

SAŠA ZLATKOVIĆ<sup>1</sup>  
GORAN NIKOLIĆ<sup>2</sup>  
JAKOV STAMENKOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Farmaceutsko-hemijska  
industrija "Zdravlje-Pharmaco",  
Leskovac

<sup>2</sup>Univerzitet u Nišu,  
Tehnološki fakultet, Leskovac,  
Srbija

NAUČNI RAD

678.686+547.415:535.853:667.633.26

## ODREĐIVANJE STEPENA UMREŽENOSTI NEMODIFIKOVANE EPOKSI SMOLE CIKLOALIFATIČNIM POLIAMINO I POLIAMIDOAMIN UMREŽIVAČIMA METODOM FTIR SPEKTROSKOPIJE

Nemodifikovana epoksi smola GY250 umrežena je cikloalifatičnim poliamino umreživačem HY847 i poliamidoamin umreživačem HY848 u različitim mase-nim odnosima. Stepenu umreženosti epoksi smole i kvantitet neproreagovanih epoksi grupa praćeni su metodom FTIR spektroskopije. Optimalno vreme potpunog umrežavanja, kao mera stepena umreženosti, određivano je merenjem tvrdoće filma indirektnim putem (JUS H.C8.055). Korelacijom parametara koji direktno zavise od stepena umreženosti i vremena primerljivosti epoksi smola definisan je optimalan stehiometrijski odnos 100:18:32 (GY250:HY847:HY848), kao preduslov formiranja dvokomponentnog epoksi sistema relativno veće elastičnosti, adhezivnosti i vodootpornosti.

Epoksi smole sa najširokom praktičnom primenom danas su diglicidni etri bisfenola A. Ovi etri predstavljaju osnovnu komponentu epoksi sistema, kada se kreiraju od linearnih epoksi smola i odgovarajućih polifunkcionalnih umreživača [1].

U industriji premaznih sredstava, epoksi sistemi se koriste kao vezivni materijali kod izrade organskih prevlaka za zaštitu objekata izloženih industrijskoj atmosferi ili objekata u kojima se skladište ili transportuju životne namernice, voda za piće, alkohol, organski rastvarači i druge vrste hemijskih proizvoda [1].

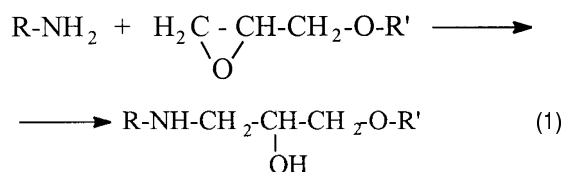
U skladu sa savremenim zdravstvenim i ekološkim zahtevima u ovom radu je ispitivan epoksi sistem bez rastvarača. Novim formulisanjem premaza bez rastvarača mogu se postići skoro ista ili čak bolja svojstva, u nekim aspektima prevaziđu osobine sistema baziranih na rastvaračima. Priroda i vrsta umreživača, koji se upotrebljavaju za otvrdnjavanje epoksi sistema znatno utiču na svojstva premaza. Izbor umreživača i njegova raznolikost strukture omogućavaju komponovanje sistema po želji. Iz toga proizilazi neposredna mogućnost za kreiranje sistema specifičnih zahteva i karakteristika.

U procesu umrežavanja epoksi smola obuhvaćeni su svi hemijski proizvodi u kojima se transformišu nisko-molarni polimer epoksi smole u polimer vrlo velike molarne mase i trodimenzionalne umrežene strukture [2]. Reakcije, koje se odvijaju u procesu umrežavanja epoksi smola prvenstveno se odnose na adiciju umreživača, preko njegovih funkcionalnih grupa na epoksi prsten [3]. Na stepen umreženosti bitno utiče odnos funkcionalnih grupa. Najoptimalniji stepen umreženosti postiže se pri ekvivalentnom odnosu funkcionalnih grupa, koje učestvuju u proces umrežavanja.

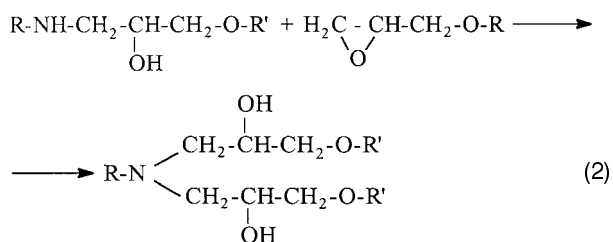
Uticaj temperature na proces umrežavanja je značajan. Na temperaturi nešto ispod 15 °C proces umrežavanja

se znatno usporava, a na temperaturi ispod 10 °C praktično prestaje. U organskim prevlakama bez rastvarača (kao i na bazi rastvarača), epoksi molekuli su umreženi i potpuno dubinski isprepleteni kao i na površini.

Jednostavan reakcioni mehanizam umrežavanja dat je j-nom 1. Vodonikov atom iz primarne amino grupe vezuje se za epoksi grupu, pri čemu se tročlani prsten epoksida otvara, epoksi grupa prelazi u hidroksilnu grupu, a primarna NH<sub>2</sub> grupa prelazi u sekundarnu = NH grupu.



Sekundarna amino grupa reaguje sa drugom epoksi grupom pri čemu nastaju tercijalna amino grupa i hidroksilna grupa, koja potiče od epoksi grupe (j-na 2).



Laboratorijska istraživanja su pokazala da ove dve reakcije pokazuju istu brzinu, pa shodno tome može se reći da među primarnim i sekundarnim amino grupama ne postoji razlika u reaktivnosti [3]. Brzina reakcije umrežavanja epoksi smola sa poliaminima zavisi od njihove hemijske strukture. Tako, aromatični poliamini umrežavaju epoksi smole samo na povišenim temperaturama, dok se umrežavanje epoksi smola sa alifatičnim poliaminima može izvesti i na sobnoj temperaturi. Ova osobina je značajna naročito sa stanovišta površinske zaštite ra-

Adresa autora: G. Nikolić, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac;  
E-mail: goranchem\_yu@yahoo.com  
Rad primljen: Juli 23, 2003.  
Rad prihvaćen: Oktobar 8, 2003.



Tabela 3. Promena tvrdoće filma umrežavanjem epoksi sistema S-250  
Table 3. Change of film hardness by cross-linking the S-250 epoxy system

Dani	1	2	3	6	8	9	10	14	15
Tvrdoća (sec Kō)	22	46	55	70	74	90	112	118	118

Veći broj nezasićenih veza kod ovih umreživača daje veću mogućnost da prilikom umrežavanja dođe do pravilnog reagovanja i rasporeda nezasićenih veza, kao i strukturnog rasporeda unutar "džepova" epoksi smole. Time se dobija homogenija i stabilnija umrežena struktura i umrežena epoksi smola sa znatno boljim fizičko-hemijskim svojstvima.

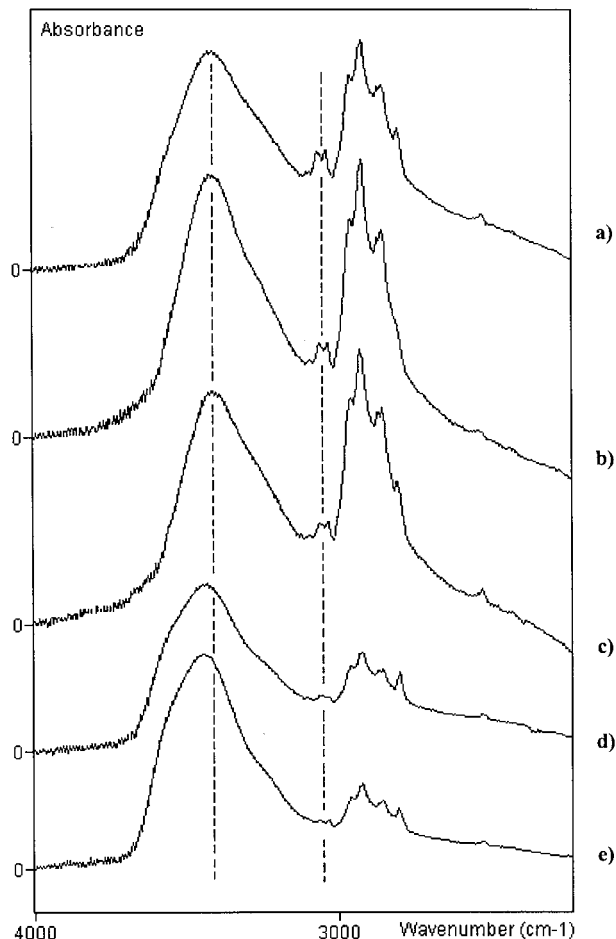
U seriji eksperimentalnih ispitivanja vršena je optimizacija stehiometrijskog odnosa umreživača i epoksi smole, kao što je dato u eksperimentalnom delu. Na osnovu najkraćeg vremena otvrdnjavanja, kao parametra od koga zavisi stepen umreženosti, odabran je kao najoptimalniji stehiometrijski odnos između umreživača HY847:HY848=18:32, odnosno epoksi sistem S-250 (GY250:HY847:HY848=100:18:32). Povećanje tvrdoće ovog sistema u odnosu na dane umrežavanja prikazano je u tabeli 3.

Analizom dobijenih rezultata može se uočiti da stepen tvrdoće postiže konstantnu vrednost u periodu od 10-tog do 14-tog dana, što ukazuje da je proces umrežavanja završen u ovom sistemu posle 14-tog dana. Posle 8-og dana umrežavanja zapaženo je katalitičko dejstvo tercijalnih amina, kao i da se povećanjem koncentracije hidroksilnih grupa proces umrežavanja ubrzava [12].

#### Određivanje sadržaja epoksi grupe spektroskopskom metodom

Karakteristična epoksi grupa kod ispitivane epoksi smole GY250 se može identifikovati [13] na osnovu prisustva traka u IR spektru:  $3060\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  od valentnih CH vibracija epoksi prstena ( $\nu_{\text{CH}}$ ),  $1250\text{ cm}^{-1}$  od valentnih CO vibracija epoksi prstena ( $\nu_{\text{CO}}$ ) i na  $960\text{--}810\text{ cm}^{-1}$  od deformacionih CH vibracija epoksi prstena ( $\gamma_{\text{CH}}$ ). Radi detaljnije analize treba imati u vidu da se u valentnoj IR oblasti traka sa centroidom na  $3055\text{ cm}^{-1}$ , karakteristična za prisustvo epoksi grupa, preklapa sa trakom na  $3036\text{ cm}^{-1}$  koja potiče od valentne CH vibracije aromatičnog prstena. Relativno šira i intenzivna traka na oko  $1247\text{ cm}^{-1}$  predstavlja kombinaciju  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$  i  $\nu_{\text{COC}}$  vibracija, pa je karakteristična za prisustvo ne samo epoksi, već i hidroksilnih i etarskih  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--O--C}_{\text{al}}$  grupa, respektivno.

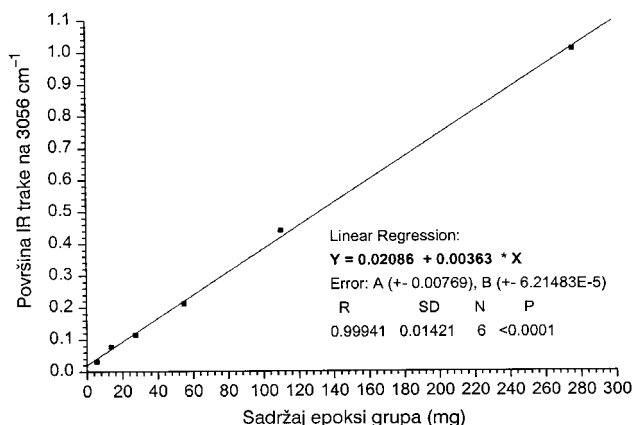
Smanjenje intenziteta i skoro nestajanje IR trake na  $3056\text{ cm}^{-1}$  kod umreženog sistema S-250 (slika 1) karakteriše otvaranje epoksi prstena, njegovu reaktivnost i promenu sadržaja. Ova činjenica daje mogućnost kvantitativnog određivanja reagujućih epoksi grupa tokom umrežavanja, odnosno stepen umreženosti smole. U prilog ovakvom mehanizmu umrežavanja (adicija vodonika iz amino grupe umreživača na epoksi prsten), govori i



Slika 1. Valentna oblast FTIR spektara epoksi smole GY250 (a) i umrežavanog sistema S-250 u određenim vremenskim terminima: 3 (b), 7 (c), 11 (d) i 15 (e) dana

Figure 1. The stretching range of FTIR spectra of the GY250 epoxy resin (a) and the S-250 cross-linked system at specified times: 3 (b), 7 (c), 11 (d) and 15 (e) days

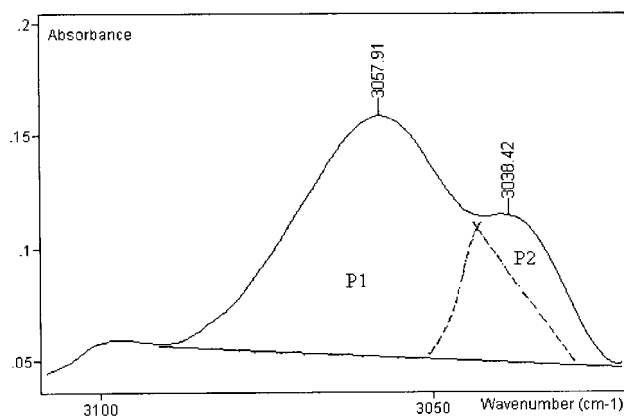
promena intenziteta i položaja trake novoformirane OH grupe u valentnoj IR oblasti na oko  $3430\text{ cm}^{-1}$ , kao i promene intenziteta traka u oblasti  $1450\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  od  $\delta_{\text{OH}}$  i  $\delta_{\text{CH}}$  vibracija, u oblasti  $1150\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  od  $\nu_{\text{CO}}$  i  $\nu_{\text{CC}}$  vibracija, i u oblasti  $960\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  od  $\gamma_{\text{CH}}$  vibracije. Odgovarajući partneri vibracija u deformacionoj IR oblasti epoksi grupa, zbog preklapanja sa vibracijama drugih grupa, isključuju mogućnost praćenja promene njihovog sadržaja u ovoj oblasti. U FTIR spektru umrežene smole S-250 položaj i oblik ostalih traka ostaje nepromenjen, što ukazuje da je benzenov prsten zadržao karakterističnu supstituciju, kao i nepromenjenju etarsku  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--O--C}_{\text{al}}$  vezu, što omogućuje primenu navedene metode.



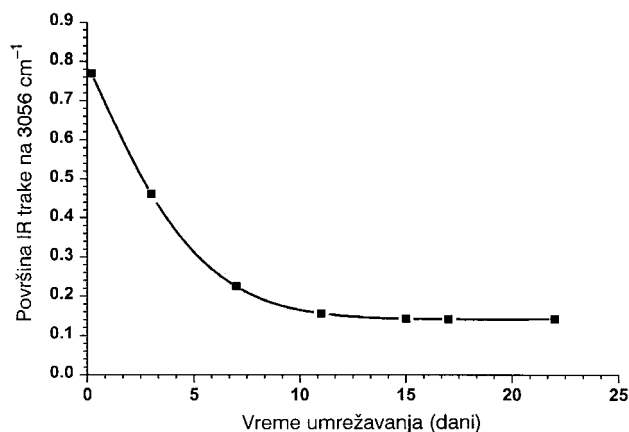
Slika 2. Kalibracioni dijagram sadržaja epoksi grupa u funkciji površine karakteristične IR trake na  $3056\text{ cm}^{-1}$   
 Figure 2. Calibration diagram of the epoxy group content as a function of the characteristic IR band area at  $3056\text{ cm}^{-1}$

Da bi tačno utvrdili kvantitativnu promenu epoksi grupe kod umrežavanog sistema S-250, konstruisan je kalibracioni dijagram sadržaja epoksi grupe (iz epihlorhidrina) prema površini karakteristične IR trake epoksi grupe (slika 2).

Iz snimljenih FTIR spektara umrežavanog sistema S-250, korišćenjem originalnog Win-Bomem&Easy softvera [11], vršeno je očitavanje ukupne površine trake koju čine dva apsorpciona maksimuma u oblasti  $3080\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ . Kako ova traka nastaje preklapanjem pikova reagujuće epoksi grupe ( $\nu_{\text{CH}}$  na  $3056\text{ cm}^{-1}$ ) i nezasićenog aromatičnog prstena ( $\nu_{\text{CH}}$  na  $3038\text{ cm}^{-1}$ ), nije bilo moguće izvršiti precizno razdvajanje. Imajući u vidu da se sadržaj aromatičnih grupa ne menja tokom umrežavanja, udeo površine epoksi grupe (P1, slika 3) određivan je matematičkom metodom pokrivanja kvadrata [14], pri čemu se izračunava procentualni udeo pojedinačnih pikova u odnosu na ukupnu površinu IR trake.



Slika 3. FTIR spektar neumrežene smole GY250 u valentnoj CH oblasti  $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Šrafirana površina P1 predstavlja površinu pika epoksi grupe, a P2 površinu pika aromatičnog prstena  
 Figure 3. FTIR spectrum of the uncrosslinked GY250 resin in the valent CH range at  $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . The marked area P1 represents the area of the epoxy group peak and P2 represents the area of the aromatic ring peak.



Slika 4. Dijagram promene površine IR trake epoksi grupe u funkciji vremena umrežavanja sistema S-250  
 Figure 4. Diagram of the epoxy group IR band area as a function of the cross-linking time for the S-250 system

Promena površine IR pika koja odgovara sadržaju neizreagovale epoksi grupe u procesu umrežavanja prikazana je u funkciji vremena umrežavanja na slici 4.

Iz dobijenih rezultata merenja površine karakteristične IR trake (slika 4), a pomoću kalibracionog dijagrama (slika 2), određivan je preostali sadržaj epoksi grupa u procesu umrežavanja kod sistema S-250 sa vremenom, koji istovremeno predstavlja meru stepena umreženosti smole (tabela 4). Na osnovu sadržaja neizreagovale epoksi grupe u procesu umrežavanja od  $33,7\text{ mg}$  u masi epoksi smole od  $2,0\text{ g}$  određen je maksimalni stepen umreženosti od  $87,1\%$  posle 15 dana za početni zadati stehiometrijski odnos  $100:18:32$  (GY250:HY847:HY848). Bolji stepen umreženosti kod istog sistema se verovatno može postići drugačijim stehiometrijskim odnosom, što će biti predmet budućih istraživanja.

Validnost razvijene FTIR metode u radu proveravana je standardnom hemijskom metodom za određivanje sadržaja epoksi grupe, odnosno epoksi ekvivalenta [15]. Poređenjem dobijenih rezultata sadržaja epoksi grupa hemijskom i spektroskopskom metodom (tabela 4), može se uočiti izuzetno dobro slaganje rezultata sa greškom  $< 3\%$ .

Upoređujući rezultate stepena tvrdoće filma (tabela 3) sa rezultatima stepena umreženosti (tabela 4), može se uočiti da proces umrežavanja u oba slučaja postiže zasićenje u periodu od 10-tog do 14-tog dana ispitivanja, a potpuno završen posle 14-tog dana. Posle ovog perioda smatra se da je proces umrežavanja epoksi sistema S-250 završen i umrežena smola se može eksploatirati u svrsi za koju je planirana.

Razvijena spektroskopska metoda se može primeniti i kod drugih epoksi sistema različitog stehiometrijskog odnosa za određivanje stepena umreženosti, tj. sadržaja epoksi grupe. Kao ograničavajući faktor u primeni ove metode može se uzeti kvalitet dobijenog FTIR spektra ispitivanog sistema što u najvećoj meri zavisi od metode i tehnike pripreme uzorka za spektroskopsku analizu.

Tabela 4. Sadržaj epoksi grupa i stepen umreženosti epoksi sistema S-250 sa vremenom  
Table 4. The epoxy group content and degree of cross-linking of the S-250 epoxy system with time

Vreme (dani)	0	1	3	7	11	15	17	22
Sadržaj epoksi grupe, hemijskom metodom (mg)	260,4	206,8	120,6	56,3	36,9	32,6	32,4	32,5
Sadržaj epoksi grupe, spektroskopskom metodom (mg)	259,8	207,3	121,3	55,5	37,5	33,7	33,6	33,7
Stepen umreženosti smole, spektroskopskom metodom (%)	0	20,4	53,3	78,6	85,6	87,1	87,1	87,1

## ZAKLJUČAK

Merenjem tvrdoće filma indirektnim putem određen je kao optimalan stehiometrijski odnos komponenti 100:18:32 (GY250:HY847:HY848) u procesu formiranja dvokomponentnog epoksi sistema S-250. Optimalno vreme potpunog umrežavanja ovog sistema iznosi 14 dana posle koga sistem ima praktičnu primenu.

FTIR spektroskopija se pokazala dobrom metodom u praćenju i asignaciji karakterističnih promena do kojih dolazi tokom procesa umrežavanja epoksi sistema.

Za određivanje stepena umreženosti epoksi smole i kvantiteta neproreagovanih epoksi grupa razvijena je metoda FTIR spektroskopije. Ovom metodom se dobijaju rezultati sa greškom 3% u poređenju sa standardnom hemijskom metodom.

Na osnovu sadržaja neizreagovane epoksi grupe u procesu umrežavanja od 33,7 mg u masi epoksi smole od 2,0 g određen je maksimalni stepen umreženosti od 87,1% posle 15 dana za početni zadati stehiometrijski odnos 100:18:32.

Korelacijom FTIR spektara i parametara koji direktno zavise od stepena umreženosti, kao i vremena primenivosti epoksi smola može se definisati optimalan stehiometrijski odnos komponenti, kao preduslov formiranja dvokomponentnog epoksi sistema relativno veće elastičnosti, adhezivnosti i vodootpornosti.

## SUMMARY

DETERMINATION OF THE CROSS-LINKING DEGREE OF UNMODIFIED EPOXY RESIN BY CYCLOALIPHATIC POLYAMINE AND POLYAMIDAMINE HARDENERS BY FTIR SPECTROSCOPY

(Scientific paper)

Saša Zlatković<sup>1</sup>, Goran Nikolić<sup>2</sup>, Jakov Stamenković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pharmaceutical and Chemical Industry "Zdravlje-Pharmaco", Leskovac

<sup>2</sup>University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

Unmodified epoxy resin GY250 was crosslinked by the cycloaliphatic polyamino hardener HY847 and polyamidamine hardener HY848 in the different mass ratios. The degree of crosslinking of the epoxy resin and the quantity of unreacted epoxy groups were determined by a spectroscopic FTIR method. The optimal time of complete crosslinking, as a criterion of the degree, was determined by measuring the film hardness indirectly (JUS H.C8.055). The optimal stoichiometric ratio of 100:18:32 (GY250:HY847:HY848) was defined by correlating parameters which directly depend on the degree of crosslinking and the period of application of the epoxy resins, as a prerequisite for forming 2-component epoxy systems which are comparatively more elastic, adhesive and waterproof.

Key words: Epoxy resin • FTIR spectroscopy • Hardener •  
Ključne reči: Epoksi smola • FTIR spektroskopija • Umreživači •

## LITERATURA

- [1] Lj. Rašković, S. Zlatković, Zbornik radova, 18. simpozijum o koriziji i zaštiti materijala, Beograd, (2002) 43-54.
- [2] Ciba Geigy, Publ. Nr 28337/e, Switzerland, 1989.
- [3] Lj. Rašković, Osnovi polimernog inženjerstva, Tehnološki fakultet, Leskovac, (1995) 26-33.
- [4] S. Falicki, Polymer Products Laboratory and Scientific Services Directorate, Ottawa - Canada, Customs Laboratory Bulletin **8(2)** (1996) 41.
- [5] A. Olinga, R. Winzen, H. Rehage, H.W. Siesler, J. Near Infrared Spectrosc. **9** (2001) 1.
- [6] Lj. Rašković, S. Zlatković, Sbornik naučnih radova, Meždunarodna naučno-metodička konferencija, Rossijskaja Federacija, Belgorod, (2003) 140-151
- [7] Ciba Geigy, Publ. Nr 28316/2/e, Switzerland, 1991.
- [8] JUS Standard H.C8.055, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1974.
- [9] Graseby Specac, Sampling techniques for infrared analysis, USA, 1997.
- [10] S. Milosavljević, Strukturne instrumentalne metode, Hemijski fakultet, Beograd, (1994) 49-132.
- [11] Bomem Hartmann&Braun, The Michelson series FT-IR spectrometer, Users guide, Quebec, Canada, (1994) 85-104.
- [12] Lj. Rašković, J. Stamenković, S. Čakić, S. Zlatković, Zbornik radova, Kongres YU Polimeri, Čačak, (2002) SA1-6.
- [13] V. Parikh, Absorption spectroscopy of organic molecules, Addison-Wesley Publ.Co., Ontario-London, 1974.
- [14] N. Poljski, Enciklopedija elementarne matematike, I deo, Zavod za izdavanje udžbenika, Beograd, 1968, 63-69. (Prevod O. Mitrinović).
- [15] JUS Standard G.S1.811, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1990.