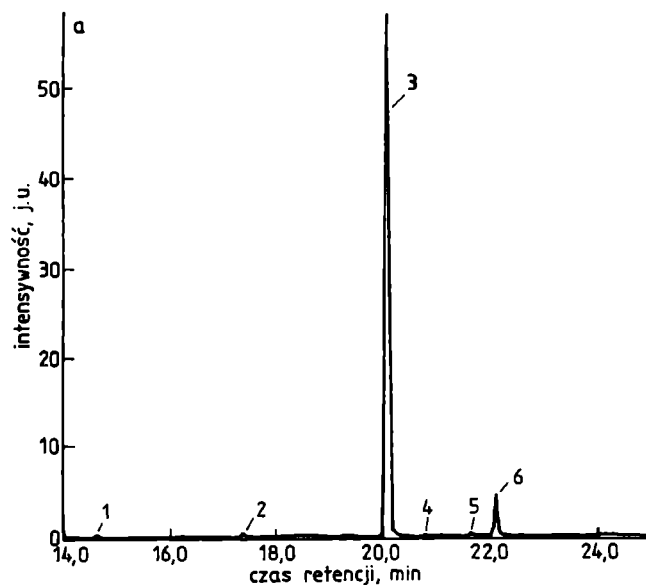
Jak wynika z rys. 3, zwiększanie ilości wody na etapie addycji (w połączeniu ze wspomnianym już równoczesnym zastosowaniem na etapie dehydrohalogenacji roztworu NaOH o stężeniu 45% mas.) powoduje wyraźne korzystne zwiększenie zawartości EDGD z 74,18% mas. do 82,58% mas. oraz znaczne ograniczenie udziału wyższych oligomerów z 17,7% mas. do 12,85% mas.

T a b e l a 3. Skład i charakterystyka żywicy epoksydowej EP13 otrzymanej w optymalnych warunkach i handlowej żywicy „Epidian 6” (EP6)

T a b e l e 3. Characteristic of epoxy resin EP13 obtained at optimal conditions and commercial resin Epidian 6 (EP6)

Charakterystyka	Rodzaj żywicy:	
	EP13	EP6
Niższe oligomery, % mas.	4,57	7,25
EDGD, % mas.	82,58	75,44
Wyższe oligomery, % mas.	12,85	17,31
LE, mol/100 g	0,542	0,515
Wydajność, %	47,76	40,00
LOH, % mas.	0,28	0,51

W końcowej części badań syntetyzowaliśmy w ustalonych optymalnych warunkach żywicę epoksydową (EP13) i porównaliśmy w tabeli 3 charakterystykę tej żywicy oraz handlowej żywicy małowcząsteczkowej „Epidian 6” (EP6). Zatem nasza żywica EP13 ma większą wartość LE i co najważniejsze wykazuje znacznie większy udział EDGD kosztem wyższych i niższych oligomerów. Niezależnie od powyższego zwiększeniu uległa wydajność, co jest zresztą zrozumiałe, ponieważ stosu-



Rys. 4. Chromatogramy GC/MS próbek EP13 (a) i EP6 (b); 1—6 odpowiadają numerom składników w tabeli 4

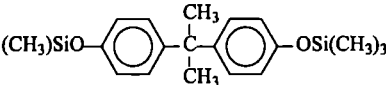
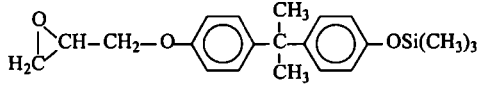
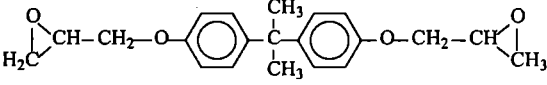
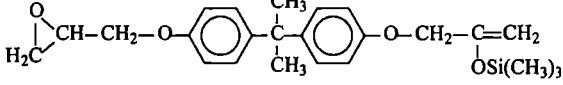
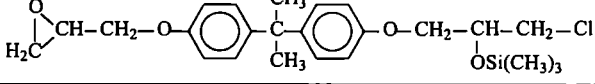
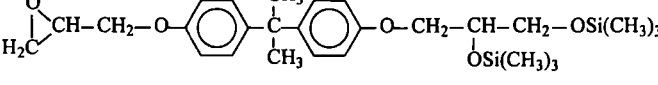
Fig. 4. GC/MS chromatograms of EP13 (a) and EP6 (b) samples. Digits 1—6 refer to the numbers of the components in Table 4

nek ECH do dianu w naszym procesie wynosił 1:5, a nie jak w przypadku „Epidianu 6” 6,5:1. Dodatkowo w celu porównania składu chemicznego żywic EP13 i EP6 otrzymywanych w różnych warunkach, a pośrednio także aby uwierzytelnić wyniki uzyskane metodą TLC, poddano żywice analizie metodą GC/MS. Tabela 4 zawiera charakterystykę składników występujących w tych żywicach.

Z chromatogramów GC/MS (rys. 4) widać, że główny składnik żywicy stanowi eter diglicydylowy dianu (składnik 3), a produkty uboczne w postaci niższych i wyższych oligomerów występują w niewielkich ilościach. Czasy retencji odpowiadających sobie składników

Tabela 4. Lotne związki organiczne (w postaci pochodnych trimetylosililowych z wyjątkiem składnika 3) występujące w próbkach żywic EP6 i EP13

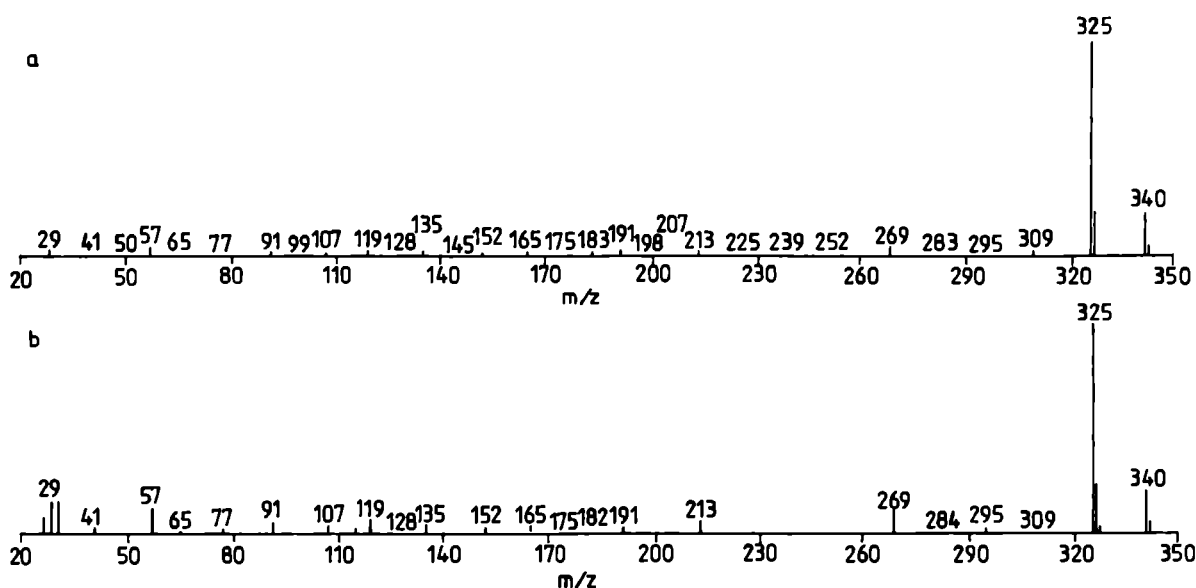
Table 4. Volatile organic compounds (as trimethylsilyl derivatives except component 3) present in the samples of EP6 and EP13 resins

Numer składnika	Czas retencji, min	Wzór chemiczny	Ciężar cząsteczkowy
1	14,58		372
2	17,35		356
3	20,21		340
4	20,71		412
5	21,60		448
6	22,08		502

obu żywic są identyczne, co świadczy o obecności tych samych lotnych związków organicznych.

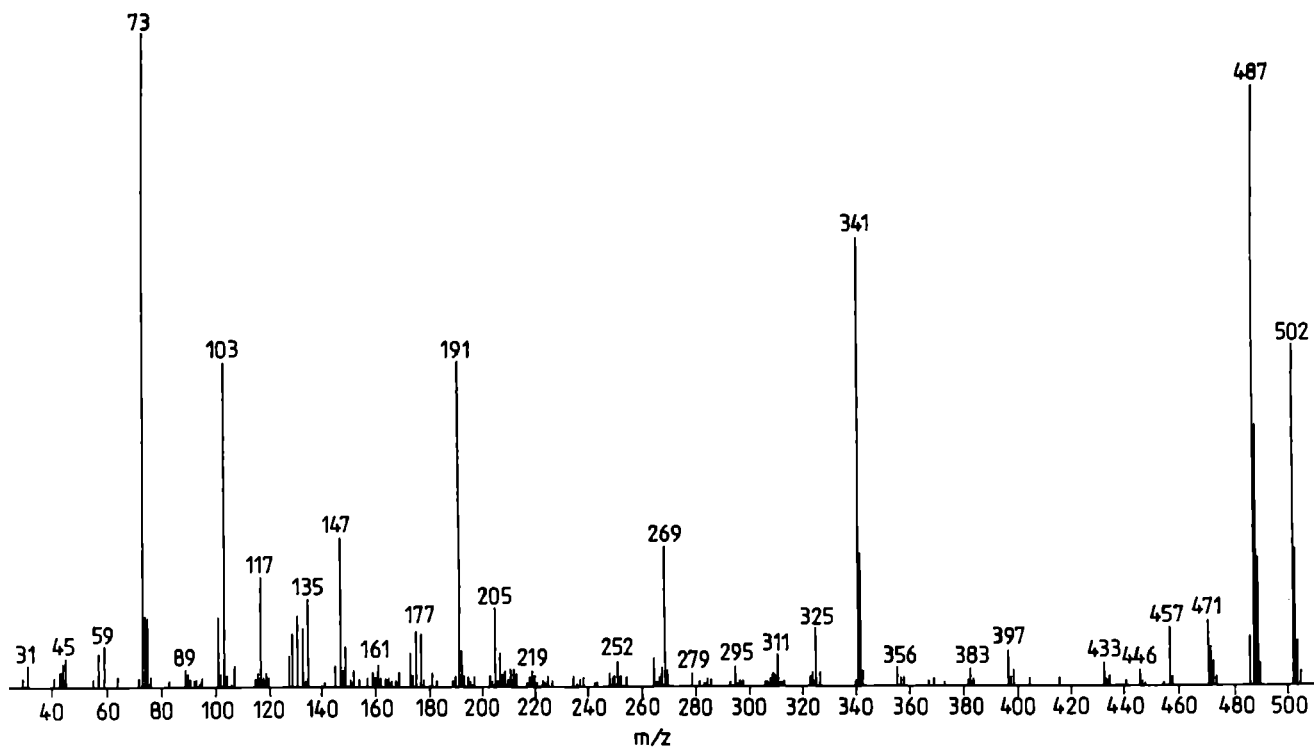
Na podstawie szczegółowej interpretacji widm masowych (rys. 5 i 6) najbardziej lotnych składników (3 i 6) ustalono ich budowę chemiczną. W widmach tych występują pasma odpowiadające jonom molekularnym M^+ , pozwalające na określenie w sposób jednoznaczny cię-

żarów cząsteczkowych identyfikowanych składników. Widmo MS składnika 3 (rys. 5), czyli EDGD, zawiera zarówno pasmo oczekiwanego jonu M^+ o $m/z = 340$, jak i pasma odpowiadające najbardziej charakterystycznym jonom fragmentacyjnym, np. $[M-CH_3]^+$ o $m/z = 325$, oraz pasmo odpowiadające nieznacznym ilościom mniejszych jonów. Z danych tych wynika więc, że obok



Rys. 5. Widmo masowe składnika 3 wg tabeli 4 próbki EP13 (a) oraz katalogowe widmo wzorcowe EDGD (b)

Fig. 5. Mass spectrum of the component 3 (according to Table 4) of EP13 sample (a) and catalogue standard spectrum of EDGD (b)



Rys. 6. Widmo masowe składnika 6 wg tabeli 4 próbki EP6

Fig. 6. Mass spectrum of the component 6 (according to Table 4) of EP6 sample

EDGD w syntetyzowanych żywicach występują oczekiwane pochodne dianu zakończone ugrupowaniami chlorohydrynowymi i glikolowymi (m.in. glicerynowymi), obecne w badanej próbce w postaci odpowiednich pochodnych trimetylosililowych (tabela 4).

Na rys. 6 przedstawiono z kolei znacznie bardziej złożone widmo MS drugiego pod względem ważności składnika 6 z tabeli 4. Z widma tego wynika, że mamy tu do czynienia z mieszaniną kilku lotnych związków zarejestrowanych jako pochodne trimetylosililowe. Są to, oczekiwane na podstawie analizy TLC, pochodne bisfenolu A zakończone ugrupowaniami chlorohydrynowymi ($[M^+]$ o $m/z = 448$) oraz α -glikolowymi ($[M^+]$ o $m/z = 502$). Na widmie MS obok pasm molekularnych tych związków są obecne liczne pasma fragmentacyjne, przy czym fragmentacja przebiega analogicznie jak w przypadku składnika EDGD z dominującymi w zakresie większych wartości ciężarów cząsteczkowych pasmami $[M-CH_3^+]$ o $m/z = 448 - 15 = 433$ oraz $502 - 15 = 487$. Badania te potwierdzają identyczność składu chemicznego naszej żywicy EP13 i produktu handlowego EP6; ponadto są one zgodne z wynikami uzyskanymi metodą TLC.

PODSUMOWANIE

Określiśmy wpływ warunków syntezy małowartościowych żywic epoksydowych (porównywalnych z dotychczas produkowanymi gatunkami, uznawanymi za najkorzystniejsze użytkowo) na ich skład chemiczny.

Za główne kryterium oceny żywicy przyjęliśmy zawartość eteru diglicydylowego dianu oraz stopień zróżnicowania składu chemicznego. Określiśmy optymalne warunki syntezy prowadzącej do żywicy spełniającej te kryteria.

Potwierdziliśmy możliwość zwiększenia zawartości EDGD w żywicy, ograniczenie reakcji ubocznych oraz zwiększenie tym samym wydajności właściwego produktu. Stwierdziliśmy ponadto, że prowadzenie syntezy bez rozdzielania jej na etapy addycji i kondensacji pozwala na wyeliminowanie czasochłonnych operacji oczyszczania pośredniego produktu addycji oraz zmniejsza zużycie epichlorohydryny.

Wyniki analizy GC/MS potwierdziły zgodność składu otrzymanej przez nas żywicy z przemysłową żywicą „Epidian 6” charakteryzującą się bardzo korzystnymi właściwościami użytkowymi.

LITERATURA

1. Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, str. 431.
2. Praca zbiorowa: „Chemia polimerów” t. II (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, str. 288.
3. Korszak W. W.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1981, str. 473.
4. Uglea C. Y.: „Oligomer Technology and Application”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1998, str. 395.

5. „Podstawowe żywice epoksydowe «Epidian»” — prospekt Zakładów Chemicznych Sarzyna SA w Nowej Sarzynie 2002 r.
6. Spychaj S., Spychaj T.: *Polimery* 2001, 46, 60.
7. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: „Żywice epoksydowe”, WNT, Warszawa 1982, str. 40—55.
8. Pielichowski J., Puszyński A.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1994, str. 246.
9. Hałasa E., Heneczkowski M.: *Polimery* 2001, 46, 697.
10. Król P., Król B.: *Polimery* 2002, 47, 184.
11. Penczek P., Rejdych J., Adamska-Rutkowska D., Bończa-Tomaszewski Z.: *Chemicz* 1994, 12, 673.
12. Pielichowski J., Czub P.: *Polimery* 1997, 42, 96.
13. Penczek P., Rejdych J. i in.: *Polimery* 1998, 43, 673.
14. Wiesner I.: *Polimery* 1974, 19, 582.
15. Gouw T. H.: „Nowoczesne metody instrumentalne analizy”, WNT, Warszawa 1976, str. 94.

Otrzymano 18 II 2002 r.^{*)}

^{*)} Przepraszamy Autorów za spowodowane niedopatrzeniem redakcji 3-miesięczne opóźnienie opublikowania powyższego artykułu.