

**KIS MENNYISÉGU ADALÉKANYAGOK HATÁSA AZ
EPOXIGYANTÁK TULAJDONSÁGAIRA**

Doktori értekezés

**Irta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta**

**Deme István
okleveles vegyész**

Budapest

1975

Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés	1
II.	Epoxigyanták előállítása és alkalmazása	2
II.1.	Epoxigyantákról általában	2
II.2.	Az epoxidcsoport tulajdonságai és reakciói	9
II.3.	Biszfenol A-epiklórhidrin alapú epoxigyanták előállítása	23
II.3.1.	Folyékony epoxigyanták előállítása	23
II.3.2.	Szilárd epoxigyanták előállítása heterogén fázisú polikondenzációval	26
II.3.3.	Szilárd epoxigyanták előállítása homogén fázisban ömlesztéssel módszerrel	31
II.4.	A biszfenol A alapú epoxigyanták tulajdonságai és alkalmazása	33
II.4.1.	A kereskedelmi gyantatípusok és a jellemzésükre szolgáló paraméterek	33
II.4.2.	Az epoxigyanták zsírsavészterének előállítása és alkalmazása	37
II.4.3.	Térhálósítás polikarbonsav-anhidridekkel	41
II.4.4.	Egyéb alkalmazási módok	45
III.	Preparatív és vizsgálati módszerek	49
III.1.	Az epoxigyanták előállítása	49
III.1.1.	Az epoxi O25 gyanta előállítása	49
III.1.2.	Az epoxi O10 gyanta előállítása	60
III.2.	Az epoxigyanták jellemző tulajdonságainak meghatározása	62

III.2.1.	Az epoxidtartalom meghatározása	52
III.2.2.	A lágypont meghatározása	53
III.2.3.	A határvizkozitás és az átlag- molekulásúly meghatározása	53
III.2.4.	Az epoxi 010 gyanták észterezése dehidratált ricinusolaj-zsír-savval	55
III.2.5.	Az epoxi 025 gyanta térhálósítása Härter 903-mal	56
IV.	Kísérleti eredmények	58
IV.1.	A vizsgálatok célja, az alkalmazott eljárás alapjai	58
IV.2.	Az epoxi 010 gyanták hőstabilitásának vizsgálata	62
IV.3.	Az epoxi 010 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai	75
IV.4.	Az epoxi 025 gyanták hőstabilitásának vizsgálata	89
IV.5.	Az epoxi 025 gyanták térhálósításának vizsgálata Härter 903-mal	93
V.	Az eredmények tárgyalása	100
V.1.	Az epoxi 010 gyanták tulajdonságai	100
V.2.	Az epoxi 025 gyanták tulajdonságai	112
VI.	Összefoglalás	115
VII.	Felhasznált irodalom	118

I. Bevezetés

A PEVDI Vegyi gyáregységében 1968. évtől kezdve folyik a szilárd epoxigyanták teljes skálájának nagyüzemi előállítás. Az immár évi 1000 tonnát meghaladó gyártás során 7 év alatt tekintélyes mennyiségű tapasztalat halmozódott fel részben saját észrevételekből, részben a felhasználóktól kapott információk alapján. Ugyanakkor mind a gyártásnál, mind az alkalmazásnál számos, a szakirodalomban mégsem említett nehézség is felvetődött, melyeknek kiküszöbölése - hazai és tőkés piacon egyaránt keresett cikkről lévén szó - mindig komoly gazdasági előnyt is jelenthet. A tapasztalatok feldolgozása céljából szisztematikus laboratóriumi és félüzemi kísérleteket folytattunk.

II. Epoxigyanták előállítása és alkalmazása

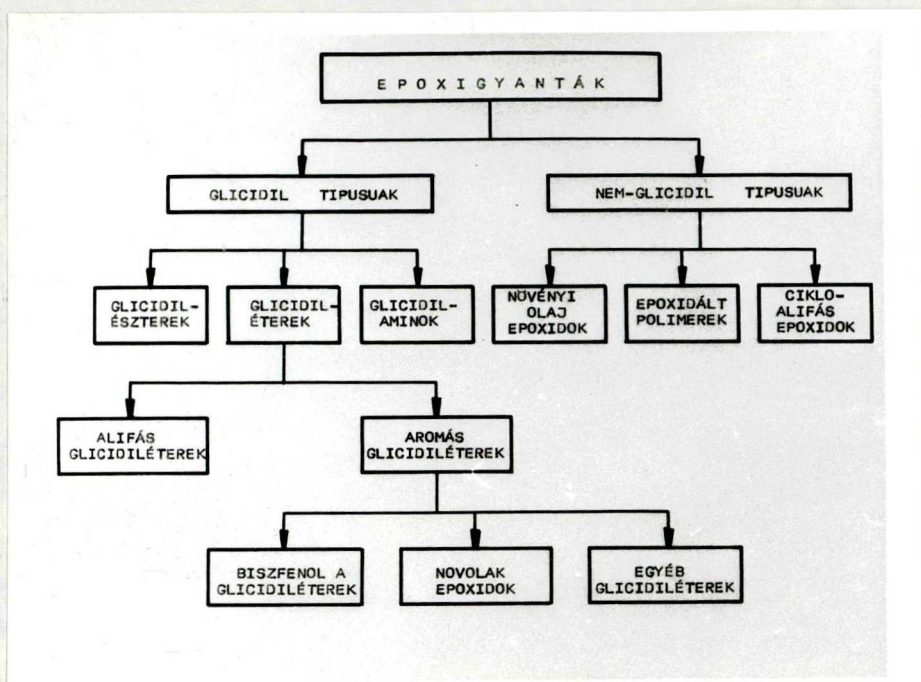
II.1. Epoxigyantákról általában

Az epoxigyanták nevüket jellemző csoportjuktól, a háromtagú oxigéntartalmú heterociklustól, leggyakrabban használt nevén epoxidesoporttól kapták. Az epoxigyantáknak tulajdonképpen még nem alakult ki egységesen elfogadott definíciója. Legtöbb szerző olyan terméket jelöl ezzel a névvel, mely molekulánként átlagosan egynél több epoxidesoportot tartalmaz [1,2], mások ehhez a kritériumhoz hozzáteszik azt a követelményt, hogy kemény, szívós, szilárd anyaggá lehessen alakítani [3,4,5], sőt, olyan meghatározással is találkozunk, mely két, vagy annál több epoxidesoportot ír elő molekulánként [6]. Az egynél több epoxidesoport követelmény kizárja a monoepoxidvegyületeket, holott ezek homopolimerizálhatók, a második meghatározás pedig a növényi olaj epoxidokat, melyek, bár általában kettőnél is több epoxidesoportot tartalmaznak molekulánként, kis reakcióképességük miatt az epoxigyanta-technikában megegyeztett módon nem térhálósíthatók.

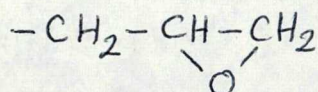
A ma "epoxigyanta" névvel jelölt, gyakorlatban elterjedt vegyületek felosztását az 1. ábra tartalmazza.

Az alábbiakban az egyes típusok rövid jellemzése következik.

A glicidil típusú epoxigyanták az epoxidgyűrűt glicidilcsoport /I/ alakjában tartalmazzák.



1. ábra: Az epoxigyanták felosztása.

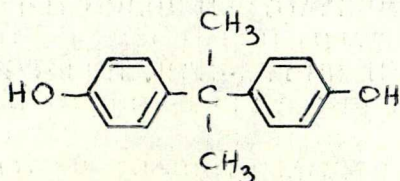


/I/

Ezek epiklórhidrinből állíthatók elő nukleofil szubsztitúcióval, ahol a nukleofil reakciópartner fenolos, vagy alkoholos OH tartalmú vegyület, karboxilsav, vagy amin.

Az epoxigyanta-felhasználás mintegy 95 %-át az aromás glicidil-éterek, ezek közül is a biszfenol A-ból /difenilolpropán, vagy 4,4'-dioxi-difenil-dimetil-metán/ /II/ készített gyanták alkotják.

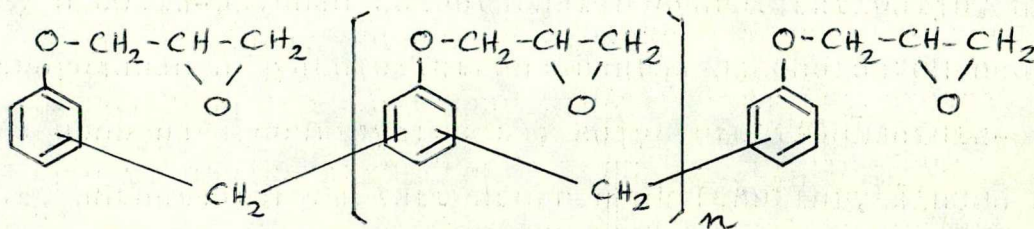
Ezek széles molekulásúly-tartományt ölelnek fel /340-30000/, felhasználhatóságuk rendkívül változatos [1,2,4,5,6].



/II/

Nagyszámú aktív hidrogén-tartalmú kis molekulájú vegyülettel, vagy oligomerrel, Lewis-savakkal és bázisokkal térhálósíthatók, továbbá alkoholos funkcióikon keresztül is reakcióba vihetők alkalmas partnerekkel, ezért felhasználhatóságuk a műgyanták között egyedülállóan változatos. Az alacsonyabb molekulahúlyú /max. 4000/ tartomány megfelelő partnerrel reagáltatva, vagy homopolimerizálva alkalmas felületbevonásra, ragasztógyártásra, padlóburkolat, öntvények készítésére, elektromos szigetelési célokra; a nagy mólshúlyú, ún. fenoxigyanták [7,8] pedig önmagukban is filmképzők.

A biszfenol A-n kívül a legnagyobb mennyiségben kis molekulahúlyú, lineáris szerkezetű fenol-formaldehid-gyantákból készítenek glicidil-étereket, ezek az ún. novolak-epoxidok. Epoxid-funkcionalitásuk általában magasabb, mint a biszfenol A alapú gyantáké, így nagyobb térhálósűrűség érhető el alkalmazásukkal, ezért olyan területeken fontosak, ahol a magas hőmérsékleten mutatott stabilitás és szilárdság különösen fontos. Általános képletük:

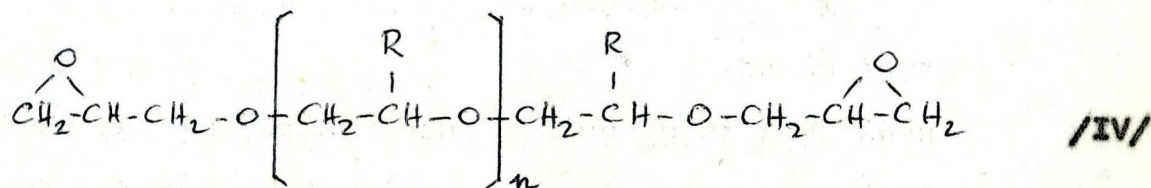


/III/

ahol n a novolak mólsúlyára jellemző szám, a kereskedelmi termékeknel általában 0,2-1,8 között változik [9,10].

Egyéb fenol típusú vegyületek is használatosak kis mennyiségben epoxigyanta gyártására, pl: tetrabróm-difenilolpropán, rezorcín [11,12], de ezek igazán nem tudtak elterjedni. Monofunkciós fenil-, krezil-glicidil-éterek a folyékony biszfenol A alapú gyanták aktív hígítójaként nyertek alkalmazást.

Az alifás glicidil-éterek közül a monoepoxidok /pl: butil-glicidil-éter/ szintén aktív hígítóként terjedtek el. Számos szabadalom ismerteti polifunkciós alkoholok /glicerin, pentaeritrit/ glicidil-étereinek gyártását. A legnagyobb gyakorlati jelentőségre a poliglikol-diglicidil-éterek tettek szert /IV/. Ezek igen alkalmasak az egyébként rideg



struktúrájú térhálósított biszfenol A-epoxidok belső lágyítására, mivel beépülnek a rendszerbe [2,13], az alifás poliéterlánc pedig növeli a flexibilitást. Aminokkal szemben reaktívabbak mint az aromás glicidil-éterek. Előállításuk a lúgos közegben való nagyfokú hidrolizishajlamuk miatt körülményesebb, mind az előbbieké.

A glicidil-észterek gyakorlati jelentősége ma még csekély, csak a ftálsav-izomerek glicidil-észtereit [14] és a dimerizált növényi olaj zsírsavak /lenzészav, szójászav/

glicidil-észtereit [2,5] hasznosították iparilag. Reakcióképeségük a glicidil-éterekéhez hasonló.

A glicidil-aminok közül csak az aromás aminok /*m*-feniléndiamin, 4,4'-diamino-difenil-metán/ származékai stábilak. Meglehetősen nagy energiát fektettek az izocianursav triglicidil-éterének gyakorlati alkalmazásába [2,5]. A glicidil-aminok aminokkal szemben kevésbé, anhidridekkel szemben inkább reaktívak mint a glicidil-éterek.

A nem-glicidil típusú epoxigyantákat alifás telítetlen vegyületekből oxidációval állítják elő. Ezekben az epoxidcsoport mindkét C atomja szubsztituált.

A telítetlen zsírsavakat tartalmazó növényi olajok epoxidálásával előállított termékek PVC stabilizátorként terjedtek el [1].

Telítetlen kötéseket tartalmazó monomerek, oligo- és polimerek /butadién, polibutadiének, poliészterek/ epoxidálásával polifunkciós epoxidokat állítanak elő [15,16].

Az utolsó öt évben egyre növekvő jelentősége van a cikloalifás epoxidoknak [2,17], különösen az elektromos ipar területén ahol a glicidil típusú epoxigyantákkal szemben számos előnyösebb tulajdonsággal rendelkeznek.

A nem-glicidil típusú epoxigyanták reaktivitása lényegesen különbözik a glicidil-éterekétől, pl: alifás aminokkal sokkal lassabban reagálnak, míg anhidridekkel szemben, különösen katalizátorok jelenlétében gyorsabban [2].

Az epoxigyanta története tulajdonképpen CASTAN munkásságával kezdődött a harmincas évek végén [18], melynek alapján

a CIBA 1946-ban a svájci Nemzetközi Vásáron megjelentette az első epoxigyantát elektromos ipari, illetve ragasztási célokra. Ez kis molekulájú típus volt, a CIBA kutatói később is főleg ezen tartomány alkalmazástechnikai fejlesztésével foglalkoztak / FISCHE, HOFMANN/. Ugyanezekben az években az amerikai DEVOE and RAYNOLDS festékgárban a közepes molekulájú epoxigyanták előállításai és alkalmazási kísérletei /észterezés, kombinálás fenolgyantával, aminogyantával, stb./ folytak a rendkívül eredményes GREENLEE vezetésével, akinek negyyszámú találmánya szinte kivétel nélkül ipari megvalósítást nyert [19].

A SHELL megvásárolta a DEVOE and RAYNOLDS eljárásait, és kutatói, NEWBY, BRADLEY, WILES stb. elsősorban reaktív higítók, különféle kombinációk, módosítások kidolgozására összpontosítottak.

1955 és 65 között a biszfenol A alapú epoxigyanták választéka kiszélesedett, szinte minden ma ismert típus megjelent. A 60-as években tört előre a világpiacon a DOW cég, amely a "hagyományos" típusok gyártása mellett számos újdonságot is hozott, pl. a magas hőmérsékleten kiváló sajátságú epoxinovolakot.

A CIBA az utóbbi időben intenzív kutatást folytat a cikloalifás epoxidok előállítása és alkalmazása terén.

A nagy epoxigyártó cégek nemcsak az epoxigyanta gyártási szabadalmait, hanem az egyéb alapvető eljárásokét is birtokolják /pl: térhálósítók, adalékok stb. előállítása/.

A Szovjetunió nagyarányú epoxigyanta kutatásait a 60-as

évek elejétől rohamosan növekvő számú publikáció [48,49a,b. stb.] mutatja.

Ma a világtermelést közel 300 000 tonnára becsülik, ebből az USA mintegy 100 000 tonnát gyárt. Az USA termelése /és közelítőleg a világtermelés is/ évi kb. 10 %-ot emelkedik [20,5]. Az összmennyiségnek mintegy 95 %-a a biszfenol A alapú gyanta. A termelt mennyiségnek közelítőleg a felét a lakkipar használja fel, a másik felét az egyéb alkalmazási területek, pl: öntőtechnika, szerszámkészítés, laminálás, sajtolás, építőipar, stb. [21].

Több mint 50 epoxigyanta típus kapható a világpiacra, a térhálósítókból 100-nál is több, az alkalmazási lehetőségek száma pedig szinte áttekinthetetlen mértékben folyamatosan növekszik.

Az epoxigyanták hazai története mintegy húsz éves múltra tekinthet vissza. A kutatóintézetek és iparvállalatok kutatólaboratóriumai által végzett munka eredményeként az epoxigyanta kutatásnak és gyártásnak négy jelentős bázisa alakult ki Magyarországon.

A Müanyagipari Kutató Intézetben CSILLAG László vezetésével dolgozták ki a biszfenol A-glicidil-éter típusú gyanták szintézisét [22], melyek gyártását jelenleg a TVK folytatja.

A MÜKI-ben jelenleg a szovjet-magyar "Epoxi-együtműködés" keretében dolgoznak a Szovjetunióban létesítendő több-tízezer tonnás epoxigyanta gyárban alkalmazásra kerülő technológia kifejlesztésén [23,20].

A CHEMICAL vállalat építőipari célokra állít elő novolak-bázisú folyékony epoxigyantákat [10,24].

A legnagyobb gyártó kapacitással hazánkban ma a PEVDI rendelkezik, ahol 1968 óta folyik a szilárd, biszfenol A alapú epoxigyanták teljes választékának nagyüzemi előállítása CSONKA Lajos által kidolgozott nem publikált eljárások alapján.

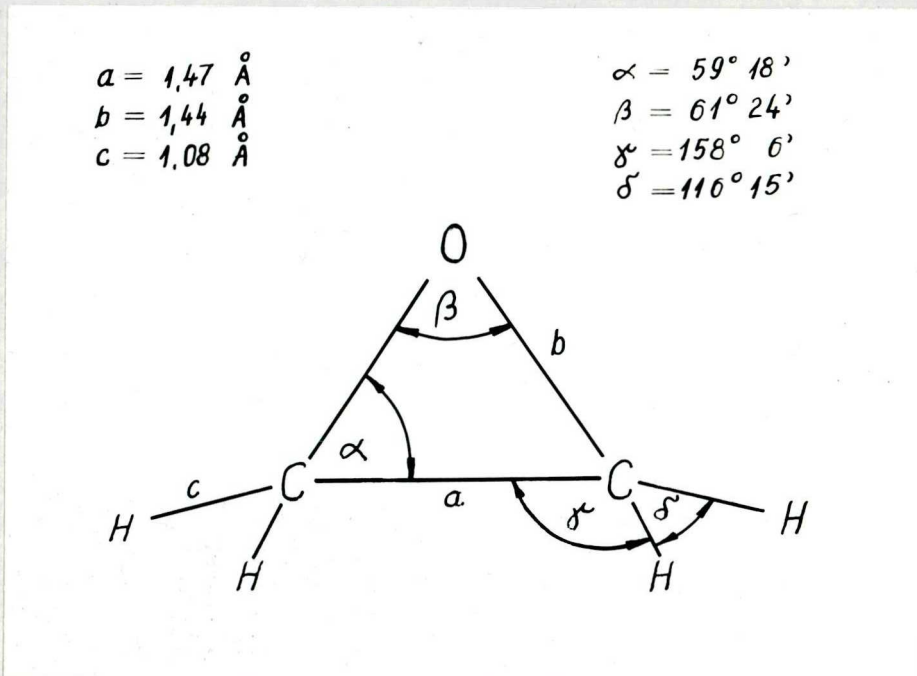
II.2. Az epoxidcsoport tulajdonságai és reakciói

Az epoxigyanták tulajdonságait az igen reakcióképes három-tagú, oxigéntartalmú heterociklikus csoport, az epoxidcsoport határozza meg. A gyűrű szerkezetére vonatkozó megállapítások elsősorban az etilén-oxiddal kapcsolatos vizsgálatokból ismertek.

Az elektrondiffrakciós és a mikrohullámú spektroszkópiás módszerrel mért adatok alapján az etilén-oxid molekula geometriai képe a 2. ábrán látható.

A szénatom és a hozzá kapcsolódó két hidrogén képezte sík merőleges a gyűrű síkjára, a két szénatom kiemelkedik a hidrogének alkotta síkból.

A C-C kötéstávolság az egyszeres $/1,54 \text{ \AA}/$ és a kétszeres $/1,33 \text{ \AA}/$ kötés hossza közé esik, a H-C-H szög szintén átmeneti értékű a tetraéderez $/109^{\circ}28'/$ és a trigonális $/120^{\circ}/$ konfigurációra jellemző szögek között, az oxigén tehát mintegy kiemeli a C atomokat a négy hidrogén síkjából.



2. ábra: Az etilén-oxid molekula geometriája [26].

melyben egyébként az olefinekre jellemző sp^2 hibridizáció esetén helyet foglalnának. A kötésszögek módosulása miatt a gyűrű feszül, a kísérleti adatokból nyerhető és az elméletileg számítható képződéshő 13 kcal/mol értékkel különbözik, melyet feszülési energiának neveznek.

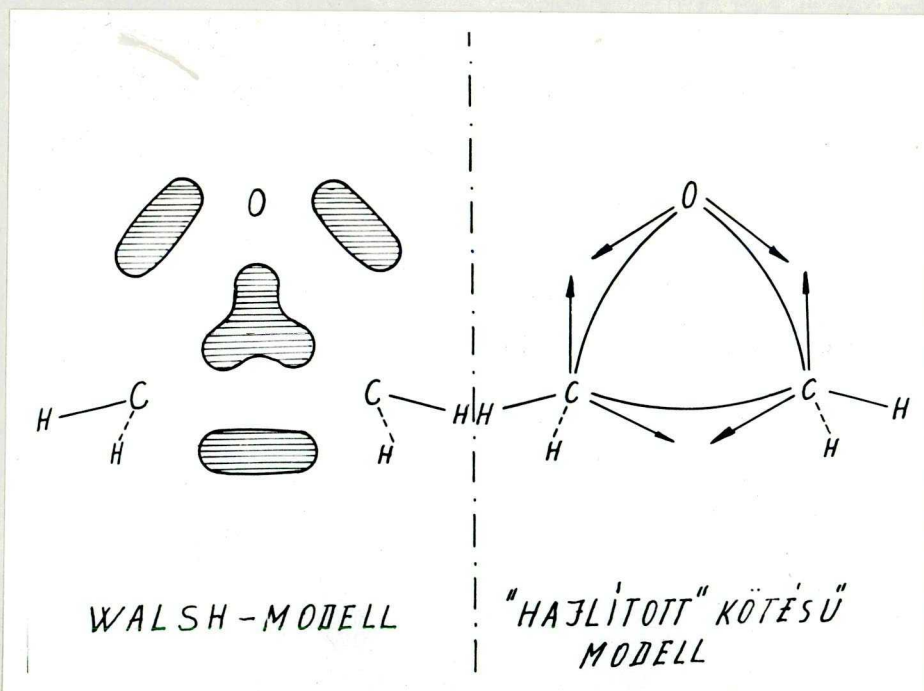
A gyűrű szerkezetére vonatkozó elméleti modellek közül a WALSH által felállítottat tartják a legjobbnak [26,27]. Eszerint a C atomok sp^2 hibrid állapotúak, a három hibridpálya közül kettő-kettő a hidrogének, egy-egy pedig a gyűrű középpontja felé irányul. Utóbbiak az oxigén egyik atompályájával 3 molekulapályát eredményeznek, melyekből egy kötő, kettő lazító. Az egy-egy megmaradt pálya a szénatomon az oxigén egy újabb atompályájával további három molekula-

pályát ad, melyekből kettő kötő, egy lazító. A 3 db kötőpályán helyezkedik el a gyűrű kötéseit létesítő 6 db elektron.

Más kutatók [26,28] sp^3-sp^2 közötti átmeneti hibridizációt tétéleztek fel, melynek eredménye az, hogy az atompályák nem a magokat összekötő szakaszok irányába mutatnak, hanem mintegy "hajlított" kötések keletkeznek, melyek ugyan kisebb átfedéseket eredményeznek, ugyanakkor azonban a feszülési energia csökken. /1. a 3. ábrát/

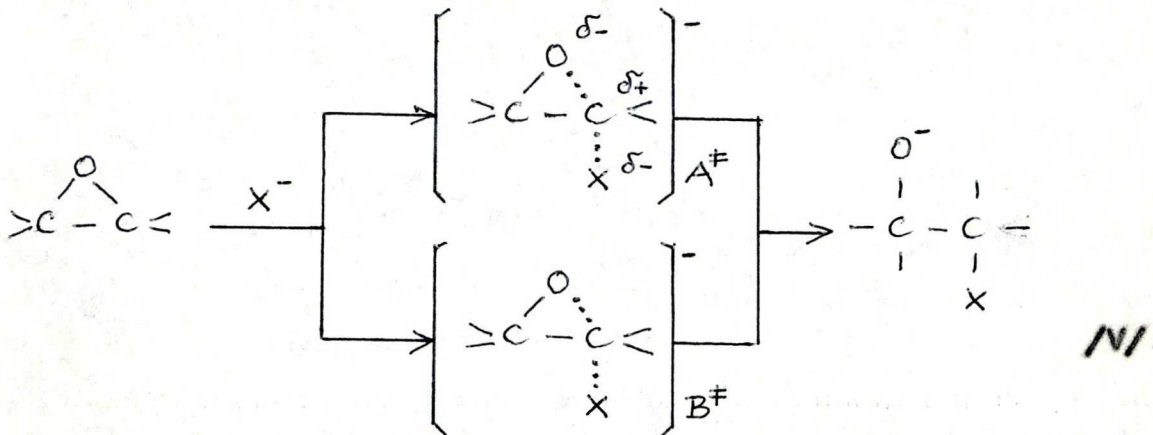
A fenti két modell egyaránt jól magyarázza a gyűrű geometriáját, konjugációs hajlamát, és a fizikai tulajdonságokat, kivéve az oxigénatomnak a többi éteres oxigénnél kisebb elektronsűrűségét [29].

Az epoxidcsoport reakcióinak döntő többsége a gyűrű nukleofil ágens hatására történő felnyílásával kapcsolatos.



3. ábra: Az etilén-oxid molekula elméleti modelljei.

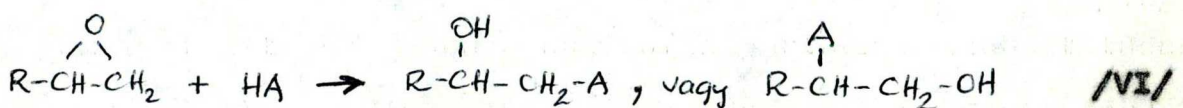
A ma is általánosan elfogadott PARKER-ISAACS mechanizmus [27,30] szerint a reakciók vagy S_N2 , vagy az egyébként S_N1 reakciónak kedvező körülmények között ún. "borderline" S_N2 mechanizmus szerint játszódnak le /V/.



Az A^\ddagger átmeneti komplex a valódi S_N1 mechanizmusra jellemző módon szintén stabilizálódik elektronszívó szubsztituensek hatására, de az a tény, hogy a centrális C atom konfigurációja minden esetben inverziósnak megy keresztül igazolja, hogy a szabad karbónium ion nem alakul ki. B^\ddagger geometriája abban különbözik a klasszikus S_N2 folyamatra jellemző komplexétől, hogy a támadó, a centrális és a leváló atom nem esik egy egyenesbe.

Savas közegben a gyűrű felnyílása jelentősen meggyorsul, ilyenkor az epoxid konjugált sav formában reagál.

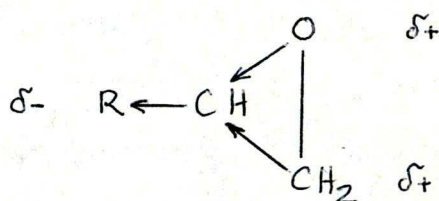
Az aszimmetrikusan szubsztituált epoxidok reakcióiban két izomer termék keletkezhet:



Az esetek többségében a nukleofil partner a szubsztituensnél távolabb eső C atomon támad, ezért az így kapott terméket

"normális", a másik lehetőséget "abnormális" izomernek nevezik. Ezeknek aránya a közeg és a reagens tulajdonságain kívül elsősorban a szubsztituens minőségétől függ.

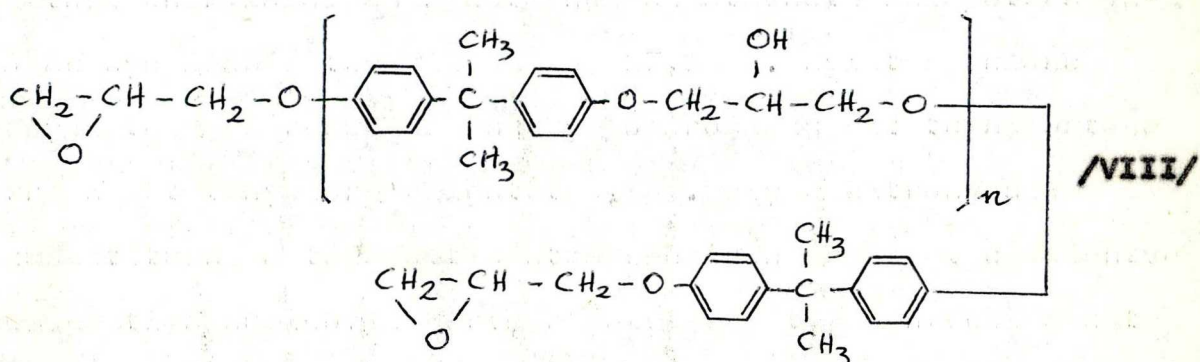
Az aktiválási energia ilyen reakciókban első közelítésben két faktorból, a reagens közeledésével kapcsolatos tasztási energiából és a kötésnek az átmeneti állapotban való megnyúlásából tevődik össze [27,30]. Nyílt szénláncú vegyületek S_N2 reakcióiban egy poláros szubsztituens hatása erre a két tényezőre ellentétes, pl. egy elektronvonzó szubsztituens a támadott C atom elektronsűrűségét csökkentve elősegíti a nukleofil partner közeledését, de növeli a kötés megnyújtásához szükséges energiát. Hasonló körülmények között az epoxidgyűrű esetén a C atom kisebb elektronsűrűsége csökkenti a tasztási energiát, ugyanakkor a kötés nyúlásával kapcsolatos energia nem változik lényegesen, mert "normális" reakció esetén a C-O kötés mindkét végén nő a pozitív töltés /VII/.



/VII/

Igy látható, hogy elektronvonzó szubsztituens növeli az S_N2 reakció sebességét. Az a tény, hogy elektronvonzó szubsztituens jelenlétében szinte kivétel nélkül túlnyomóan az ún. "normális" izomer keletkezik, a fentiekén túl a szubsztituens által kifejtett szterikus hatással is magyarázható.

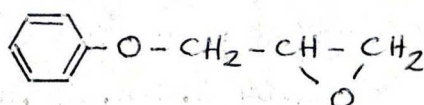
A szubsztituensek hatásának elemzése magyarázatot szolgáltat az eltérő szerkezetű epoxigyantáknak a reakciópartnerekkel szemben mutatott különböző viselkedésére. A biszfenol A alapú epoxigyanták epoxidcsoportjai elektronvonzó csoportokhoz kapcsolódnak. Általános képletük:



A reakciók tárgyalásakor mindig számolni kell a szekunder alkoholos hidroxilcsoportok jelenlétével, melyek még a legkisebb mólesúlyú technikai epoxigyantákban is megtalálhatók, hiszen n gyakorlatilag mindig nagyobb nullánál, továbbá a nukleofil szubsztitúciós reakciókban a centrális szénatomról leszoruló oxigén OH csoport alakjában stabilizálódik, így minden elreagált epoxid helyett egy új szekunder alkoholos OH keletkezik.

A gyanta előállítás módja miatt /l. később/ mindig marad fenolos OH is, valamint hidrolízis következtében α -glikol, a tökéletlen dehidroklórozódás miatt pedig klórhidrincsoport. A térhálósító komponens funkció csoportjaival szembeni reaktivitáson túl tehát szükséges az utóbbiak és a gyantában nagy mennyiségben jelenlévő alkoholos OH reaktivitás-sorrendjének ismerete is.

SHECHTER és WYNSTRA vizegálták először a glicidil-éter típusú epoxidok reakcióit alkohollal, fenollal és szerves savval szemben. Az analitikai nehézségeket elkerülendő az epoxigyanták szerkezetét jól közelítő fenil-glicidil-étert /IX/ használták modellvegyületként [31] .

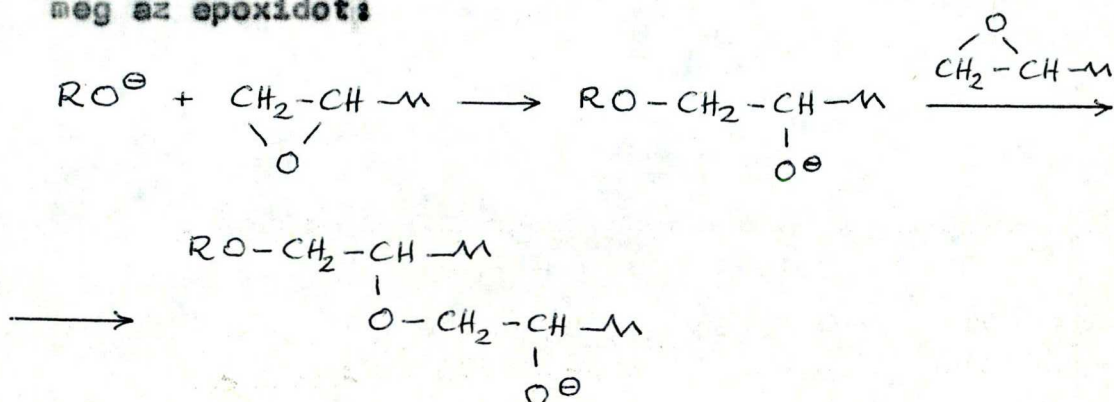


/IX/

Megállapították, hogy bázikus katalizátor alkalmazása nélkül meglehetősen lassan reagál fenollal, primer, szekunder és terciér alkohollal /ahol a sebességek nagyság szerinti sorrendje megegyezik a felsorolással/.

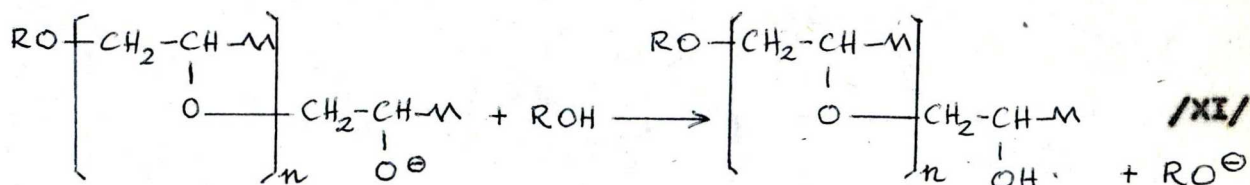
Megfelelő katalizátor alkalmazásával a reakciósebesség 100°C-on jól mérhetővé válik. Fenil-glicidil-étert reagáltatva dipropilén-glikollal KOH katalizátor mellett úgy találták, hogy a dipropilén-glikol 80 %-a változatlan maradt, tehát az epoxid elsősorban polimerizálódott, míg terciér amin katalizátorok önmagukban nem polimerizálják a fenil-glicidil-étert.

Feltételezték, hogy a bázikus katalizátor és az epoxid, vagy az alkohol reakciójából keletkező alkoxidion támadja meg az epoxidot:



/X/

Egy másik molekula alkohol lezárja a láncot és újat indít:

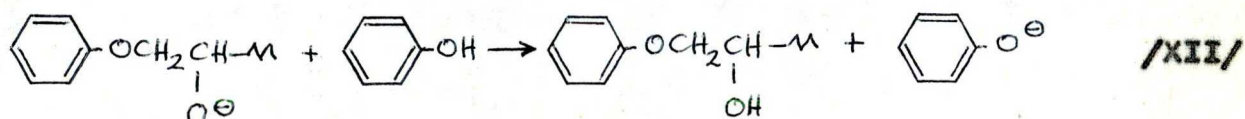


Az alkoxidion koncentrációja konstans marad, ezzel magyarázzák a tapasztalt elsőrendű kinetikát.

Hasonló körülmények között katalitikus mennyiségű H_2SO_4 , H_3PO_4 , ecetsav hatástalannak bizonyult mint katalizátor. Ugyanakkor, SnCl_4 már szobahőmérsékleten is heves reakciót indított szekunder alkohol jelenlétében, önmagában viszont még 100°C -on is alig gyakorolt hatást. A protonos savak viselkedését a szerzők azok gyors addíciójával /és így semlegesítésével/ magyarázzák.

A fenil-glicidil-éter és a fenol reakciójáról megállapították, hogy 200°C -on katalizátor nélkül az epoxid sokkal gyorsabban fogy, mint a fenol, / 100° -on a reakció nagyon lassú volt/ tehát az epoxid tekintélyes része a keletkező szekunder alkoholos hidroxillal reagált. Bázikus katalizátor jelenlétében 100°C -on jól mérhetően csak fenol-epoxid reakció játszódott le. A reakció sebessége valamivel kisebb volt, mint alkohollal szemben azonos körülmények között.

Feltételezték, hogy a katalizátor és a fenol fenoxidiont eredményez, mely a szubsztitúcióban alkoxidiont kelt, mely viszont jóval erősebb bázis lévén, újabb molekula fenollal azonnal fenoxidot ad:



A fenol-epoxid reakcióban SnCl_4 katalizátorként hatástalannak bizonyult.

Karboxilsavval katalizátor nélkül végrehajtott reakcióban szintén azt tapasztalták, hogy az epoxid jó része hidroxillal reagált. A bázissal katalizált reakció hasonló mechanizmus szerint játszódik le, mint a fenol esetében, de kisebb sebességgel, amint az a karboxilát anion gyengébb bázikus jellege miatt várható.

SHECHTER és WYNSTRA megállapítják, hogy bázikus katalizátor jelenlétében fenol, alkohol és karboxilsav egyidejű jelenlétében a reakció lépcsőzetesen játszódik le, mint arra PATAT és munkatársai is rámutattak [32], először a karboxil, utána a fenol, majd utoljára az alkohol reagál, ugyanebben az irányban növekvő sebességgel.

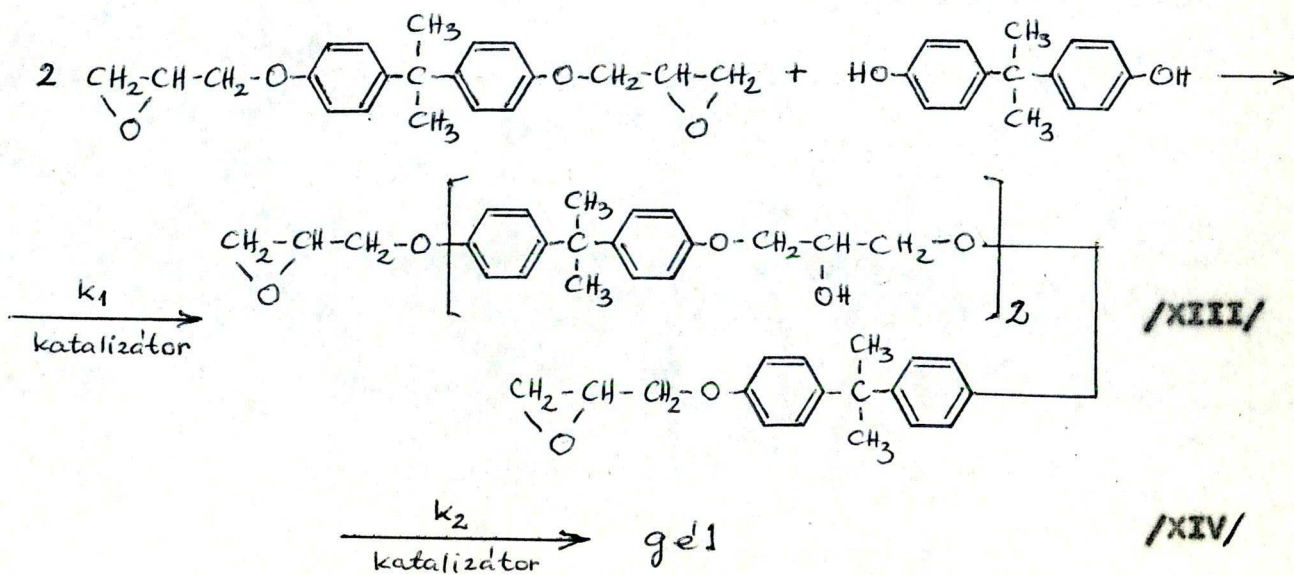
BELANGER és DENHAM [33], noha eltérő körülmények között, /híg oldatban, nagy mennyiségű gyenge bázis mint katalizátor jelenlétében, 100°C alatti hőmérsékleten/, különféle epoxidvegyületek alkalmazásával éppen fordított relatív sebességsorrendet talált.

BOYD és MARLE [34] jóval korábban megállapították, hogy etilén-oxiddal szemben a fenoxidion reaktivitása nő, ha a benzolgyűrűn elektronküldő, és csökken, ha elektronvonzó szubsztituensek helyezkednek el. BRONSTED, KILPATRICK és KILPATRICK szerves savaknál talált trimetil-acetát > acetát > benzoát > formiát sorrendet [35]. Ezek a tények SHECHTER és WYNSTRA megállapításait létezőnek igazolni.

BRODE és WYNSTRA a fenoxidionnak epiklórhidrinre, és fenil-

glicidil-éterre való addícióját vizsgálták vizes, ill. vizes-alkoholos közegben, moláris mennyiségű NaOH jelenlétében, vagyis az epoxigyanták szintézisének egyik legelterjedtebb módját megközelítő körülmények között. Megállapították, hogy a fenoxidion abnormális addíciója minden esetben kimutatható, az abnormális izomer mennyisége egyébként azonos feltételek mellett a hőmérséklet emelésével nő, továbbá, hogy az alkohol addíciója /epoxidfelesleg esetén/ csak akkor kezdődik, amikor a fenol konverziója meghaladja a 90%-ot, ekkor kezd tehát az alkoxid a fenoxid helyébe lépni [36].

ALVEY biszfenol A-diglicidil-éter és biszfenol A 2:1 molarányú elegyének ömledékében vizsgálta a fenolos és alkoholos OH reakciójának szelektivitását az epoxiddal szemben, a katalizátor minőség és mennyiség, valamint a hőmérséklet függvényében [37]. A szelektivitás mértékéül a kezdeti, feltételezeten tisztán a fenolos OH-n keresztül lejátszódó reakció sebességének és az 50%-os konverzió utáni, döntően az alkoholos OH-val lejátszódó reakció sebességének hányadosát, k_1/k_2 -t választotta.



Mindkét reakció esetén a katalizátorok többségénél a sebességet jó közelítéssel függetlennek találta a kiindulási anyagok koncentrációjától, mint azt már korábban is említették [36]. A sebességarány, azaz a szelektivitás, széles határok között /16-1000/ változott.

Megállapította, hogy a LiOH gyenge szelektivitású és gyors gélesedést okoz már alacsony konverzióknál valamint, hogy azok a katalizátorok, melyek az epoxid homopolimerizációját jól katalizálják [38], szintén gyenge szelektivitást eredményeznek. Úgy találta, hogy a nitrogénhez viszonyított β helyzetű szekunder alkoholos OH tartalmú katalizátorok szelektivitása igen jó. Ez jól egyezik SHECHTER, WYNSTRA és KURKJY [39] epoxi-amin reakcióval kapcsolatos eredményeiből levonható következtetésével, ők ugyanis az amin elfogytával nem tapasztaltak további epoxidkoncentráció csökkenést. ALVEY ezt belső H hid kialakulásának, SHECHTER és munkatársai sztérikus hatásnak tulajdonították.

ALVEY megállapította, hogy a szelektivitás a hőmérséklet emelésével nő, mert a fenol-epoxid reakció sebessége 10°C -onként megkétszereződik, míg az alkohol-epoxid reakcióé sokkal kisebb mértékben változik. Ezek a megállapítások rendkívül jelentősek a magasabb molekulájú epoxigyanták szintézise szempontjából, mert az alkoholos OH részvétele a reakcióban már igen kis sebesség mellett is gyors gélesedést okoz [37].

SON és WEBER [40] ALVEY módszerét alkalmazva vizsgálták a katalizátorok szelektivitását azzal a kiegészítéssel, hogy

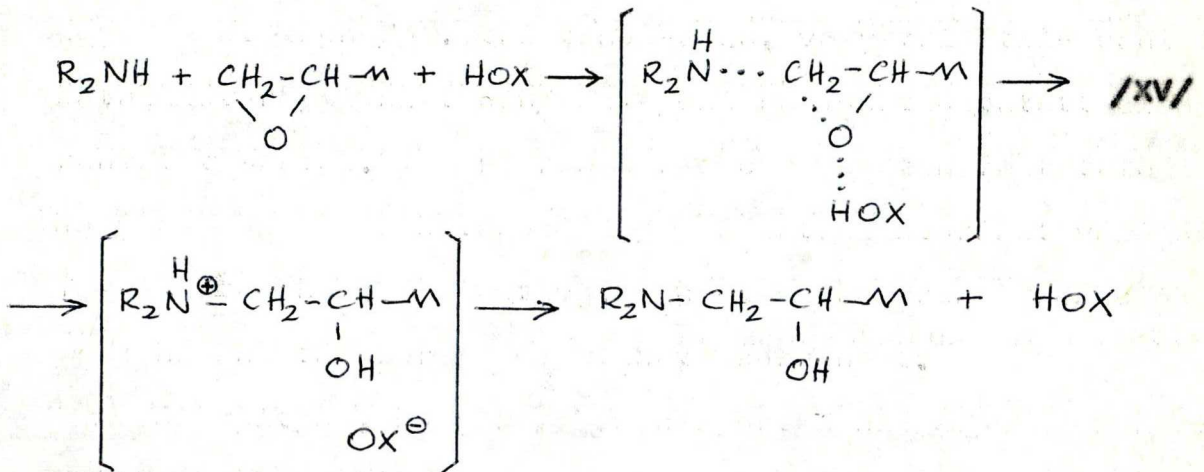
nemcsak az epoxid, hanem a biszfenol fogyását is mérték. Egyes esetekben /pl. trietanol-amin, vagy trimetil-guanidin katalizátor jelenlétében/ az epoxidra vonatkoztatott első rendet találtak. A zéró rendű reakciók esetén feltételezik, hogy a sebességmeghatározó lépés a katalizátor aktiválódása. Természetesen a szelektivitás csak azonos rendű reakciók összehasonlításakor ad megbízható sorrendet.

Megállapítják, hogy a β OH csoport H hid képzése a N atommal önmagában nem magyarázza a szelektivitást, a katalizátor bázicitása is szerepet játszik, egyértelmű összefüggést azonban csak a bázicitás és a k_2 között találtak, mely utóbbi a bázicitás növekedésével nő.

SHECHTER és WYNSTRA - KURKJY közreműködésével - az epoxid-amin reakciók mechanizmusának felderítése terén is úttörő munkát végzett [39]. Az aminohidrogén addíciója során keletkező szekunder alkoholos OH megállapításuk szerint egyáltalán nem reagál az epoxiddal, melyet sztérikus gátlás hatásának tulajdonítanak. A jelenlévő, vagy keletkező alkoholos OH csoportok ugyanakkor jelentősen gyorsítják a reakciót, mely tehát a második esetben autokatalitikus. A fenol katalitikus hatása még erősebb, ugyanakkor azonos mennyiségű karboxilsav a fenolénál lényegesen kisebb mértékű gyorsítást idéz elő, melyet az aminnal való fokozott sóképzéssel magyaráznak.

Az oldószereknek és a hidroxilvegyületeknek a reakciósebeségre gyakorolt hatásának vizsgálata alapján feltételezték, hogy a reakció "push-pull" mechanizmus szerint játszódik le.

ahol a H-hid kötésnek jelentős szerepe van:



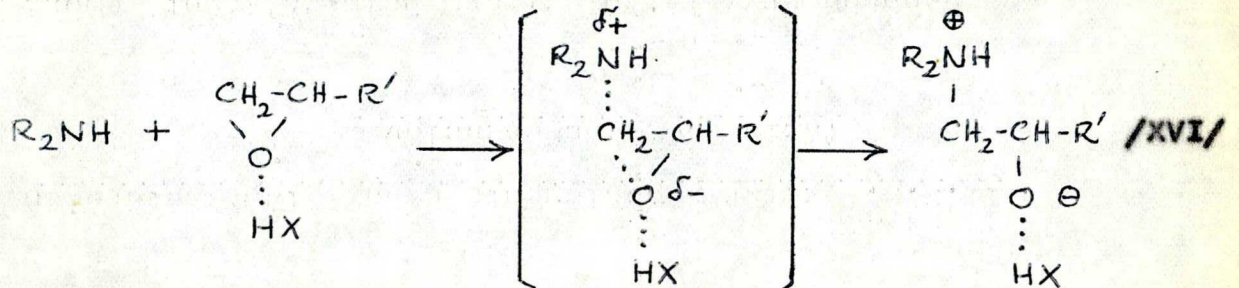
A primer és szekunder aminnal szembeni reakció nem mutat szelektivitást. Az aromás aminok kisebb reaktivitását kevésbé bázikus sajátosságukkal magyarázzák.

NEWBY [41] megállapította, hogy a primer aminok epoxiddal való reakciójában keletkező tercier amin gyakorlatilag nem katalizálja az epoxid homopolimerizációját. Ennek az a fontos következménye van, hogy aminokkal való térhálósítás esetén equivalens aminohidrogén:epoxid aránynál kapható optimális szerkezetű termék. A keletkező tercier amin inaktivitását a szterikus okokon túl a N-hoz viszonyított β helyzetű OH hatásának tulajdonítja. Megfelelő szerkezetű tercier aminok természetesen hatásosan homopolimerizálják az epoxidot. Észrevette, hogy a polimerizáció sebessége nem annyira az aminok bázisosságától, mint inkább a szterikus tulajdonságától függ.

GOUGH és SMITH [42] az epoxid-amin reakció sebességét vizsgálva megfigyelték, hogy azok a vegyületek, melyek H-hid

kötés létesítésére alkalmas H atommal rendelkeznek gyorsítják, míg azok, amelyek ún. "H-kötés akceptorok", lassítják a reakciót.

SMITH [43] lényegében a XV mechanizmust erősítette meg, de bimolekulás lépésekből építette fel, melyek közül XVI



a sebességhatározó. A H-híd gyengíti a C-O kötést, így az ilyen molekula könnyebben reagál a nukleofil partnerrel.

SHERR és KRUPNIK [38] a guanidinszármazékok kiemelkedően nagy katalitikus hatását állapították meg epoxigyanták homopolimerizációjára.

A Lewis-bázisok /tercier amin/ anionos, a Lewis-savak /BF₃, SnCl₄, AlCl₃, FeCl₃, stb./ pedig kationos polimerizációt indítanak, mely utóbbit MERRAL és munkatársai vizsgálták etilén-oxid esetében [44]. A glicidil típusú epoxidok lényegesen eltérően viselkednek Lewis-savakkal szemben, pl. SHECHTER és WYNSTRA nem tapasztaltak homopolimerizációt tiszta fenil-glicidil-éter esetén [31]. Valószínű tehát, hogy a Lewis-sav nem közvetlenül a gyűrűt aktiválja, hanem a lényegesen nagyobb elektronsűrűségű alkoholos OH csoportot. Erre utal az a megfigyelés is, hogy a fenil-glicidil-éter SnCl₄ katalizátor mellett nem reagál fenollal, minden bizonnyal a fenolos OH kisebb elektronsűrűsége miatt.

Lewis-savakat alkalmazva epoxigyanták térhálósítására, sokkal nagyobb mólsúly érhető el, mint tercier aminok esetén, mert a láncvégződés ritkébbak [1] és az OH csoportok is részt vesznek a reakcióban, s így megnő a funkcionális.

A Lewis-savak és bázisok nemcsak önálló katalitikus térhálósító ágensként használatosak, hanem más reakciópartnerekkel szembeni reakció gyorsítására is [45].

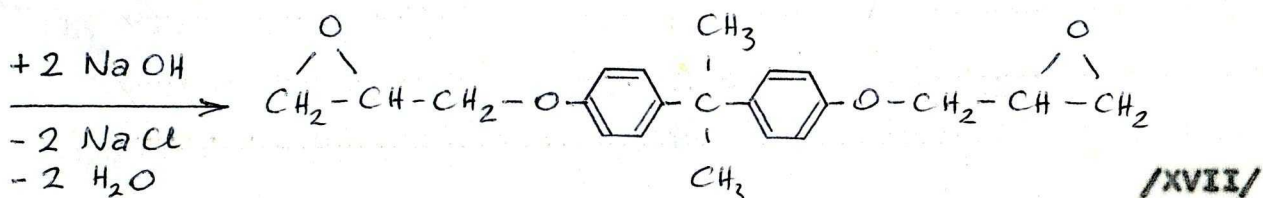
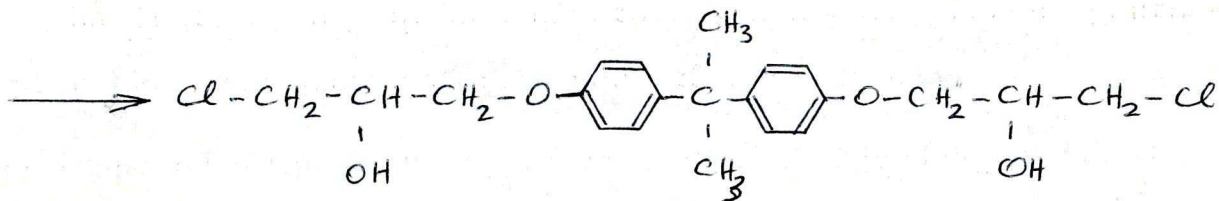
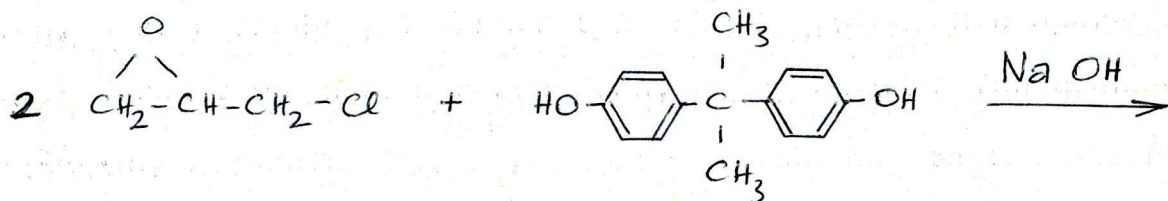
II.3. Biszfenol A - epiklórhidrin alapú epoxigyanták előállítása

II.3.1. Folyékony epoxigyanták előállítása

A biszfenol A és az epiklórhidrin reakciójából három lényegesen eltérő eljárástípus szerint nyernek epoxigyantát. A legkisebb mólsúlyú epoxigyanták előállításakor az epiklórhidrint igen nagy feleslegben alkalmazzák a biszfenol A-hoz viszonyítva /a sztöchiometrikus 2:1 molarány helyett/ oly módon, hogy az epiklórhidrin feleslege egyúttal oldószerül is szolgál.

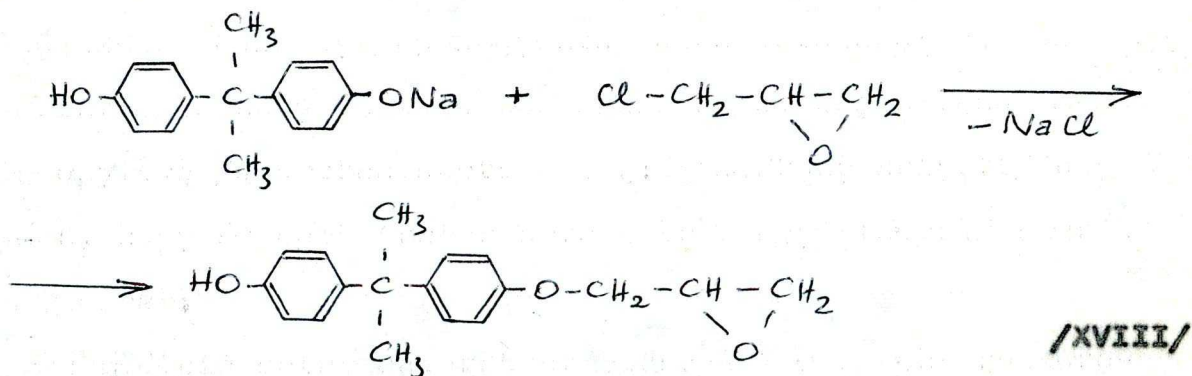
Az addíció katalizátoraként szereplő és a dehidroklórozáshoz szükséges NaOH-ot általában vizes oldat alakjában csepegtetik 100°C körüli hőmérsékleten az elegyhez, majd a kiváló NaCl és a feleslegben alkalmazott NaOH eltávolítása /szűrés, ill. fáziselválasztás/ után az illékony komponenseket ledesztillálják.

A gyantaképződés fő reakciói a következők:

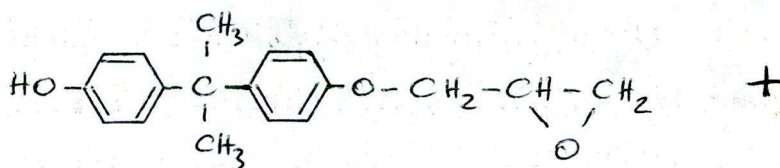


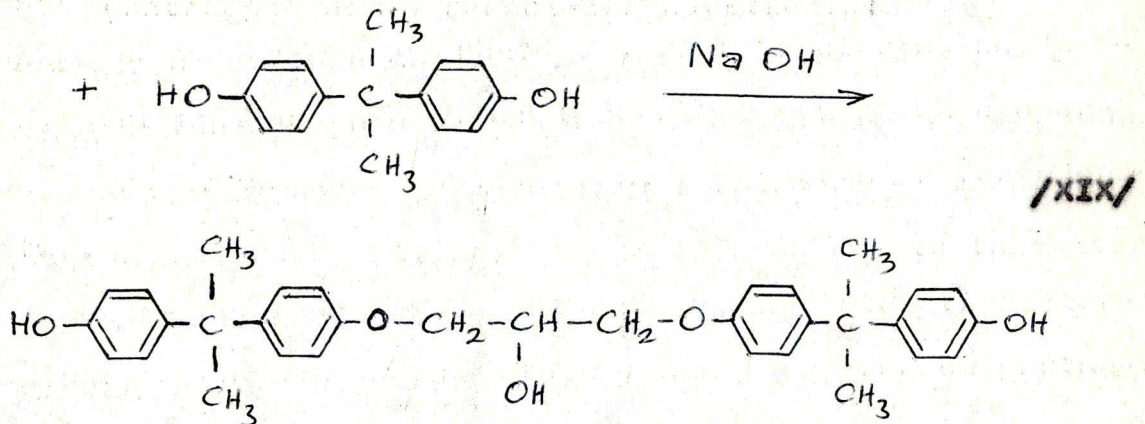
A számottevő mellékreakciók FISCH [46] szerint:

a./ Schotten - Baumann-féle kondenzáció



b./ valamint a képződő glicidil-éter epoxidesoportjának további reakciója a még meglevő fenolos hidroxillal





Az alifás alkoholos OH csoportok /XIX/ egyenlet, illetve az epoxidcsoport hidroliziséből keletkező α -glikol/ okozta mellékreakciókat elhanyagolhatóknak tételezik fel PATAT és munkatársai [32] nyomán, ugyanis a fenolos OH csoportok elfogytáig a reakció lúgos közegben igen szelektív.

A NaOH hatására bekövetkező dehidroklórozás eredményezte epoxidcsoport verseng az epiklórhidrinnel a fenolos OH csoportért, ezért a keletkező epoxigyanta molekulásúlya nem felel meg a kiindulási molaránynak. Az epiklórhidrin egy része elreagálatlan marad a fenolos OH elfogyta után is, ez a jelenlévő NaOH hatására glicerinpoliéterre polimerizálódik. FISCH a vizes fázisban ki is mutatta a maximum 6-os polimerizációs fokú oligomereket.

Fenti okok miatt a folyékony epoxigyanta gyártásakor az epiklórhidrint óriási feleslegben alkalmazzák a glicidil-éter további reakciójának visszaszorítása céljából, mert ennél a típusnál a minél nagyobb fajlagos epoxid-tartalom a fontos. Ilyen körülmények között is a monomer glicidil-éter mennyisége az előállítási módszertől függően maximum 70-80% .

A gyártási eljárások fejlesztése általában az epiklórhidrin felhasználásának csökkentését és a monomer glicidil-éter részarányának növelését célozta. Ennek érdekében általában célszerűnek tartják a reakció alatt a vıztartalmat folyamatos desztillációval alacsony szinten, általában 1 % alatt tartani [47] és a NaOH felesleget csökkenteni. Ugyancsak az epiklórhidrin fajlegos felhasználásának csökkentése a célja azoknak az eljárásoknak, melyek a XVII reakció két lépcsőjét igyekeznek szétválasztani úgy, hogy a klórhidrin képzését katalizátor /alkáli-hidroxiidok, Li sók, kvaterner ammóniumsók/, vagy az összes NaOH bizonyos hányadának alkalmazásával végzik, majd a NaOH hátralévő mennyiségét a fenolos OH teljes elfogyta után adják hozzá a dehidrohelo-génezés céljából [47b, 47c, 22].

Ezek eredményeképpen a kapott epoxigyanta viszkozitása alacsonyabb, így oldószer vagy monofunkciós hígító alkalmazása nélkül felhasználható.

II.3.2. Szilárd epoxigyanta előállítás heterogén fázisú polikondenzációval

A szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú epoxigyantákat általában 1 mól biszfenol A-ra számított 1,2-2 mól epiklórhidrin alkalmazásával állítják elő vizes-lúgos közegben. A NaOH katalizáló hatására nagy sebességgel felnyílik az epiklórhidrin epoxidgyűrűje /tekintélyes hőfejlődés mellett/ és a keletkező klórhidrincsoportok a fenolos

OH-val NaCl kilépésével polikondenzálódnak NaOH hatására, majd a fenolos OH elfogytával megfelelő körülmények között a klórhidrin-éterek epoxiddá alakulnak.

Az alkalmazott epiklórhidrin/biszfenol A molaránynak megfelelő epoxidtartalom és molekulaszám azonban sohasem alakul ki. Ennek oka egyrészt a klórhidrin-éter dehidroklórozásából kialakuló glicidil-éter versengése az epiklórhidrinrel a fenolos OH-ért, másrészt pedig az, hogy a heterogén reakció, és a szerves fázis viszkozitásának a reakció alatti folyamatos növekedése miatt a termék összetétele függ a reakció hidrodinamikai feltételeitől. PEKARSKIJ és munkatársai megállapították, hogy azonos molarány mellett a keverés intenzitásának növelésével az epoxigyanta epoxidtartalma közeledik az elméletileg számított értékhez [48].

GAVRILINA és NYEPOMNJASCSIJ behatóan vizsgálták szerves oldószerek hatását az epoxigyanták heterogén fázisú polikondenzációval való előállítására [49a, 49b]. Megállapították, hogy a polikondenzációs folyamat jellege a hőmérséklet növelésével változik, mely változás összefügg a fázisok kölcsönös oldékonyságának és a reagenseknek a két fázisban talált megoszlási hányadosának változásával. A NaOH, a Na-biszfenolát és a keletkező NaCl elsősorban a vizes, míg az epiklórhidrin és a növekvő molekulaszámú poliéter az organikus fázisban található.

A hőmérséklet növelésével és az oldószerek /butanol, toluol, ciklohexanon tetrahidrofurán/ alkalmazásával a reakció a diffúziótól a kinetikus jelleg felé tolódik /a fázisközitől az emulziós polikondenzáció felé/.

Ennek eredményeképpen erősödik a molekulaszúly függése a kiindulási mólaránytól. Érdekes megfigyelni, hogy a kinetikus jellegzet legjobban megközelítő kísérletekben 1-nél nagyobb epiklórhidrin/biszfenol A mólaránynál van a mólesúly maximuma, melynek FISCH által magyarázott jelenség az oka [46].

Vizsgálták a NaOH/biszfenol arányának hatását is a keletkező epoxigyantára. Kinetikus jellegű folyamat esetén a keletkező epoxigyanta mólesúlyának NaOH/biszfenol = 2:1 aránynál maximuma van, majd az arány további növelésére a mólesúly lassan csökken, mert az epiklórhidrin hidrolízise eltolja a kiindulási mólarányt.

Az ipari méretű előállításra vonatkozó eljárások lényegében a fenti elveket alkalmazzák. Az azonos mólesúlyú gyanta előállításához szükséges epiklórhidrin/biszfenol A mólarányok az előbbi okok miatt a körülményektől függően aránylag széles határok között változnak. Az I. táblázat az üzemünkben az ipari méretű előállításnál alkalmazott mólarányokat tünteti fel a szilárd epoxigyanták négy fontos típusánál.

Leggyakrabban a NaOH vizes oldatában /vagy ennek egy részében/ oldják, illetve szuszpendálják a biszfenol A-t, hozzáadják az epiklórhidrint, majd a fejlődő hő, ill. fűtés segítségével a hőmérsékletet 100°C körüli értékre emelik, közben esetenként hozzáadják a NaOH oldat hátralévő részét. Az előírt reakcióidő után a vizes fázist elkülönítik, majd vizes extrakcióval a NaCl-ot és a NaOH-ot eltávolítják a gyantafázisból és a vizet eldesztillálják [49].

I. Táblázat: A számított és mért epoxiszám a molarány függvényében.

Epiklórhidrin: biszfenol A molarány	NaOH: biszfenol A molarány	Epoxiszám /Epoxi ekvivalens/100 g/ mért számított	
1,23 ^a	1,30	0,110	0,154
1,33 ^a	1,40	0,160	0,222
1,50 ^b	1,67	0,210	0,320
1,65 ^b	1,86	0,255	0,405

a./ NaOH egy részletben hozzáadva

b./ NaOH több részletben hozzáadva

A NaOH-ot az eljárások többsége a sztöchiometrikushoz viszonyított 5-30 % feleslegben alkalmazza. A melléktermékek eltávolításának hatásfoka növelhető, ha a reakció után a gyantafáziist alkalmas oldószerelegyen oldva, a szerves fázist szűrik, és szükség esetén néhányszor vízzel extrahálják [50a, 50b]. Az ilyen módon előállítható gyanta mólsúlyának határt szab az a körülmény, hogy a szerves fázis viszkozitásának 100°C körül elegendően kicsinynek kell lennie. Ezért az így előállítható gyanták epoxidtartalma általában nem kisebb 0,1 ekvivalens/100 g értéknél.

MASTERS [50c] 10-20 % megfelelően kiválasztott szerves oldószert alkalmazásával csökkenteni tudta az organikus fázis viszkozitását úgy, hogy ezzel a reakció feltételei minden

esetben kedvezően módosultak, és a korábbiaknál magasabb mólsúlyú gyanta előállítására is mód nyílt. A gyantafázis viszkozitásának csökkentése egyébként nyomás alatt alkalmazott magasabb hőmérséklettel is elérhető [19].

Néhány szerző nagy jelentőséget tulajdonít a víz eldesztillálása alatt bekövetkező változásoknak, melyek jelentősen módosíthatják az epoxigyanta tulajdonságait. BRUIN [50d] leírja, hogy a mosásnál a lúg nagy részének eltávolítása után hangyasavval 3 pH-ra savanyítva a gyantadiszperziót, majd a mosást befejezve és a gyantát víztelenítve 30 % ftálsavenhidriddel öntőgyantaként alkalmazva jelentősen megnő a keverék 120°C-on mért gélesedési ideje.

WHITEMILL és TAYLOR [50e] a víztelenítés megkezdése előtt ad savanyú foszforvegyületet a gyantához, mely hatására a kész gyantából amin-formaldehid gyantával kombinációban készített film rugalmassága jelentősen megjavul.

GOLUBENKOVA és munkatársai [51] leírják, hogy az epoxigyanta a kiindulási epiklórhidrin/biszfenol A molaránytól - vagyis a mólsúlytól - függően termoplasztikus vagy termo-reaktív. Az epiklórhidrin/biszfenol A = 1,2 molaránnyal előállított gyanta a kisebb mólsúlyúakkal szemben, az alkalmazott hőkezelés hatására oldhatatlan térhálós szerkezetté polimerizálódott.

II.3.3. Szilárd epoxigyanták előállítása homogén fázisban ömlesztéses módszerrel

Tetszőleges mólsúlyú epoxigyantához biszfenol A-t és megfelelő katalizátort adva ömledékben, 120-200°C közötti hőmérsékleten, a gyanta mólsúlya megnövelhető. A XIII. egyenlet ezt mutatja be abban az esetben, amikor monomer diglicidil-éter a kiindulási diepoxid vegyület /18. oldal/. Ez a módszer a folyékony epoxigyanta kivételével minden típus előállítására alkalmas, mégis, legnagyobb jelentőségre a 100°C-nál magasabb lágyuláspontú gyanták gyártása szempontjából tett szert, mert kiküszöböli a vizes közegű eljárásoknál tapasztalt nehézségeket.

Az első előállítási módszert GREENLEE írta le [19]. 150-200°C közötti hőmérsékleten hajtotta végre a reakciót a biszfenol A-ra számított 0,1 % NaOH katalizátor mellett.

NIKLES fedezte fel a Li-vegyületek katalitikus hatását [52a, 52b]. Megállapította, hogy a NaOH 0,1 % feletti mennyiségnél már gyors gélésedést okoz, és kisebb mennyiségeknél is jelentős mértékben elágazásokhoz, ugrászerű viszkozitás-emelkedéshez vezet. Ugyanakkor a LiOH-ot, LiCl-ot, Li₂CO₃-ot, Li-oxalátot stb. már a biszfenol A-ra számított 100 ppm alatti mennyiségekben is igen jó katalizátornak találta.

LIDARIK vizsgálta a katalizált és nem-katalizált reakciók lefutását, a termék epoxidtartalmát, molekulasúly-eloszlását [53]. Megállapította, hogy az epoxid-alkoholos OH mellékreakció elhanyagolható, ellenben az epoxid polimeri-

zációja bizonyos körülmények között számottevővé válhat, mely a funkcionalitás és a mólsúly gyors növekedését okozza és technikailag értéktelen termékhez vezet. A mellékreakció réezaránya katalizátor /NaOH, Na-acetát, piperidin és származékai/ alkalmazásával jelentősen csökken.

A katalizátorok szelektivitására - azaz a kívánt reakció és a mellékreakciók arányára - vonatkozó legértékesebb megállapítások ALVEY, valamint SON és WEBER korábban idézett munkáiban található /18-20. oldal/.

Az utóbbi években nagymértékben terjed az ún. "prekatalizált" folyékony epoxigyanták felhasználása az ömlesztéses módszer kiindulási anyagaként. SOMERVILLE és PARRY ismertetik a prekatalizált epoxigyanta előnyeit [54]. Megállapítják, hogy a korábban alkalmazott bázikus katalizátorok általában nemcsak az epoxid-fenolos OH reakciót, hanem a nemkívánt mellékreakciókat is gyorsítják, s a folyamat az exoterm jelleg miatt könnyen ellenőrizhetetlenné válik. A fenolos OH elfogytával a katalizátor aktivitását általában nem lehet megszüntetni.

A prekatalizált gyanta mindezekkel a hátrányos tulajdonságokkal nem rendelkezik. A katalizátor a folyamat végén dezaktiválódik, a reprodukálhatóság igen jó, a keletkezett termék 5-20 %-kal nagyobb epoxidtartalmú, mint azonos módon a hagyományos katalizátorokkal készített gyanta. A legmeglepőbb a közölt adatokban /a nagyfokú szelektivitáson és hőstabilitáson túl/ az igen rövid reakcióidő és aránylag alacsony hőmérséklet /30 perc 177°C-on/.

A szerzők a katalizátor összetételére vonatkozóan semmit nem közölnek, az adatok azonban - ipari termékről lévén szó - könnyen kontrollálhatók. A gyártási titkok megőrzése az epoxigyanta óriási mértékben növekvő felhasználásának idején egyébként olyan fontossá kezd válni, hogy a "nagy" szállítók /CIBA, SHELL, DOW/ sokszor a szabadalmaztatás adta jogvédelemről is lemondanak a nyilvánosság elkerülése végett.

II.4. A biszfenol A alapú epoxigyanták tulajdonságai és alkalmazása

II.4.1. A kereskedelmi gyantatípusok és a jellemzésükre szolgáló paraméterek

Az epoxigyantáknak a felhasználás szempontjából legfontosabb jellemzői az átlagmólsúly, a fajlagos epoxid és alkoholos OH csoport tartalom. Ezek alapján lehet kiválasztani a megfelelő típust bizonyos alkalmazási területre, pl. ha aminokkal akarjuk térhálósítani, akkor a minél nagyobb epoxidtartalom a fontos, zsírsavészterek készítéséhez meghatározott hidroxil-funkcionalitású /mólsúlyú és hidroxil-számú/ gyantára van szükségünk, fenolgyantával való kombinációhoz és izocianátokkal való térhálósításhoz a minél nagyobb mólsúly, illetve OH tartalom előnyös. Ezek mellett természetesen számos, több-kevesebb jelentőséggel bíró paramétert is közölnek.

Az epoxigyanta típusok osztályozásának alapja az epoxid-tartalom, melyet az epoxiszámmal /100 g gyanta epoxid-csoport tartalma ekvivalensban/, vagy ennek reciprokával, az epoxi ekvivalens súllyal /1 ekvivalensnyi epoxidcsoportot tartalmazó gyanta súlya/ jellemeznek. Ez ideális esetben egyszerű összefüggésben van a számszerinti átlagmólsúlyal /VIII egyenlet/, gyakorlatilag azonban az epoxidtartalomról - feltételezve, hogy minden láncvég epoxidcsoportból áll - számítható molekulasúly jelentősen eltér a mért számszerinti átlagmólsúlytól. Ennek oka - az előállítási módszerből következő - fenolos OH, ill. klórhidrincsoportok jelenléte a láncvégek egy részén.

Az epoxiszám és a mólsúly ismeretében ki lehet számítani a molekulánkénti epoxid-funkcionalitást, mely tehát soha sem éri el az ideális 2-t, általában 1,5-1,8 között van.

Az epoxidtartalom analitikai meghatározását igen széleskörűen tanulmányozták. A módszerek többsége a HCl vagy HBr addíciót használja, vagyis tulajdonképpen az előállítás utolsó reakciólépésének /XVII/ fordítottját hajtja végre.

A visszaitrálásos eljárásnál ismert mennyiségű HCl-t tartalmazó piridint [55], dioxánt [56a], vagy metil-etilketont [56b] adnak feleslegben a gyanta-mintához, majd meghatározott reakcióidő után a HCl feleslegét általában alkoholos NaOH mérőoldattal visszamérik. Ezek közül a reagens stabilitása miatt a piridin-HCl-es módszer a legelterjedtebb.

DURBETAKI HCl, illetve HBr jégecetes közegben való addícióján alapuló igen pontos direkt meghatározást dolgozott ki [57a,57b], melyet JAY úgy módosított, hogy a gyorsan változó hatóértékű jégecetes HCl, vagy HBr mérőoldat helyett HClO₄ mérőoldatot adagolva a mintával együtt oldott tetraetil-ammónium-bromidból in situ állította elő a HBr-ot [57c].

Más, ismert - nem HCl vagy HBr addíción alapuló - módszereket, melyek Na₂SO₃-ot, Na₂S₂O₃-ot, dodecyl-merkaptánt stb. alkalmaznak nukleofil reagensként, a biszfenol A alapú epoxigyanták analizisénél ritkán alkalmaznak.

Elterjedt az epoxidcsoport meghatározása infravörös spektrum alapján is, különösen reakciók nyomkövetésénél [58a,58b].

A technikai információként közölt számszerű átlagsúlyok általában 1,2-diklór-etánban ebullioszkópiás módszerrel mért értékek [59].

A felhasználás szempontjából sokszor igen lényeges a gyanta mólsúlyeloszlásának ismerete. Ennek megállapítására a rendkívül munkaigényes kicepásos frakcionálás [53,60] mellett - bár csak a legkisebb mólsúlyok esetén megbízható - nagy sikerrel alkalmazzák a vékonyréteg-kromatográfiát [61]. Újabban gyorsan terjed az igen éles frakciókat szolgáltató, preparatív és analitikai célra egyaránt alkalmas gélkromatográfia is [62,61].

A műgyanták jellemzésére mai is általánosan használatos a molekulasúlyval összefüggő ún. lágyuláspont, mely pontosan rögzített feltételek között a gyanta lágyulási hőmér-

sékletét mutatja. A két legelterjedtebb módszer a Durran-féle higanyos és a gyűrű-golyós közel azonos eredményt szolgáltat.

A 40 %-os töménységű butil-karbitolos oldat viszkozitása szintén fontos jellemzője a kereskedelmi epoxigyanta típusoknak.

Az epoxigyanta alkoholos OH tartalmát az ún. hidroxilszámmal /OH ekvivalens/100 g gyanta/ jellemzik. Ennek mérése a műgyantáknál használatos ecetsavanhidrid-piridines módszerrel nem lehetséges az epoxidcsoport zavaró hatása miatt, csak a bonyolult litium-alumínium-hidrides módszerrel állapítható meg pontosan.

Egyes felhasználási területeken /pl. elektronos ipar, illetve Lewis-bázisokkal való reakció/ fontos, hogy a gyanta ún. hidrolizálható klórtartalma /1,2-klórhidrin/ ne haladjon meg bizonyos értéket. Meghatározása során alkoholos KOH-dal való hidrolízis után a keletkező kloridot Volhard módszerével mérik [4].

A II. Táblázat a PEVDI hat legfontosabb epoxigyanta típusának jellemző paramétereit tartalmazza [63].

II. Táblázat: A PEVDI gyártmányú epoxigyanták jellemzői.

Tipus Tulajdonság	Epoxi 025	Epoxi 020	Epoxi 016	Epoxi 010	Epoxi 007	Epoxi 0039
Epoxiszám	0,24- 0,27	0,20- 0,22	0,15- 0,17	0,10- 0,12	0,050- 0,060	0,020- 0,035
Epoxi ekvi- valens súly	370- 420	455- 500	585- 670	830- 1000	1650- 2000	3200- 5000
Lágyuláspont, °C /gyűrős-golyós/	50- 60	65- 75	75- 85	90- 100	115- 125	135- 155
Sűrűség /20°C-on	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
Hidroxilszám /átlagos/	0,25	0,28	0,30	0,33	0,36	0,40
Hidrolizálható klórtartalom, %, max.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Viszkozitás, cP /40 %-os butil- karbitolban/	40- 90	100- 160	170- 300	430- 630	1650- 2700	5000- 12000
Szin, Gardner szerint, max.	3	3	3	3	3	3

II.4.2. Az epoxigyanták zsírsavészterek előállítására
és alkalmazására

Az epoxigyanta száradó növényi olajok zsírsavaival való észterezéséről az első alapvető munka GREENLEE szabadalma volt [19a]. Megállapította, hogy a gyanta molekulájában átlagosan minél több a OH csoport, annál kisebb száradó-

képességű zsírsavval lehet azonos értékű terméket készíteni; továbbá, hogy molekulánként általában legalább 9 kettős kötés szükséges a jó száradáshoz. Leírta, hogy az egyes zsírsavfajtákból molekulánként hány zsírsavlánc szükséges minimalisan a száradáshoz, és mennyi a felső határ, ahol már az észterezés közben gélesedik. A konjugált kettős kötés a száradási sebesség szempontjából, megfigyelése szerint, 2-2,5-szer nagyobb hatású, mint az izolált. A rendkívül gyorsan száradó; magas konjugált trién-tartalmú faolajzsírsavval nem tudta észterezni az epoxigyantát, de megállapította, hogy az epoxi-zsírsavészterek az addig legjobb faolajos lakkokat is felülmúlják.

RUBIN [64] az észterezés sebességét vizsgálta. Úgy találta, hogy a reakció másodrendű és sebessége nem függ az epoxigyanta mólsúlyától. CaO-t, Ca-naftenátot, PbO-t, és Pb-naftenátot alkalmazott katalizátorként és igen jó hatásúnak találta őket. A folyamat tiszta homogén katalízisnek bizonyult, megállapítása szerint a katalizátor hatására az aktiválási energia nem változott, csak a frekvenciafaktor, melyet azzal magyarázott, hogy az ütközések hatásossága nőtt meg. H_3BO_3 alkalmazásakor a reakció határozottan lassult.

WHEELER [65] és HOPPER [66] az epoxi-zsírsavészterek alkalmazásával kapcsolatban végeztek vizsgálatokat. A 0,10-0,12 epoxiszámú /a II. táblázatban epoxi 010 jelű/ típust találták legalkalmasabbnak kis zsírsavtartalmú észterek készítésére, ezek közül különösen a dehidratált ricinusolaj-zsírsavval készült 40 %-os észterezettségi fokú /elterjedt SHELL márka-

nevén D-4 észter/ tünt ki kiváló tulajdonságaival, messze felülmúlva a faolajos fenolgyantalekkokat és a nagy zsírsav-tartalmú alkidokat.

A reaktív zsírsavakkal, különösen a több mint 40 mól % konjugált kettős kötésű linolsavat tartalmazó ricinusolaj-zsírsavval végzett észterezésénél számos nehézség merült fel.

NORTH [67] a folyamat vizsgálatánál megállapította a sav-tartalom és a kilépő víz mennyiségének változásából, hogy az epoxid-karboxil reakció megelőzi a kondenzációs észtereződést.

O'NEILL és COLE is úgy találták, hogy lenzsírsavval 260°C végső hőmérsékleten hajtva végre az észterezést, az epoxid-tartalom már a hőmérséklet elérése előtt nullára csökkent [68a].

LOISLE és MARTIN [68] szerint három lényeges reakció játszik szerepet az epoxigyanták észterezésénél: az epoxid-karboxil addíciós reakció, az alkoholos OH-karboxil kondenzáció és az epoxid-alkoholos OH éterképződés. Az első már 160°C-on számottevő sebességgel folyik, a második csak 180°C körül indul meg. Az észterezést 260°C végső hőmérsékleten végezték, ekkor már jelentős a kettős kötések keresztül történő polimerizáció is. Összehasonlítják az oldószermentes és az ún. azeotrópos észterkészítési módszert. Utóbbi esetben a reagensek súlyára számított 3 % xilolt adnak a rendszerhez, melyet folyamatosan visszavezetnek, ez megnöveli a H₂O eltávolításának sebességét és számottevő mértékben csökkenti a termék viszkozitását. A kondenzációs észterképzés gyorsítására sikerrel alkalmazták a Ca és Zn-oxidot.

EARHART és MONTAGUE megerősítik az észterezési reakció részvételét a folyamatban, különösen alacsony észterezettségi fok esetén [69].

WYNSTRA és munkatársai az ömlesztéses mólsúlynövelést kombinálták az észterezéssel. Folyékony epoxigyantából, biszfenol A-ból és zsírsavból 0,0015 % Li naftenát katalizátor mellett 230°C maximális hőmérsékleten készítettek olyan gyantát, melyben minden epoxid végcsoport egy zsírsavmolekulát addicionált, ezután a következő lépcsőben további zsírsav és xilol hozzáadásával észterezték a kívánt mértékig [70].

A SHELL a gyantáinak észterezéséhez az azeotrópos módszert ajánlja 240°C végző hőmérséklettel, a teljes töltetre számított 0,01-0,02 % Ca vagy Zn-naftenát alkalmazásával [69]. KLARQUIST 0,05 % Na_2CO_3 , Li-naftenát vagy Ca-acetát [71], SOMERVILLE és PARRY pedig 0,1 % Na_2CO_3 katalizátor használatát javasolja [54].

A szabadalmi irodalomban számos új katalizátor alkalmazását említik. STOESSER és munkatársai az észterezést szerves katóliképzők igen kis mennyiségének jelenlétében végzik /pl. N,N'-dibenzil-etilén-diamin-diacetsav alkáli és amin sói/, melynek hatására a termék savszáma a viszkozitás nagymértékű emelkedése nélkül igen alacsonyra csökkenthető [72a]. WIESNER Sb_2O_3 és tributil-foszfin katalizátorral készít alacsony viszkozitású észtereket [72b].

Az epoxigyanta összes hidroxil-funkciójának 30-90 /40-80/ %-át észterezik rendszerint száradó vagy félig száradó növényi olaj zsírsavval. Az zsírsavtartalom növekedésével nő az

oldhatóság alifás szénhidrogénekben, az ecsetelhetőség, a kültéri tartósság, csökken /többnyire/ a viszkozitás, keménység, fény, száradási sebesség, kémiai ellenállás.

Jelentősen befolyásolja a film tulajdonságait a zsírsav minősége, a telítetlenség és konjugáció mértéke. A nagy és közepes zsírsavtartalmú észterek általában levegőn száradnak /padlólak, alapozó és átvonó festékek/, a kis zsírsavtartalmúak beégető lakkokban használatosak, különösen amin-formaldehid gyantával kombinációban /tubuslakkok, konzerv külső lakkok, háztartási gép és autókarooszéria alapozók/.

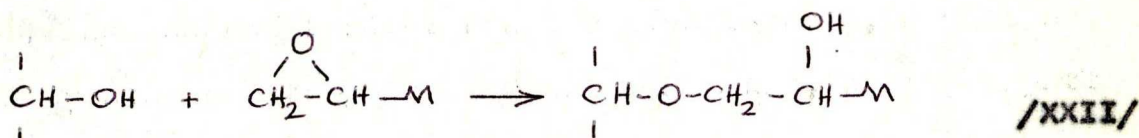
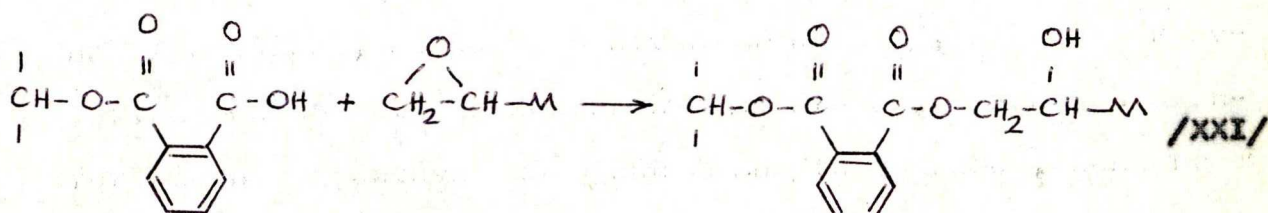
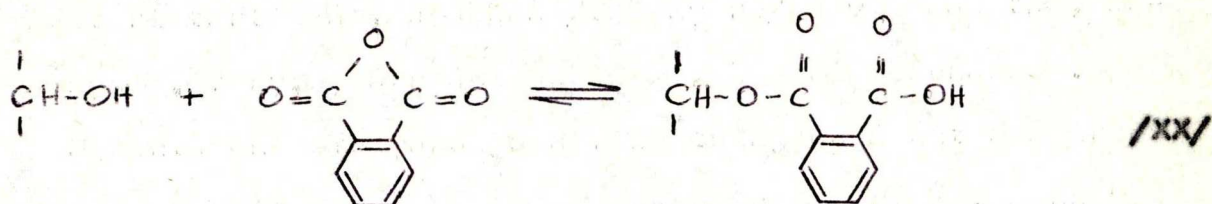
A felhasználási terület rendkívül változatos, egyike az epoxigyanta legelterjedtebb alkalmazásainak, az így kapott bevonatok ellenállóképessége minden egyéb olajtartalmú rendszernél nagyobb.

II.4.3. Térhálósítás polikarbonsav-anhidridekkel

Polikarbonsav-anhidridekkel a kis molekulású epoxigyantákat szokás térhálósítani. A tartomány felső határát képezi a II. táblázatban található epoxi 025-nek megfelelő molekulású típus, melynek fő alkalmazási területe - éppen dikarbonsav-anhidridekkel térhálósítva - az elektromos ipar, ahol különösen nagy méretű öntvények készítésére használják.

Az epoxigyanta ftálsavanhidriddel való reakcióját mélyrehatóan először FISCH és HOFMANN elemezték [73a, b, c].

A következő reakciókat tételezték fel:



Elsőnek vették észre, hogy XX egyensúlyi reakció. Bár XXII reakció egyébként csak 200°C felett jelentős, ebben a rendszerben - valószínűleg a karboxil és anhidrid katalitikus hatására - jól mérhető sebességűvé válik. Hatása megmutatkozik abban is, hogy a mechanikai tulajdonságok optimuma nem az epoxid:anhidrid = 1:1, hanem 1:0,85 molarány-nál található. Hőmérsékletnövelés és bázikus katalizátor hatására, a reakciósebesség növekedése mellett, XXI és XXII aránya az észtereződés javára eltolódik. A reakció megindulásához tehát szükség van alkoholos OH kezdeti jelenlétére.

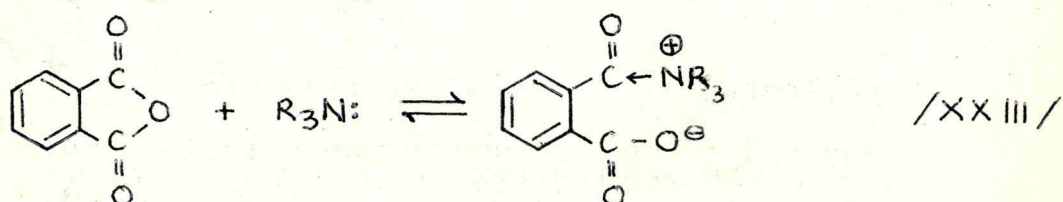
WEISS összehasonlította a különböző anhidrideket egymással és m-fenilén-diaminnal. Az összehasonlítás alapjául a folyékony epoxigyanta térhálósítása után kapott mintáknak egy igen fontos termikus tulajdonságát, az ún. "heat distortion temperature"-jét /az a hőmérséklet, melyen az állandó defor-

máló erő hatásának kitett műanyag deformációja egy meghatározott értéket elér/ használta [74]. Megállapította, hogy az anhidridek egyenértékűek a m-fenilén-diaminnal annak ellenére, hogy utóbbi négy funkciós, mert az anhidridekkel való reakcióban az epoxigyanta funkcionalitása megnő, ugyanis nem csak az epoxidcsoport vesz részt a térhálóképzésben.

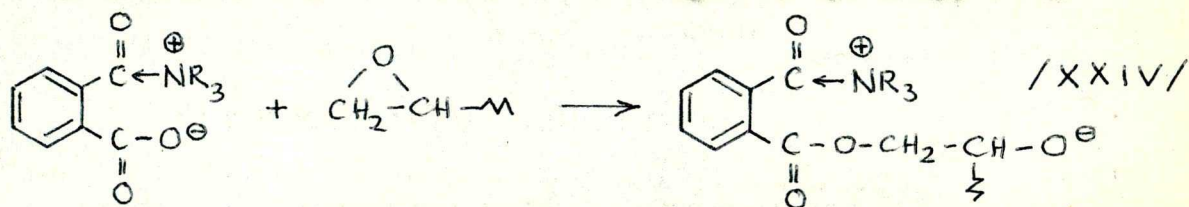
FISCHER monofunkciós epoxidból /ellil-glicidil-éter/ készített lineáris poliésztert tercier amin katalizátor segítségével úgy, hogy alkoholos OH nem volt jelen [75 a,b].

Az epoxid 99 %-a az anhidriddel reagált. A két monomerre nézve zéró rendűnek találta a reakciót 60 % konverzióig 1:1 mólarány mellett, a katalizátor-koncentrációt széles határok között változtatva.

A folyamat első lépésül az amin és az anhidrid egyensúlyi reakcióját jelölte meg:

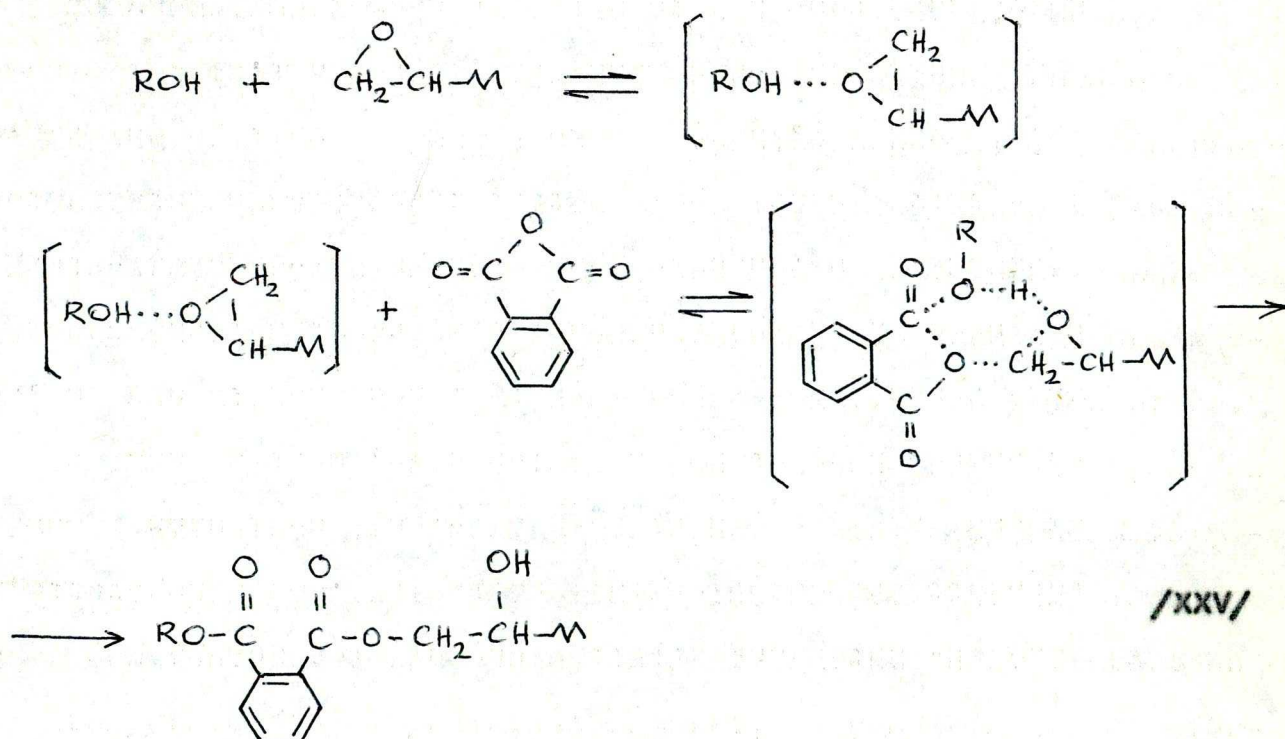


Az egyensúlyt az anhidridfelesleg jobbra tolja el, ezért nem tapasztalható az epoxid számottevő homopolimerizációja. A karboxilát anion ezután felhasítja az epoxidgyűrűt:



A keletkező alkoxid pedig újabb anhidridgyűrűvel reagálva folytatja a láncot.

TANAKA és KAKIUCHI azonos reakciósorrendet tétéleztek fel, azzal a különbséggel, hogy a XXIV reakciót tartották sebességmeghatározónak, de FISCHER eredményeivel ellentétben számításaikból és méréseikből mindhárom komponensre első rend adódott [76a]. Folyékony és az epoxi O20-nak megfelelő molekulásúlyú gyantával /l. II. táblázat/ és hexahidroftálsav-anhidriddel lefolytatott kísérleteikben az epoxid és anhidrid fogyását szigorúan azonosnak találták, tehát éterezési reakciót nem mutattak ki. A nagyobb mólusúlyú gyanta rövidebb gélesedési idejét a jelenlévő OH csoportok katalitikus hatásának tulajdonították. Vizsgálták az alkoholok, fenolok és karboxilsavak gyorsító hatását is [76b]. A korábban feltételezett, nagy negatív aktiválási entrópiával járó termolekuláris mechanizmus helyett a következő - azonos reakciósorrendet eredményező - reakciósorozatot ajánlották pl. alkohol esetén:



ARNOLD tanulmányozta a Lewis-bázisok /tercier aminok/ és Lewis-savak / BF_3 -amin komplexek/ gyorsító hatását az epoxid-anhidrid reakcióra [45]. Az optimális anhidrid:epoxid mólarány a katalizátor nélküli 0,85-től terciér amin hatására 1-re nő, Lewis-savak hatására viszont 0,55-re csökken, az észterezési és éterképződési reakciók aránya tehát nagymértékben függ a katalizátortól.

Az epoxigyanták elektromos ipari alkalmazását tárgyaló nagyszámú irodalomból érdemes megemlíteni FOOTE cikkét [77], aki megállapítja, hogy nagy méretű öntvények készítéséhez az epoxi 025-nek megfelelő mólusúlyú gyanták alkalmasak szilárd anhidridekkel /ftálsavanhidrid/ térhálósítva, mert így kisebb a zsugorodás, mint a kisebb mólusúlyú gyanták esetén.

A folyamat ipari alkalmazásánál igen fontos, hogy a két komponens keverékének ömledéke bizonyos ideig felhasználható legyen, azaz viszkozitásának emelkedése egy meghatározott mértéket ne lépjen túl. E felhasználhatósági idő megnövelésére ajánl érdekes módszert BRUIN korábban idézett eljárásában [50e].

II.4.4. Egyéb alkalmazási módok

/2.5, 59, 63, 78a, 78b/

Alábbiakban - a teljesség igénye nélkül - az epoxigyanták egyéb felhasználási területeinek ismertetése található az előző két pontnál lényegesen kisebb terjedelemben, tekintettel arra, hogy a később következő kísérleti munkával nincse-

nek szoros kapcsolatban.

A legkisebb mélysúlyú /nagy viszkozitású, folyadék halmazállapotú/ epoxigyantákat azon területen alkalmazzák, ahol a nagy fajlagos epoxidtartalom előnyös.

A térhálóítás végrehajtható az ún. katalitikus térhálóító ágensekkel. Ebbe a csoportba tartoznak a tercier aminok, amin-sók, BF_3 -amin komplexek és a dicianidamid. Az utóbbi kettő ún. látens katalizátor, mert hatásukat csak bizonyos hőmérsékleti küszöb felett fejtik ki. A katalizátorok szükséges mennyisége 2-10 % között változik. A reakciókat 100°C feletti hőmérsékleten hajtják végre, és általában öntvények laminátok készítésére, impregnálásra használják.

Az egyik leggyakoribb térhálóítási mód aminohidrogéntartalmú vegyületeket alkalmaz reakciópartnerként. Az alifás poliaminok /dietilén-triamin, trietilén-tetramin, stb./, illetve epoxigyantával képezett, főlős a mintartalmú adduktumok, valamint a polimerizált növényi olajok poliamidjai /"Versamid"-ok/ szobahőmérsékleten is térhálóítják az epoxigyantát. Ezeket elterjedten alkalmazzák felületbevonásra, ragasztásra, kis térfogatú öntvények, laminátok készítésére.

Aromás aminok /m-fenilén-diamin, diamino-difenil-szulfon, stb./ lényegesen magasabb hőstabilitású térhálót eredményeznek, de itt már 100°C feletti hőkezelésre van szükség.

Az anhidridekkel /ftálsavanhidrid, hexahidroftálsav-anhidrid, HET-anhidrid, stb./ térhálóított epoxigyanták kémiai ellenállása ugyan valamivel gyengébb az aminnal térhálóítottakénál, egy sereg tulajdonságukban azonban felülmúlják őket. Magas hőmérsékletű igénybevételekkel szembeni jó el-

ellenállásuk, kis zsugorodásuk, kiváló elektromos szigetelő
szélességük, a reakció kevésbé exoterm volta különösen al-
kalmassá teszi őket öntvények készítésére, és általában
elektromos ipari alkalmazásra. Hátrányuk, hogy hosszú,
magas hőmérsékletű /100°C feletti/ hőkezelést igényelnek,
még tercier amin katalizátor alkalmazása mellett is.

Az epoxi 025-nél nagyobb molekulájú típusokat úgyszólván
kizárólag bevonatok készítésére használják.

Az epoxi 020 típusú poliaminokkal, amin-adduktumokkal,
poliamidokkal kétkomponensű lakkokban alkalmazzák. Alkid-
melamingyanta keverékhez harmadik komponensként hozzáadva
jelentősen javulnak a filmtulajdonságok, továbbá gyakran
alkalmazzák alkidgyanták készítésénél az alkoholkomponens
egy részének helyettesítésére.

Ugyancsak kétkomponensű, hidegen térhálósodó lakkok és
alkidgyanták módosítására használják az epoxi 016 típusú is.

Az epoxi 010 gyantának az észterkészítésen kívül fontos
alkalmazási területe a poralakú bevonóanyagok gyártása, ahol
a térhálósító komponens első sorban dician-diamid, mely első
lépcsőben négy aminohidrogénjén keresztül reagál az epoxid-
csoportokkal, a második fázisban pedig $-C\equiv N$ csoportja
addicionálja a gyanta szekunder alkoholos OH csoportját .

A legnagyobb molekulájú típusok alkalmazásánál már nagy
szerepet kapnak a szekunder alkoholos csoportok. Az epoxi 007
gyantát éterezett fenol-, illetve amin-formaldehid gyantákkal
kombinációban alkalmazzák beégető lakkokként. Rendkívül
nagy ellenállóképességük, adhéziójuk, flexibilitásuk miatt

a legnagyobb igénybevételt jelentő területeken, konzervdobozok, tubusok belső lakkozására, tartályok, csövek bevonására, huzalzóráncosításra használják őket.

Az epoxi 0039 gyanta különösen alkalmas poliizocianátokkal való térhálósításra. A keletkező poliuretán bevonatok tulajdonságai jobbak, mint az alkid-, vagy poliészter-izocianát rendszerekből készítettéké.

III. Preparatív és vizsgálati módszerek

III.1. Az epoxigyanták előállítása

III.1.1. Az epoxi O25 gyanta előállítása

300 literes rozsdamentes acél /KO-36/ gőzzel fűthető, vízzel hűthető, anker keverővel ellátott duplikátorba bemértünk 122 kg ionmentes vizet, majd ebben feloldotunk 13,50 kg NaOH-ot /HOECHST gyártmány, purum/, utána a lúgoldathoz intenzív keverés mellett 61,50 kg biszfenol A-t /GULFOIL gyártmány, technikai/ adtunk és a szuszpenzió hőmérsékletét 42°C -ra állítottuk be. Ekkor az autokláv köpenyén át a hűtővíz cirkulációját megindítva, szivattyúval hozzáadtunk 41,30 kg epiklórhidrint /SHELL gyártmány, technikai/. Az epiklórhidrin és a biszfenol A molaránya 1,654, és a NaOH az epiklórhidrinhez viszonyított 9,7 %-os feleslegben volt.

A fejlődő hő folyamatos hűtés mellett is 26 perc alatt 56°C -ra növelte a hőmérsékletet. A hőmérsékletemelkedés megszűnte után gőzzel fűteni kezdtünk úgy, hogy további 20 perc alatt elérjük a 70°C -os hőmérsékletet. Ekkor 4,30 kg NaOH-nak 22 kg ionmentes vízzel készített oldatát adtuk a reakcióelegyhez, és újabb 10 perc alatt 82°C -ra fűtöttük, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk 20 percig. Ekkor 1,80 kg NaOH-nak 6 kg ionmentes vízzel készült oldatát adtuk hozzá és 45 perc alatt egyenletesen 100°C -ra fűtöttük az anyagot.

Ezután a keverést leállítva a gyantadiszperziót leüleptítettük, és a felül elhelyezkedő NaOH, NaCl tartalmú vizes fázist szivattyúval leszivtuk a gyantafázisról. Előmelegített 100 l ionmentes vizet adva a gyantához 10 percig kevertettük 70°C-on, majd az üleptetés után a vizes fázist ismét eltávolítottuk. A gyanta mosását 8 esetben ismételtük meg. Az utolsó két vizedag fenolftalein indikátor mellett semleges volt, az utolsó kloridtartalma pedig $5 \cdot 10^{-4}$ g ion/l volt. Az utolsó mosóvizet leszívása után a körülbelül 75 % szárazanyag-tartalmú vizes gyantát alumíniumtálca-ba eresztettük, kihülés után a megszilárdult anyagot darabokra törtük.

A víz ledesztillálását laboratóriumi körülmények között végeztük 4 l-es, háromnyakú, keverővel, hőmérővel és Marcusson-féle vízleválasztó feltéttel felszerelt lombikban, olajfürdő alkalmazásával. A hőmérsékletet 95±10 perc alatt 150°C-ra emeltük, ekkorra a víztartalmát gyakorlatilag teljesen elvesztette. Ezután még 90 percen át 152±5°C hőmérsékleten tartottuk, majd alumíniumtálca-ba öntöttük. A víztelenítés megkezdésekor pipettáztuk a gyantához az adalékanyagok hig vizes oldatát.

III.1.2. Az epoxi O10 gyanta előállítása

Az előző pontban ismertetett autoklávban 155 kg ionmentes vízből és 15,5 kg NaOH-ból oldatot készítettünk, majd ebben intenzív keverés közben szuszpendáltunk 68,40 kg biszfenol A-t.

A keverék hőmérsékletét 42°C -ra beállítva, a hűtővizet a cirkulációjának megindítása után $33,90\text{ kg}$ epiklórhidrint adtunk hozzá. Az anyagok minősége azonos az epoxi 025 készítésekor használtakéval. Az epiklórhidrin és a biszfenol A molaránya $1,223$, a NaOH-ot pedig az epiklórhidrinhez viszonyított $4,9\%$ feleslegben alkalmaztuk. A folyamatos hűtés mellett a hőmérséklet 20 perc alatt 53°C -ra emelkedett. Ezután az elegyet további 60 perc alatt egyenletesen 96°C -ra fűtöttük, majd 80 percen át $96\pm 1^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten tartottuk. Ennek végeztével a keverést leállítottuk, és a térszerű gyantáról leszivtuk a NaOH és NaCl tartalmú vizes fázist. Ezután 8 esetben hajtottuk végre az előző pontban ismertetett mosási műveletet azzal a különbséggel, hogy a gyanta magasabb lágyuláspontja miatt $95\text{-}100^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletet alkalmaztunk. Az utolsó két vizadag fenolftalein indikátor mellett lúgmentesnek bizonyult, az utolsó kloridion tartalma $6\cdot 10^{-4}\text{ g ion/l}$ volt. Ennek eltávolítása után a körülbelül 55% szárazanyagtartalmú vizes gyantát alumíniumtálcákba engedték, majd kihűlés után darabokra törtük.

A víz ledesztillálását az előző pontban ismertetett módon végeztük, azzal a különbséggel, hogy itt a 150°C elérése 160 ± 10 percig tartott.

Az alkalmazott adalékanyagok híg vizes oldatait itt is a vizeztelenítés megkezdésekor pipettáztuk a gyantához.

A 42. és 43. sorszámú epoxi 010 gyanták /XI. táblázat/ előállítására a mosás befejezéséig megegyezik az előbbivel, ekkor azonban a XI. táblázatban feltüntetett anyagok híg

vizes oldatainak hozzáadása után ugyanabban az autoklávban desztilláltuk el a vizet. A végső hőmérséklet $145-150^{\circ}\text{C}$ volt, melyet 6 óra alatt értünk el. A rendszert 30 percig ezen a hőfokon tartottuk, majd alumíniumtálcába engedték a gyantát.

III.2. Az epoxigyanták jellemző tulajdonságainak meghatározása

III.2.1. Az epoxidtartalom meghatározása

Az epoxidtartalom mérésére használatos, II.4.1.pontban ismertetett módszerek közül a piridiniumklorid-piridines eljárást alkalmaztam.

Az ismert módszertől /Ref. 55. p.130/ annyiban tértem el, hogy egyrészt a 20 perces forralás után víz helyett 50 ml metil-etil-ketont adtam az elegyhez, másrészt a metanolos NaOH mérőoldat helyett vizes NaOH oldatot alkalmaztam. Ily módon - a titrálást melegen végezve - gyantakoagulálás nem zavarta a meghatározást.

Az eredmények reprodukálhatósága jobb volt, mint $\pm 1\%$.

Az epoxidtartalmat az epoxiszámmal /100 g gyantában levő epoxid ekvivalensek száma/ fejeztem ki. A táblázatokban feltüntetett mennyiségek három mérési eredmény középértékei.

III.2.2. A lágyuláspont meghatározása

A gyűrűs-golyós módszert alkalmaztam az MSz 3253-59 szerint, négy munkahelyes készüléken, mely lehetőséget adott négy különböző minta egyidejű mérésére. Hőközlő folyadékként glicerint használtam, a hőfokemelkedés sebességét $3^{\circ}\text{C} / 60 \pm 2 \text{ sec}$ -ra állítottam be.

A kísérleti körülmények pontos betartásával sikerült elérni, hogy az eredmények $\pm 1^{\circ}\text{C}$ -on belül reprodukálhatók voltak.

A táblázatokban található lágyuláspontok öt mérés számtani középértékeként adódtak.

III.2.3. A határviszkozitás és az átlagmolekulásúly megállapítása

A határviszkozitás mérésekor a Huggins által lineáris polimerek híg oldatára felírt összefüggésből indultam ki [79].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots$$

/XXVI/

Az alkalmazott oldószer frakcionált desztillációval tisztított alt. dioxán volt. A vizsgált mólsúlytartományban 2,5-7,0 % koncentráció között a XXVI egyenlet magasabb hatványú tagjait elhanyagolhatónak találtam, s így a lineáris extrapolációt pontosan végre lehetett hajtani.

A határviszkozitásból a \bar{M}_2 értékét Kuhn, Mark és Houwink

egyenletéből számoltam /XXVII/.

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

/XXVII/

Az egyenlet konstansait a szegedi József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Intézetében DÉKÁNY és munkatársai több oldószerre - köztük dioxánra - és \odot oldószerkelegyre megállapították monodiszperz, 20.000 feletti mólsúlyú epoxigyanta frakciók ultracentrifuga alkalmazásával meghatározott molekulásúlya \bar{M}_{SD} segítségével [80].

Ezeket a konstansokat $K=3,98 \cdot 10^{-4} \pm 3 \%$, $a=0,60 \pm 0,02$ használtam azzal a feltételezéssel élve, hogy érvényesek a lényegesen kisebb mólsúlytartományban is.

A méréseket az Eötvös Lőránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Intézetben kifejlesztett zárt gőzterű, módosított Ubbelohde-féle kapilláris viszkoziméterrel végeztem. Ennek előnye egyrészt az volt, hogy a koncentrációsorozatot a legtöményebb oldatból kiindulva higitással magában a viszkoziméterben elkészíthettem, másrészt pedig a több órán át tartó mérés alatt nem kellett tartani az oldószerpárolgás okozta koncentrációváltozástól.

Mintánként négy, illetve öt koncentrációt vizegáltam. A koncentrációsorozat tagjainak sűrűségét a törzsoldat és a tiszta oldószer mért értékeiből lineáris interpolációval számítottam.

Az oldatokat, az oldószert és a viszkozimétert $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ hőmérsékleten temperáltam. A törzsoldatot és a tiszta oldó-

szert mérés előtt G3 üvegszűrőn szűrtem.

Az igen kis határviszkozitás $\sim 0,1$ dl/g/ miatt a méréseket rendkívüli gondossággal kellett végezni, s így sikerült elérni, hogy a kifolyási idő mérésénél a szórás 0,1 %-on belül volt, a $[\eta]$ megállapítása céljából szükséges extrapolációt grafikusan is igen pontosan végre lehetett hajtani. A határviszkozitást ± 2 %-nál kisebb eltéréssel sikerült reprodukálni.

A táblázatokban feltüntetett $[\eta]$ és \bar{M}_z értékek két mérés számtani középértékeként adódtak.

III.2.4. Az epoxi O10 gyanták észterezése dehidratált ricinusolaj-zsirsavval

Háromnyakú, hőmérővel, keverővel és vizleválasztó /Marcusson/ feltéttel ellátott lombikba 160 g technikai dehidratált ricinusolaj-zsirsavat mértünk és hozzápipettáztuk az alkalmazott katalizátor oldatát. Ezután olajfürdő segítségével 150°C -ra fűtöttük, majd részletekben hozzáadtunk 240 g apróra tört epoxi O10 gyantát, és azeotrópos módszer esetén utána 25 g technikai xilolt is.

A fűtést úgy szabályoztuk, hogy 30 perc alatt 220°C -ra /ekkor vettük az első mintát/, majd újabb 30 perc alatt 250°C -ra emelkedjen az elegy hőmérséklete. $252 \pm 3^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten tartva az anyagot 1/2 óránként vett mintákból meghatároztuk a savtartalmát, melyet a műgyantakémiában szokásos savszámmal fejeztünk ki /1 g minta savtartalmával egyenér-

tékü KOH mg-ok száma/. A reakció teljes tartama alatt az elegyen lassú áramban CO_2 -ot buborékolattunk át az oxidáció kiküszöbölése céljából. Azeotrópos módszer alkalmazásakor a xilol a visszafolyós hűtőn és a vízleválasztó feltéten keresztül folyamatosan visszacsepegett a lombikba, míg a kondenzáció eredményezte víz a feltét alján gyűlt össze.

Ha a savszám 3,0 alá csökkent, a fűtést megszüntettük és az észtert 160°C -ra hűtve 350-370 g xilolt öntöttünk hozzá, majd teljes feloldódás után szobahőmérsékletre hűtöttük.

Ezután az oldat szárazanyag-tartalmát kivett minta 120°C -os szárítószekrényben 1 óra alatt mért súlyvesztéséből kiszámítottuk, és az oldatot pontosan 50 % töménységre állítottuk be. A kapott termék savszámának ellenőrzése után Höppler-féle reovizskométerben $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on mértük a viszkozitást.

Az alkalmazott katalizátorok közül a Na_2CO_3 -ot és a ZnCl_2 -ot vizes, a cirkónium-oktoátot /Zirkonium oktasoligen, HOECHST gyártmány, 6 % fémtartalommal/ xilolos oldatban adtuk a keverékhez.

A táblázatokban található eredményeket két párhuzamos észterezési termék vizsgálatának számtani középértékeként kaptam.

III.2.5. Az epoxi O25 gyanta térhálósítása Härter 903-mal

Az epoxi O25-nek megfelelő mólsúlyú gyantákat általában 30 % ftálsavenhidriddel térhálósítva használják öntvények

készítésére. A Härter 903 nevű CIBA termék nagy tisztaságú ftálsavanhidridből és kis mennyiségű maleinsavanhidridből áll.

A vizsgálat végrebajtásához főzőpohárba 50 g epoxi 025 gyantát mértünk, s ezt 30 percig 130°C -os szárítószekrényben temperáltuk, majd 130°C -on keverés közben hozzáadtunk 15 g Härter 903 térhálósítót. További 5 percig kevertük az elegyet 130°C -on, majd szűrés közben Höppler reoviszkométer küvettájába öntöttük. Ezután a $120 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ -ra temperált viszkoziméterben 10, majd később 5 percenként mértük a keverék viszkozitását. A viszkozitás mérését 4000 cP értékig folytattuk.

A viszkozitás-idő görbe felvételénél nulla pontnak a térhálósító hozzáadásának időpontját vettem.

IV. Kísérleti eredmények

IV.1. A vizsgálatok célja; az alkalmazott eljárási alapjai

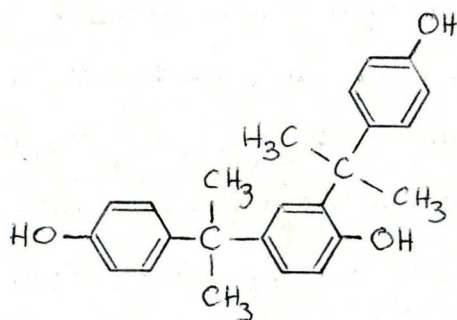
Az itt következő kísérletek célja a szilárd epoxigyanták gyártásával kapcsolatos néhány nehézség kiküszöbölése volt. Ezek közül az egyik legfontosabb a gyantáinknak 100°C -nál magasabb hőmérsékleten megfigyelt molekulasúly és epoxid-tartalom változásának mértéke.

Észrevettük ugyanis, hogy ez a változás - melyet általában 150°C -on 6-8 órás temperálás után mértünk - összefügg több más, az alkalmazás szempontjából lényeges tulajdonsággal. Így az epoxi 010 típusunknál a gyenge hőstabilitású gyanták-ból általában nem tudtunk kellően alacsony sűrűségű és viszkozitású D-4 zsírsavésztert /1.38. oldal/ készíteni, továbbá az ugyanebből a típusból ömlesztéses homogénfázisú reakcióval 5, illetve 7 % biszfenol A hozzáadásával készült epoxi 007 és 0039 gyanták paraméterei /pl. a 40 %-os butilkarbitolos oldat viszkozitása/ is gyakran meghaladták a felhasználó által kívánt értékeket. Ugyanekkor a szinterpor gyártáshoz készített gyantáinkról a külföldi felhasználó megállapította, hogy a hasonló molekulájú típusokhoz viszonyítva lényegesen reaktívabbak az alkalmazás körülményei között.

Ugyancsak a hőstabilitással látszott összefüggeni az epoxi 025 típusnak elektromos ipari öntőgyantaként való felhasználása közben jelentkező probléma, nevezetesen az, hogy a térhá-

lósító és a gyanta összekeverése után rövid időn belül /körülbelül 30 perc/ formába kellett önteni a nagyfokú viszkozitásemelkedés miatt /120°C-on/, holott ennek a felhasználhatósági időnek mindig 60 perc felett kellene lenni. Azt tapasztaltuk, hogy azok a gyártmányok, melyek ömledékének 100°C-on mért viszkozitása 8 órás, 140°C-on végzett hőkezelés hatására 5-600 cP-nál nagyobb emelkedést mutatott, általában a Härter 903 térhálósítóval is igen gyorsan reagált.

A jelenségek magyarázatát két úton kerestük. Először a különböző származású biszfenol A izomertartalmával kíséreltük meg összefüggésbe hozni a tapasztalt jelenségeket. A biszfenol A ugyanis tartalmazhat a p,p' izomeren kívül o,p', o,o' izomereket, sőt a három fenolos OH-val rendelkező ún. triszfenolt is /XXVIII/.



/XXVIII/

Az izomerek eltérő reakciósebessége miatt keletkező igen heterogén molsúlyeloszlás, illetve a triszfenol eredményezett elágazási lehetőségek következtében létrejövő magasabb funkcionalitás a fenti jelenségeket jól magyarázná. Alátámasztotta ezt a feltételezést az a megfigyelés is, hogy bizonyos származású biszfenol A-ból készített gyanták egyáltalán nem mutatták a hátrányos tulajdonságokat /pl. sorozatban állítottunk elő

katalizátor nélkül jól észterezhető epoxi O10 típusú/, más alapanyag esetén viszont nemcsak a felhasználás, hanem már a gyártás során is váratlan jelenségekkel talákoztunk /pl. a NaCl eltávolítása a szokásos 8-10 ionmentes vízadag helyett csak 25-30 mosással sikerült/.

Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Általános Kémiai Tanszékén és a Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszékén az eddig végrehajtott műszeres analitikai vizsgálatok azonban nem mutattak ki olyan mennyiségű izomert, mely a fentieket indokolná, illetve a minták mért izomertartalma nem volt egyértelmű összefüggésben a gyanták technológiai paramétereivel. Valószínűbb, hogy a gyanták nem izomer jellegű szervesetlen szennyezései vannak összefüggésben a gyanta tulajdonságaival. /Ezzel kapcsolatos vizsgálatok folyamatban vannak./ Ezek a tényezők a polikondenzációs folyamat alatt fejtik, illetve fejthetik ki hatásukat.

A másik lehetőség - ennek felderítésére irányulnak az itt következő kísérletek - az, hogy a már kialakult epoxigyanta az illékony komponensek eltávolítása céljából alkalmazott huzamos hevítés, illetve a felhasználási körülmények okozta további hőkezelés alatt olyan változásokon megy keresztül, melyek a molekulaszúly növekedéséhez vezetnek. Az epoxidcsoport rendkívüli reaktivitását figyelembevéve ez minden bizonnyal összefüggésben van az epoxigyantákban - esetleg csak nyomokban - található, vagy az alapanyagokból származó, vagy a gyártás során belekerülő szennyező anyagokkal. Ez annál is valószínűbb, hiszen a gyártáshoz használt NaOH

egyike az epoxidcsoport polimerizációját közismerten elősegítő katalizátoroknak. A GOLUBENKOVA és munkatársai /l.a 30.oldal/ által leírt, 1,20 epiklórhidrin/biszfenol A molaránnyal előállított epoxigyanta termoreaktiv voltának is valószínűleg a molarányból következő magas lágyuláspont miatt rossz hatásokkal eltávolított NaOH az oka, mert egyébként hasonló mólsúlyú gyanta az általuk alkalmazott hőkezelésnél lényegesen többet kibír gélesedés nélkül.

A kísérletekben a fenti problémákra olyan megoldást kerestem, mely igen kis mennyiségű adalékanyag alkalmazásával - esetleg a gyanta tulajdonságait befolyásoló szennyezőanyag ismerete nélkül is - lehetővé teszi a hőstabilitása növelését s ezzel együtt a legfontosabb alkalmazási területeken /észterezés, térhálósítás ftálsavanhidriddel/ jelentkező nehézségek kiküszöbölését.

Korábban WHITEHILL és TAYLOR /l.a 30.oldal/ alkalmazott hasonló módon savanyú foszforvegyületeket /foszforsav-észtereket/ az epiklórhidrinre számított max. 1,25 % mennyiségben. Ez az epoxi 010 esetében a gyantára számított kb 0,5% maximális értéket jelent. A szerzők hangsúlyozzák, hogy H_3PO_4 esetén ennek már a tizedrésze is hatásos. Határozottan kizárják azonban a foszforsav szervesetlen sóinak alkalmazhatóságát.

A következő kísérletekben kimutatjuk, hogy éppen az utóbbi szervesetlen /savanyú/ sók számos szempontból előnyösebbek, mint a szabad foszforsav, továbbá, hogy az alkalmazott mennyiség optimuma az említett munkában ajánlott minimumnál is több, mint egy negyészázaddal kisebb. Hasonló módon kipróbáltuk

a bórsav és a cink-klorid alkalmazását is abból a megfontolásból kiindulva, hogy az adalék gyengén savas karakterének jelentős szerepe van a hőstabilitás kialakításában, továbbá az utóbbi vegyület fémionja ismert katalizátora az észterezésnek e így várható, hogy a gyanta egyéb tulajdonságait /pl.reakciópartnerekkel szembeni viselkedését/ is befolyásolja.

IV.2. Az epoxi O10 gyanták hőstabilitásának vizsgálata

A kísérletekben H_3PO_4 , LiH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ foszforsav izopropil-alkohollal képzett észterének savanyú Li sója, H_3BO_3 és $ZnCl_2$ különböző mennyiségeit adtam a korábban leírt módon készített vizes epoxi O10 gyantához a víztelenítés megkezdésekor, híg vizes oldatban.

A H_3PO_4 , H_3BO_3 , és $ZnCl_2$ alt. minőségű REANAL készítmények voltak, a LiH_2PO_4 -ot és $Ca(H_2PO_4)_2$ -ot a megfelelő sav és bázis sztöchiometrikus mennyiségeinek elegyítésével készítettem. A foszforsav primer és szekunder izopropil-észterét izopropil-alkoholból és P_2O_5 -ből állítottam elő, majd ezt LiOH-dal az első titrálási lépcsőig semlegesítettem e így $LiO(OH)P(O)OCH(CH_3)_2$ és $LiOP(O)[OCH(CH_3)_2]_2$ 1:1 molarányú elegyét kaptam.

Az alkalmazott hőkezelés időtartama 24 óra volt $155 \pm 2^\circ C$ -on, mely elegendően nagy különbségeket hozott létre az egyes minták tulajdonságai között.

A foszforsav hatása az epoxi O10 gyanta epoxiszámára, lágyuláspontjára, dioxánban mért határviszkozitására a hőke-

zelés nélküli és hőkezelt minták esetén a III. táblázatban és a 4. ábrán található. Az önmagában viktelenített gyanta /1 számú minta/ epoxiszámában és határviszkozitásában /molekulasúlyában/ a hőkezelés jelentős változást okoz, mely 1000 g gyantára számított 1 mmol H_3PO_4 mennyiségig rohamosan csökken. Az epoxiszám abszolút értéke nő, és érdekes, hogy itt a gyanta epoxiszáma még a hőkezelés után is magasabb, mint az adalék nélkül készített mintáé hőkezelés előtt. A molekulasúly hasonló lefutással ellentétesen változik.

A 6 és 7 számú mintához adott H_3PO_4 mennyiség már a WHITEHILL és TAYLOR által ajánlott koncentrációtartományba esik. Bár a vizsgált paraméterek kedvezőtlen irányban változnak, a változás a H_3PO_4 mennyiség lényeges emelésének hatására sem túl nagy, a hőstabilitás még a 7 számú mintánál is valamivel jobb, mint H_3PO_4 nélkül, azonban ez, mint a következő pontban látható lesz, nem érvényes minden sajátságára.

A $LiO(OH)P(O)OCH(CH_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ és LiH_2PO_4 alkalmazásával mindhárom esetben hasonló tendenciát tapasztalhatunk a koncentráció függvényében /IV., V., VI. táblázat, 5., 6., 7. ábra/. A foszforsavas kísérlethez viszonyított legszembetűnőbb különbség az, hogy a vizsgált tulajdonságok határozottan telítési görbe szerint változnak a koncentráció növelésével, s a határértéket már 1 mmol/1000 g koncentráció alatt felveszik. Az 5. és 7. ábrát összehasonlítva valószínűnek látezik, hogy a hatás a savas hidrogének számával össze-

III. Táblázat: H_3PO_4 adalékkal víztelenített epoxi OlO gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	H_3PO_4 mmol/kg	epoxi-szám	lágylás-pont, °C	határ-viszkozitás dl/g	\bar{M}_z
Hőkezelés előtt					
1	-	0,1115	92,5	0,0950	9190
2	0,23	0,1130	91,0	0,0930	8870
3	0,51	0,1200	87,5	0,0865	7860
4	1,02	0,1225	87,0	0,0850	7630
5	3,02	0,1195	87,0	0,0860	7780
6	9,41	0,1110	89,0	0,0885	8160
7	19,80	0,0985	93,0	0,0965	9430
Hőkezelés után					
1	-	0,0855	104,0	0,1165	12900
2	0,23	0,0891	100,0	0,1085	11460
3	0,51	0,1064	92,5	0,0965	9430
4	1,02	0,1160	89,5	0,0895	8320
5	3,02	0,1130	90,0	0,0920	8710
6	9,41	0,1035	93,0	0,0965	9430
7	19,80	0,0869	99,0	0,1070	11200

függésben van. A telítési szakaszban hőkezelés előtt és után az epoxiszám a legmagasabb és a mólsúly a legalacsonyabb a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ alkalmazásánál, de a differencia a három vegyület hatása között nem túl nagy. Bár koncentráció-sorozatot nem készítettem, egyes értékeknél meggyőződtem arról, hogy a NaH_2PO_4 hatása a fentiekhez hasonló.

IV. Táblázat: $\text{LiO}(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	Adalék-konc. mmol/kg	epoxi-szám	lágylás-pont, °C	határ-viszkozitás, dl/g	\bar{M}_2
Hőkezelés előtt					
8	0,12	0,1130	92,5	0,0950	9190
9 ^x	0,25	0,1170	90,5	0,0915	8630
10 ^x	0,59	0,1200	87,5	0,0865	7860
11 ^x	1,16	0,1210	87,0	0,0860	7780
12 ^x	2,88	0,1205	87,5	0,0860	7780
Hőkezelés után					
8	0,12	0,0820	104,0	0,1140	12450
9 ^x	0,25	0,0986	96,5	0,1025	10430
10 ^x	0,59	0,1120	90,0	0,0915	8630
11 ^x	1,16	0,1125	90,0	0,0905	8470
12 ^x	2,88	0,1115	90,5	0,0905	8470

H_3BO_3 adalék alkalmazásával hőkezelés nélkül a savanyú sókhoz hasonló lefutást mutatnak a vizsgált tulajdonságok /VII. táblázat, 8. ábra/, de a telítési szakaszt - amely

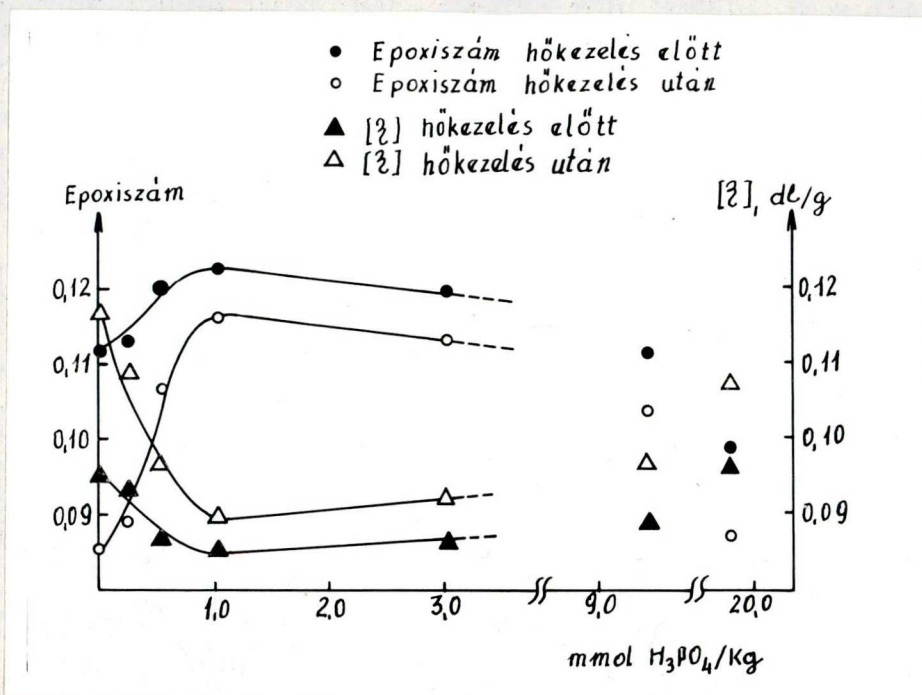
V. Táblázat: $Ca(H_2PO_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi 010 gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	$Ca(H_2PO_4)_2$ mmol/kg	epoxi-szám	lágylás-pont, °C	határ-viszkozitás, dl/g	\bar{M}_2
H ő k e z e l é s e l ő t t					
13	0,06	0,1110	92,5	0,0955	9270
14	0,12	0,1130	92,5	0,0940	9026
15	0,25	0,1185	90,0	0,0910	8550
16	0,38	0,1220	86,5	0,0860	7780
17	0,50	0,1230	86,0	0,0843	7530
18	1,52	0,1235	86,5	0,0850	7630
19 ^x	2,76	0,1220	86,0	0,0845	7560
H ő k e z e l é s u t á n					
13	0,06	0,0820	103,5	0,1150	12630
14	0,12	0,0850	104,0	0,1145	12540
15	0,25	0,1010	97,0	0,1030	10510
16	0,38	0,1145	89,0	0,0895	8320
17	0,50	0,1150	90,0	0,0890	8240
18	1,52	0,1145	89,0	0,0895	8320
19 ^x	2,76	0,1160	89,0	0,0880	8090

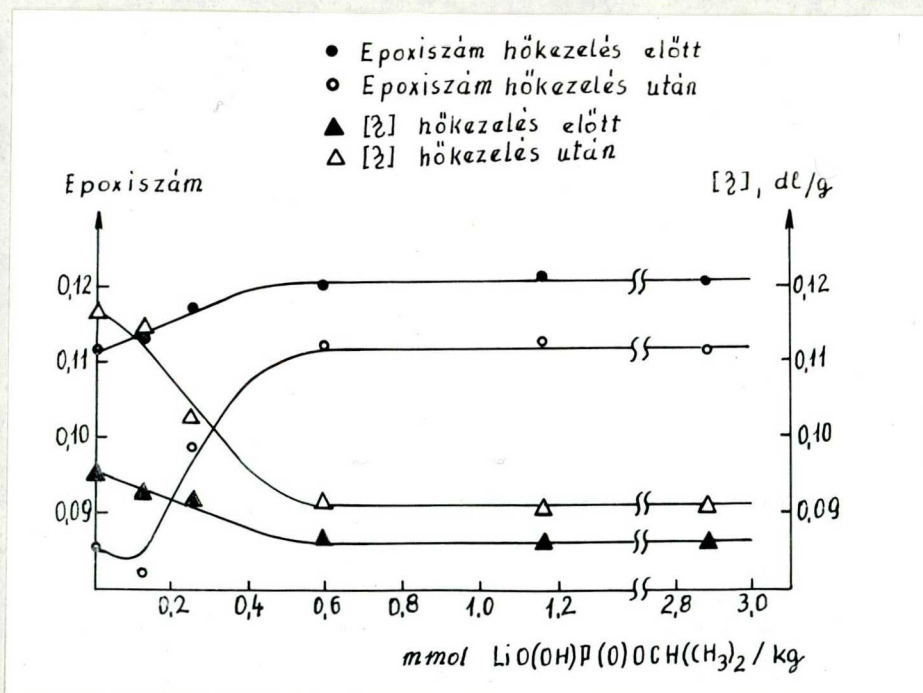
egyébként abszolút értékét tekintve is hasonló - lényegesen nagyobb, körülbelül 2 mmol/1000 g, koncentrációnál éri el. A hőkezelés utáni epoxiszám és határviszkozitás változása a koncentrációval már lényegesen különbözik a savanyú foszfátokétól. A kezdeti - kb. 2 mmol/1000 g-ig - gyorsabb vál-

VI. Táblázat: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi 010 gyanták tulajdonságai.

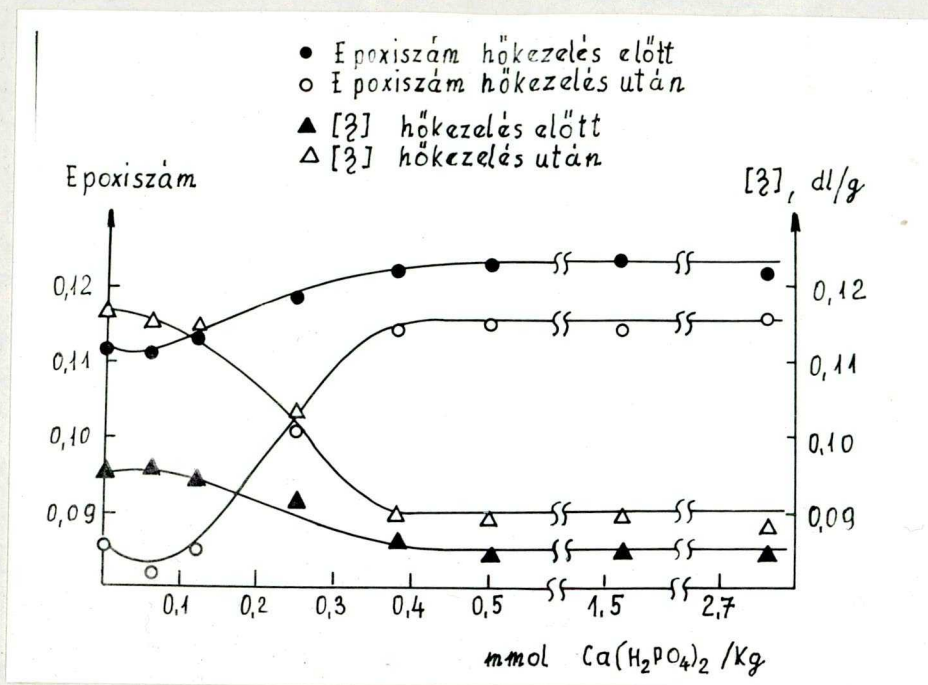
Minta sor- száma	LiH_2PO_4 mmol/kg	epoxi- szám	lángulás- pont, °C	határ- viszkozitás, dl/g	\bar{M}_z
Hőkezelés előtt					
20	0,12	0,1115	92,5	0,0960	9350
21	0,25	0,1155	92,0	0,0945	9110
22	0,51	0,1205	88,0	0,0890	8090
23	0,76	0,1220	87,0	0,0865	7860
24	1,04	0,1225	86,5	0,0850	7630
25 ^x	3,08	0,1215	87,0	0,0863	7680
Hőkezelés után					
20	0,12	0,0875	104,5	0,1175	13100
21	0,25	0,0865	103,5	0,1155	12720
22	0,51	0,1120	93,0	0,0965	9430
23	0,76	0,1142	89,5	0,0895	8320
24	1,04	0,1132	90,0	0,0905	8470
25 ^x	3,08	0,1135	89,5	0,0895	8320



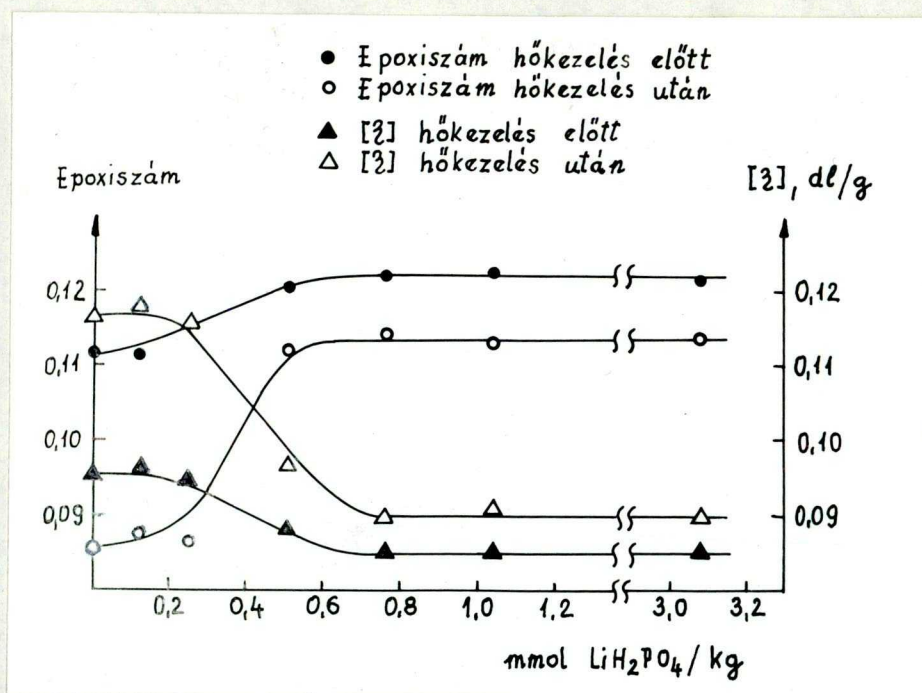
4. ábra: H₃PO₄ adalékkal víztelenített epoxi OLO gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



5. ábra: LiO(OH)P(O)OCH(CH₃)₂ adalékkal víztelenített epoxi OLO gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



6. ábra: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



7. ábra: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.

tozás után kevésbé meredek lineáris szakasz következik, de a vizsgált tartományban a tulajdonságok monoton változnak, s csak 12 mmol/1000 g-nál közelítik meg a hőkezelés

VII. Táblázat: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyenták tulajdonságai.

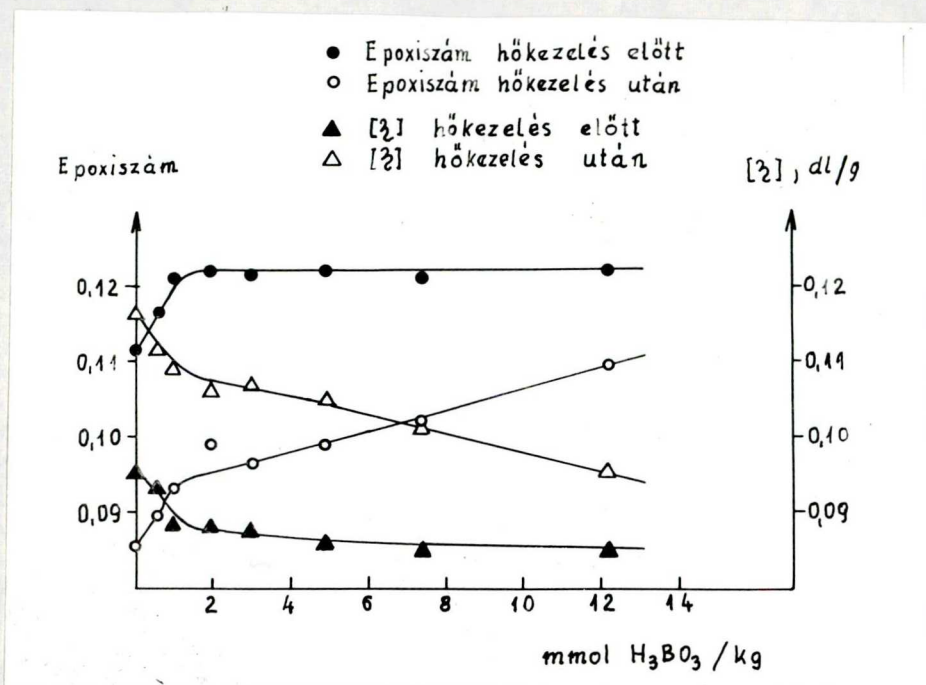
Minta sor-száma	H_3BO_3 mmol/kg	epoxi-szám	lágypont, °C	határviszkozitás, dl/g	\bar{M}_z
H ő k e z e l é s e l ő t t					
26	0,55	0,1165	91,0	0,0930	8870
27	0,99	0,1210	88,5	0,0885	8160
28	1,93	0,1220	88,0	0,0880	8090
29	2,97	0,1215	88,0	0,0875	8010
30	4,89	0,1220	87,0	0,0860	7780
31	7,36	0,1210	87,5	0,0850	7630
32	12,19	0,1220	87,0	0,0847	7590
H ő k e z e l é s e u t á n					
26	0,55	0,0895	102,0	0,1120	12086
27	0,99	0,0930	100,5	0,1095	11640
28	1,93	0,0991	99,0	0,1065	11110
29	2,97	0,0964	99,0	0,1070	11200
30	4,89	0,0993	98,5	0,1050	10850
31	7,36	0,1020	96,0	0,1010	10170
32	12,19	0,1095	93,0	0,0955	9270

előtti értékeket.

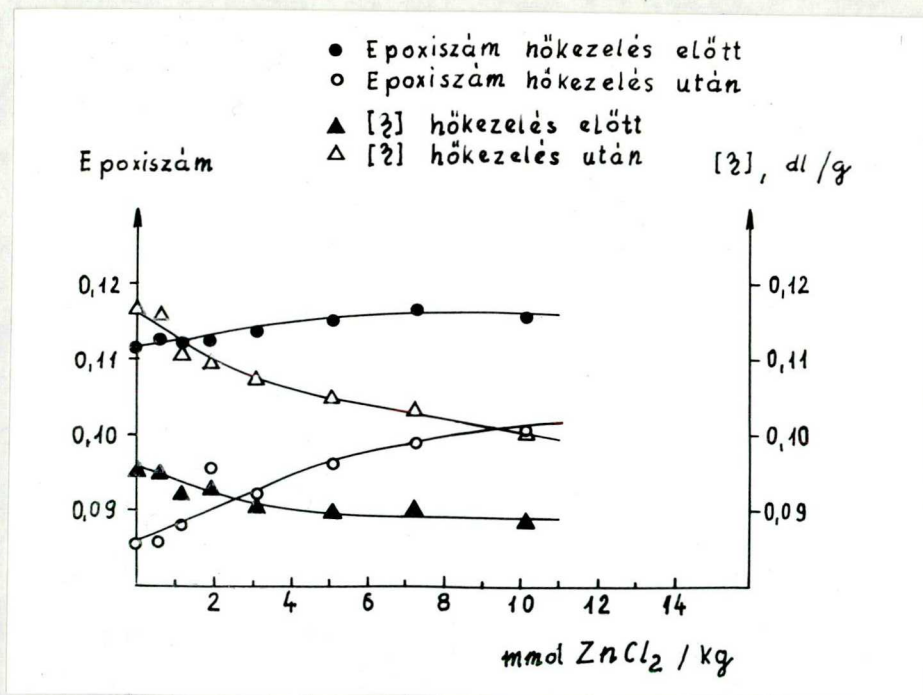
Még kisebb a változás mértéke $ZnCl_2$ növekvő mennyiségének hozzáadásakor /VIII. táblázat, 9. ábra/. Alig követhetően,

VIII. Táblázat: $ZnCl_2$ adalékkal víztelenített epoxi 010 gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	$ZnCl_2$ mmol/kg	epoxi-szám	lánguláspont, °C	határviszkozitás, dl/g	\bar{M}_2
H ő k e z e l é s e l ő t t					
33	0,57	0,1125	92,0	0,0945	9110
34	1,16	0,1120	91,5	0,0925	8790
35	1,89	0,1123	91,5	0,0925	8790
36	3,08	0,1136	90,5	0,0905	8470
37	5,09	0,1150	89,5	0,0895	8320
38 ^x	7,23	0,1165	90,0	0,0900	8390
39 ^x	10,16	0,1155	89,5	0,0883	8130
H ő k e z e l é s u t á n					
33	0,57	0,0857	103,5	0,1155	12720
34	1,16	0,0878	102,0	0,1105	11820
35	1,89	0,0955	100,5	0,1090	11550
36	3,08	0,0919	99,0	0,1070	11200
37	5,09	0,0962	98,0	0,1045	10770
38 ^x	7,23	0,0989	97,0	0,1030	10510
39 ^x	10,16	0,1005	95,5	0,1000	10010



8. ábra: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



9. ábra: $ZnCl_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.

kb. 4-5 mmol/1000 g koncentrációnál mutatkozik telítési szakasz a hőkezelés előtt, s az értékek jelentősen különböznek a savanyú foszfátok alkalmazásánál tapasztalt telítési értékektől. Hőkezelés után a tulajdonságok változása meredekebb, a kezdeti nagyobb meredekségű szakasz kivehető, a lefutás végig közel lineáris. Az epoxiszámok azonban alacsonyabbak, a határviszkozitások pedig magasabbak, tehát a hőstabilitás gyengébb, mint H_3BO_3 azonos mólkonzentrációjánál.

A gyanták a sók bizonyos mennyiségétől kezdve növekvő opacitást mutatnak, ezeket a táblázatokban "x" jellel különböztettem meg.

Az eddig bemutatott adalékok savanyú karakterével szemben a IX. táblázat két bázikus vegyület /alkáli-hidrogén-karbonát/ alkalmazásával víztelenített epoxi O10 minta hőstabilitását mutatja. A hőstabilitás az 1. számú mintához viszonyítva /III. táblázat/ nagy mértékben romlott. Feltűnő a Li só lényegesen nagyobb hatása.

A X. táblázatban az epoxi O10 típusnak megfelelő CIBA és DOW gyártmányú gyanta hőstabilitása látható. Mindkettőt különösen zsírsavészterek készítésére ajánlják. Szembetűnő az ARALDIT 6084 gyenge hőstabilitása.

Az alkalmazott eljárás nagyüzemi bevezetéséhez szükséges első lépés, a félüzemi körülmények között gyártott epoxi O10 gyanták hőstabilitását láthatjuk a XI. táblázatban. A 42 számú gyanta készítésekor két korábban alkalmazott só keverékét adtuk a vizes gyantához. Természetesen az azonos adalékmennyiséggel laboratóriumban víztelenített gyantával

nem hasonlíthatók össze, hiszen a gyártásnál éppen a vizoldható szennyeződések mennyisége változhat gyártásról gyártásra a mosások hatásfokának reprodukálhatatlansága miatt. Ez várhatóan a telítési szakasz kezdetének eltolódását eredményezheti. Az előállítás módjában - legalábbis ami a pontosabban reprodukálható fázist, a reakciót illeti - nincs különbség, csak itt a víztelenítést is üzemi körülmények között végeztük.

IX. Táblázat: Alkáli-hidrogén-karbonát adalékkal víztelenített epoxi OIO gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	Adalék-konc. mmol/kg	epoxi-szám	lánguláspont, °C	határ-viszkozitás, dl/g	\bar{M}_2
H ó k e z e l é s e l ő t t					
40 ^x	5,04 NaHCO ₃	0,1100	93,5	0,0970	9510
41 ^x	5,19 LiHCO ₃	0,1070	95,5	0,1003	10060
H ó k e z e l é s u t á n					
40 ^x	5,04 NaHCO ₃	0,0851	107,5	0,1215	13840
41 ^x	5,19 LiHCO ₃	0,0789	111,5	0,1350	16500

X. Táblázat: CIBA és DOW gyártmányú epoxigyanták tulajdonságai.

Márkanév	epoxi- szám	lángulási- pont, °C	határviszko- zítás, dl/g	\bar{M}_2
H ő k e z e l é s			e l ő t t	
ARALDIT 6084	0,1118	91,0	0,0935	8950
D.E.R. SD-289	0,1205	91,5	0,0945	9110
H ő k e z e l é s			u t á n	
ARALDIT 6084	0,0810	111,0	0,1330	16100
D.E.R. SD-289	0,0907	102,5	0,1150	12630

IV.3. Az epoxi OlO gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai

Az epoxigyanta észterezhetőségét a legelterjedtebben alkalmazott, és az előállítás szempontjából is legkritikusabb dehidratált ricinusolaj-zsírsavval végrehajtott reakción tanulmányoztam. A dehidratált ricinusolaj-zsírsav kb 49 mól % konjugált kettős kötésű linolsavat tartalmaz [59], s különösen az utóbbi miatt magas hőmérsékleten fokozott polimerizációs hajlamot mutat. Ezért nélkülözhetetlen az irodalomban található nagyszámú katalizátor valamelyikének alkalmazása a megfelelően alacsony savszám és viszkozitás elérése céljából. Az ismert katalizátorok egy része, elsősorban az alkáli hidroxidok és karbonátok, bizonyosan az epoxid-karboxil reakciót gyorsítják szelektíven az epoxid-alkoholos OH

XI. Táblázat: Kísérleti üzemben adalékkal gyártott epoxi O10 gyanták tulajdonságai.

Minta sor-száma	Adalék-konc. mmol/kg	epoxi-szám	lágylás-pont, °C	határ-viszkozitás dl/g	\bar{M}_z
H ő k e z e l é s e l ő t t					
42	0,60 $\text{LiH}_2\text{PO}_4^+$ 0,56 ZnCl_2	0,1260	86,0	0,0840	7480
43	1,43 H_3BO_3	0,1260	87,0	0,0857	7740
H ő k e z e l é s u t á n					
42	0,60 $\text{LiH}_2\text{PO}_4^+$ 0,56 ZnCl_2	0,1145	90,0	0,0910	8550
43	1,43 H_3BO_3	0,1085	93,5	0,0965	9430

éterképzési reakcióval szemben, így megakadályozzák a gyanta molekulaszám-növekedését a savas katalízis hatására, s ezzel azt is, hogy a molekulánkénti kettős kötések megnövekedett száma miatt a magas hőmérsékleten a viszkozitás növekedése meggyorsuljon. A katalizátorok másik csoportja valószínűleg elsősorban a kondenzációs észterezésre gyakorol hatást.

A kísérletek során mindkét csoport egy-egy képviselőjét, Na_2CO_3 -ot és Zr oktoátot alkalmazva készítettem el a nem hőkezelt epoxi O10 gyanták D-4 észtereit.

Az észterezési katalizátorok koncentrációjának hatását a 43 számú mintán tanulmányoztam /XII. táblázat, 10. ábra/. Katalizátor alkalmazása nélkül általában a 3-as sorszám-érték

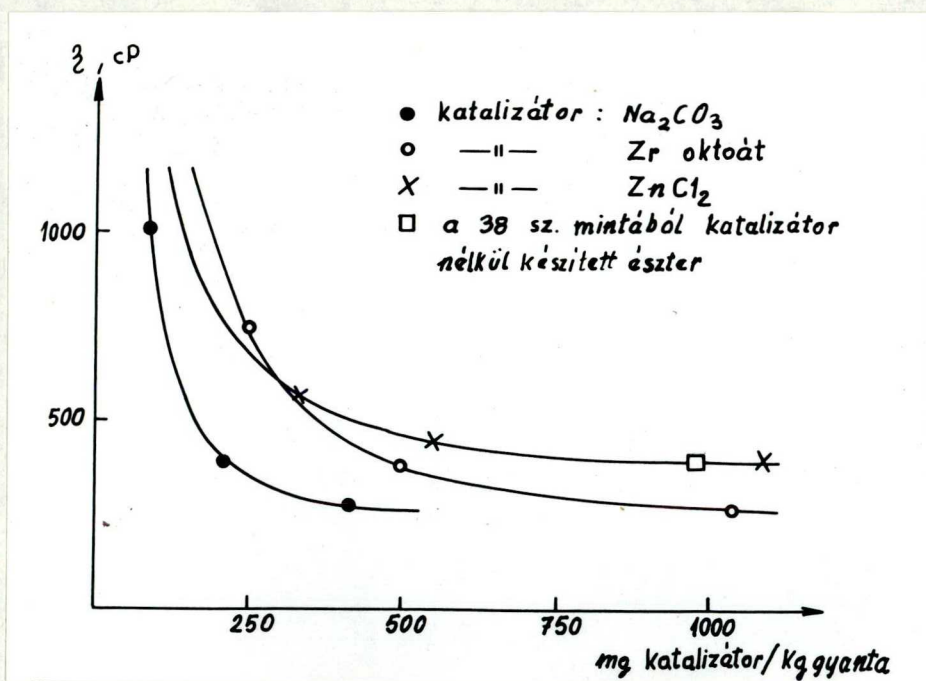
XII. Táblázat: A 43 számú epoxi O10 gyanta D-4 észtereinek viszkozitása az észterezésénél alkalmazott katalizátorok mennyiségének függvényében.

Katalizátor- koncentráció mg/kg gyanta	Viszkozitás 25°C-on, cP	Reakcióidő 220°C-tól perc
Z r o k t o á t		
0	nem mérhető	-
250	745	195
500	380	165
1040	265	150
N a ₂ C O ₃		
42	nem mérhető	-
85	1010	190
208	386	165
416	270	160
Z n C l ₂		
110	nem mérhető	-
330	570	120
550	440	105
1090	390	75

elérése előtt gélesedett az elegy, majd a katalizátor bizonyos mennyiségénél hirtelen viszkozitáscsökkenés következik be, mely a katalizátor koncentrációjának további növelésével már

csak lassan csökken.

A Na_2CO_3 katalizátort oldószermentes, a ZnCl_2 -ot és a Zr oktoátot azeotrópos módszer alkalmazásával használtam. A ZnCl_2 -ot, mint észterezési katalizátort azért vizsgáltam, hogy a ZnCl_2 tartalmú gyanták észterezésénél az eleve jelenlévő só hatását számításba lehessen venni. Az észterezés sebességének érzékeltetésére a 220°C elérésétől /azaz az első mintavétel időpontjától/ a viszkozitás 3 alá csökkenéséig eltelt időt tüntettem fel a táblázatokban. Ez mindhárom fenti katalizátor mennyiségének növelésével csökken, legnagyobb hatást az észterezés sebességére a ZnCl_2 gyakorolja.



10. ábra: A 43 számú epoxi 010 gyanta D-4 észtereinek viszkozitása a katalizátorok koncentrációjának függvényében.

Az 1-41 számú mintákat 1000 g epoxigyantára ezémitott 208 mg Na_2CO_3 /oldószermentes módszer/ és 1040 mg Zr oktoát /azeotrópos módszer/ katalizátor alkalmazásával észtereztem.

A H_3PO_4 tartalmú minták /XIII. táblázat, 11. ábra/ mindkét fajta katalizátorral készült észtereinek viszkozitása 0,5 mmol/1000 g H_3PO_4 tartalomig meredeken csökken, innen először lassan, majd meredeken emelkedik. 6 mmolnál már meghaladja az adalékot nem tartalmazó gyanta /1. minta/ észterének viszkozitását. A sorozat utolsó tagja, a 7 számú minta már nem észterezhető megfelelő savszámig, már 10 körüli értéknel gélesedik. A viszkozitás változása hasonlít a gyanta mólsúlyának változásához /4. ábra/ de a minimum sokkal kifejezettebb. Az azonos savszám eléréséhez szükséges észterezési idő határozott növekedése a nem túlzottan jó reprodukálhatóság ellenére is megállapítható.

Igen hasonló lefutásúak a $\text{LiO}(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ és LiH_2PO_4 tartalmú epoxi O10 gyanták zeirsavésztereinek viszkozitásfüggése az adalék mennyiségétől /12., 13., 14. ábra, XIV., XV., XVI. táblázat/. A kezdeti meredek csökkenést telítési szakasz követi, melynek kezdete körülbelül egybeesik a gyanta molekulaszúlyára jellemző telítési szakasz kezdetével. Ebben a tartományban a Zr oktoát katalizátorral azeotrópos módszerrel készült észterek általában 50-100 cP-zal alacsonyabb viszkozitásúak, mint a NaCO_3 alkalmazásával előállítottak.

Az észterek közül egyedül a legnagyobb mennyiségű $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -ot tartalmazó /a 19. számú gyantából készült észter/ volt opálos.

XIII. Táblázat: H_3PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	H_3PO_4 mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
1	-	865	680	200	165
2	0,23	560	330	185	165
3	0,51	330	270	250	195
4	1,02	340	320	280	200
5	3,02	510	420	280	250
6	9,41	1450	1140	235	200
7	19,81	nem mérhető	nem mérhető	-	-

XIV. Táblázat: $LiO(OH)P(O)OCH(CH_3)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	Adalék- mmol/kg	az észter- viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
8	0,12	800	510	240	195
9	0,25	525	410	290	175
10	0,59	475	440	310	240
11	1,16	430	350	315	250
12	2,88	440	360	290	230

XV. Táblázat: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal viztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
13	0,06	860	640	230	160
14	0,12	860	530	250	165
15	0,25	690	450	270	170
16	0,38	610	320	290	190
17	0,50	415	280	290	220
18	1,52	370	335	220	220
19	2,76	390 ^x	295 ^x	190	200

A: 1000 g gyantára számított 208 mg Na_2CO_3 katalizátor alkalmazásával készült észter.

B: 1000 g gyantára számított 1040 mg Zr oktoát katalizátor alkalmazásával készült észter.

x: opálos.

A reakcióidő a viszkozitás csökkenésével nőtt, és a magasabb adalékkoncentrációnál nem változott tovább, egy esetet kivéve. A $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tartalmú gyanták Na_2CO_3 -tal készült észtereinek reakcióideje határozott minimumgörbe szerint változott a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mennyiségével, ugyanez a jelenség azonban a másik katalizátortípusnál /Zr oktoát/ nem mutatkozott.

XVI. Táblázat: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	LiH_2PO_4 mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
20	0,12	880	625	185	220
21	0,25	700	615	250	195
22	0,51	420	340	220	180
23	0,76	380	390	270	220
24	1,04	360	310	260	190
25	3,08	395	325	280	220

XVII. Táblázat: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	H_3BO_3 mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
26	0,55	650	530	180	165
27	0,99	540	390	200	165
28	1,93	600	385	225	180
29	2,97	505	405	220	170
30	4,89	465	370	225	175
31	7,36	490	310	220	160
32	12,19	460	365	240	170

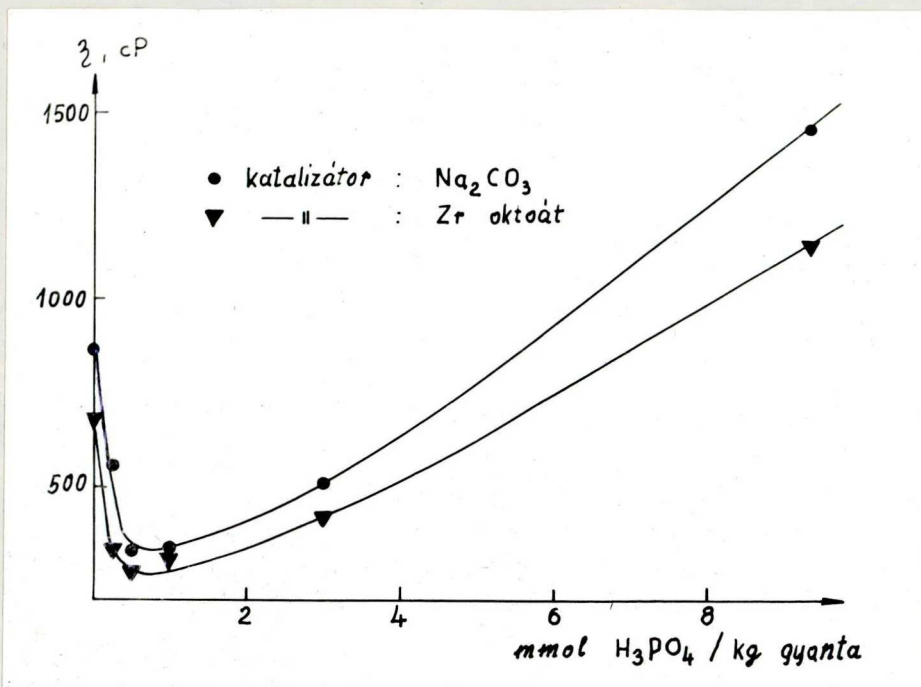
XVIII. Táblázat: $ZnCl_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	$ZnCl_2$ mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		A	B	A	B
33	0,57	670	460	170	165
34	1,16	530	475	150	160
35	1,89	590	-	165	-
36	3,08	450	400	150	135
37	5,09	500	375	125	130
38	7,23	460	395	110	105
39	10,16	480	335	90	80

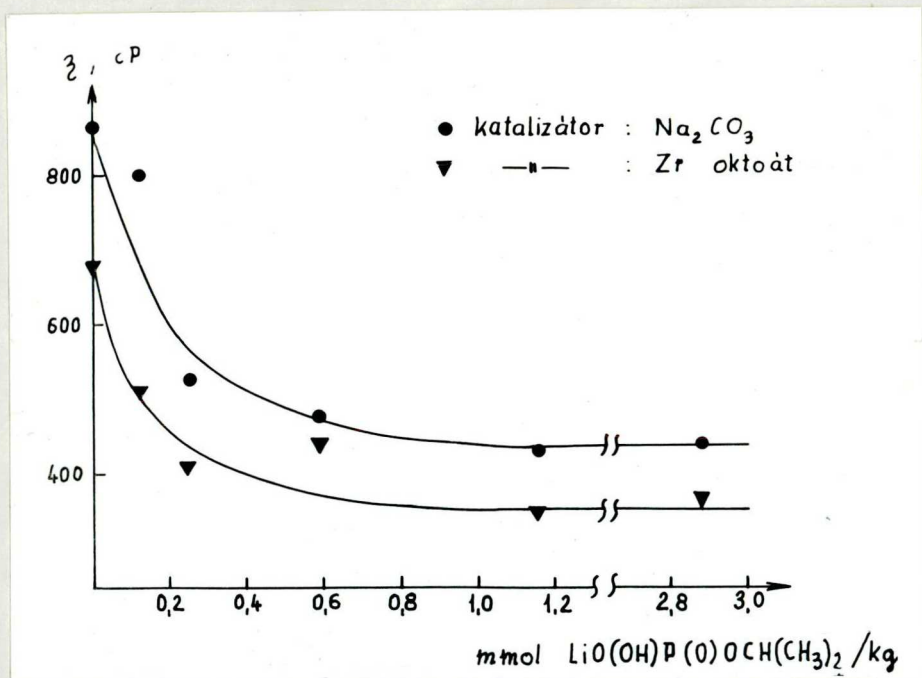
A: 1000 g gyantára számított 208 mg Na_2CO_3 katalizátor alkalmazásával készült észter.

B: 1000 g gyantára számított 1040 mg Zr oktoát katalizátor alkalmazásával készült észter.

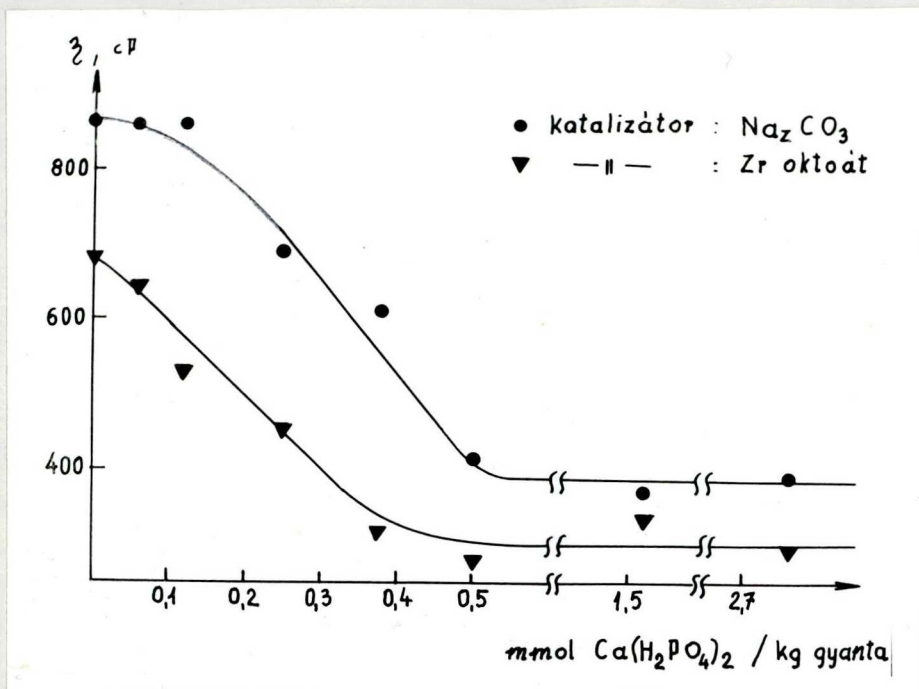
H_3BO_3 adalékot tartalmazó epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitásának változása szintén a mólsúlyával párhuzamos, azaz a kezdeti /kb. 2 mmol/1000 g-ig/ gyors csökkenés után telítési értéket vesz fel /15. ábra, XVII. táblázat/. A két-féle módszerrel készült észter viszkozitása közötti különbség nagyobb, mint 100 cP, és a viszkozitás-értékek a telítési szakaszon meghaladják a savanyú foszfátokat tartalmazó gyanták észtereinek viszkozitását.



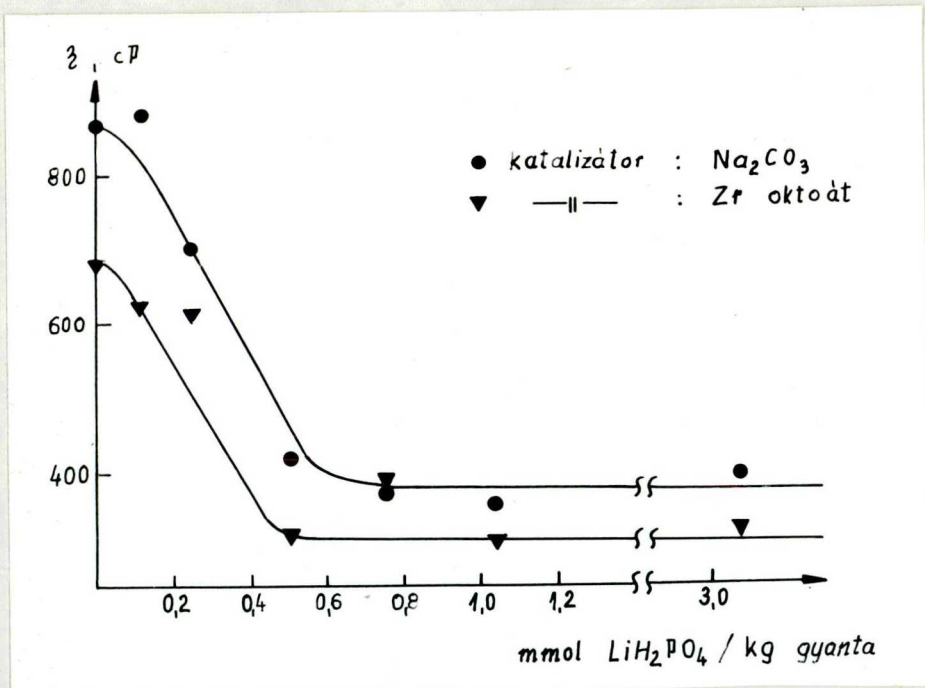
11. ábra: H_3PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.



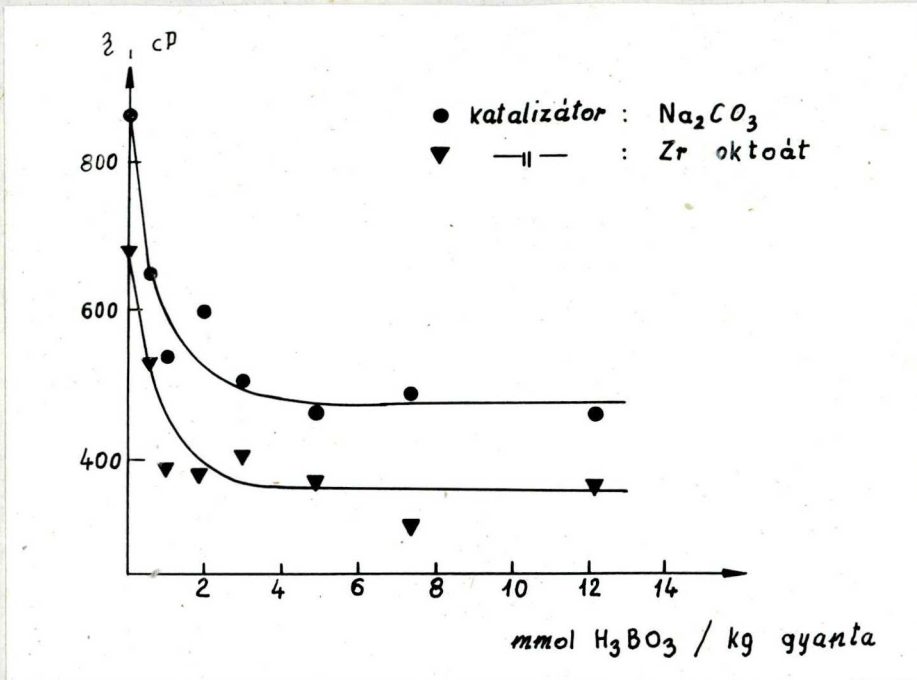
12. ábra: $\text{LiO(OH)P(O)OCH(CH}_3)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.



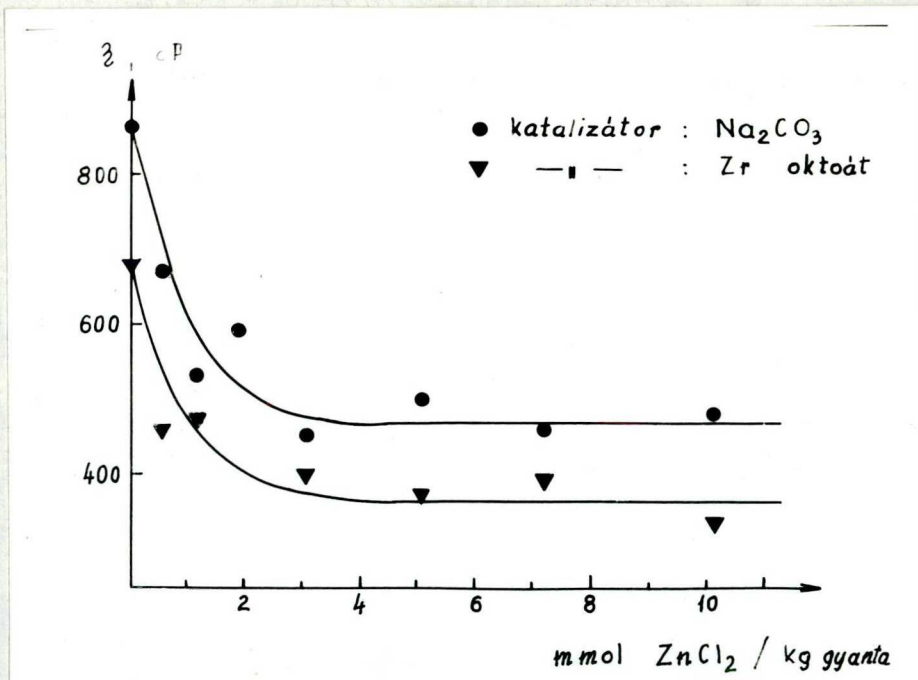
13. ábra: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.



14. ábra: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.



15. ábra: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.



16. ábra: ZnCl_2 adalékkal víztelenített epoxi O10 gyanták D-4 észtereinek viszkozitása.

Az észterezési idő csak a Na_2CO_3 katalizátorral készített észterek esetén nőtt a H_3BO_3 mennyiségével, míg a Zr oktoát alkalmazásával előállított észtereknél a reakció sebessége nem változott.

Szintén a határviszkozitás-görbe lefutását követi a ZnCl_2 tartalmú gyanták D-4 észterének viszkozitása /16. ábra, XVIII. táblázat/. Feltűnő különbség azonban az eddigiekhez viszonyítva a reakcióidők nagymértékű csökkenése a ZnCl_2 koncentráció növekedésével, mely a ZnCl_2 -nak önmagában is kifejtett katalitikus hatásával magyarázható. E sorozat tagjai közül a 2 mmol/1000 g-nál nagyobb ZnCl_2 tartalmú gyanták további katalizátor hozzáadása nélkül is észterezhetők /pl. a 38 számú minta a 10. ábrán/.

A XIX. táblázat az alkáli-hidrogén-karbonát adalékot tartalmazó gyanták Zr oktoát katalizátorral és katalizátor nélkül készített észtereinek viszkozitását tartalmazza. Ezek a gyanták gyenge hőstabilitásukkal, magas viszkozitással tűntek ki, az észterezésnél katalizátorként működő sótartalmuk miatt mégis, katalizátor nélkül is az alapgyantáéval legalábbis egyenértékű D-4 észter készíthető belőlük.

Végül, összehasonlításképpen, az ARALDIT 6084 és D.E.R.SD-289 gyanták kétféle katalizátorral, illetve katalizátor nélkül készített észterének viszkozitását mutatja a XX. táblázat. E gyanták hőstabilitása szintén gyenge /X. táblázat/, s az a tény, hogy ennek ellenére katalizátor nélkül is észterezhetők, arra mutat, hogy megfelelő hatású adalékanyagot tartalmaznak, amelyet egyébként opacitásuk is valószínűsít.

XIX. Táblázat: Alkáli-hidrogén-karbonát adalékkal viztelenített epoxi OlO gyanták D-4 észtereinek tulajdonságai.

Minta sor-száma	Adalék mmol/kg	az észter viszkozitása, cP		reakcióidő 220°C-tól, perc	
		B	C	B	C
40	5,04 NaHCO ₃	435	555	160	190
41	5,19 LiHCO ₃	570	690	170	185

XX. Táblázat: CIBA és DOW gyártmányú epoxigyanták észtereinek tulajdonságai.

Márkanév	az észter viszkozitása, cP		
	A	B	C
ARALDIT 6084	530	340	650
D.E.R. SD-289	470	-	970

- A:** 1000 g gyantára számított 208 mg Na₂CO₃ katalizátor alkalmazásával készült észter.
- B:** 1000 g gyantára számított 1040 mg Zr oktoát katalizátor alkalmazásával készült észter.
- C:** Katalizátor nélkül készült észter.

IV.4. Az epoxi 025 gyanták hőstabilitásának vizsgálata

Az epoxi 025 gyanta hőstabilitása nemcsak egyéb fontos sajátosságokkal való szoros összefüggése miatt érdekes, mint az epoxi 010 típusnál, hanem, mivel az öntőgyantaként való felhasználás közben huzamosabb időn keresztül 140°C körüli hőmérsékleten tartják, az alkalmazhatóság egyik döntő kritériuma. A hőkezelést itt is, a korábbiakhoz hasonlóan 24 óráig végeztem $155 \pm 2^{\circ}\text{C}$ -on, noha ez jelentősen meghaladja az iparban előforduló hőterhelést, viszont alkalmas arra, hogy érzékenyen mutassa a gyanták közötti különbséget.

Tekintettel arra, hogy a várható molekulásúly kisebb, mint az epoxi 010 típusának a fele, ezért - nagyobb relatív differenciák elérése céljából - a molekulásúlyal összefüggő paraméterként nem a határviszkozitást mértem, hanem a gyanta oldószermentes ömledékének viszkozitását $100 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten Hüppler-féle rheoviszkométerrel.

Az epoxi 010-nél használt adalékokból csak a négy fontosabbnak látszót alkalmaztam, elhagytam a negatív eredményeket adó H_3PO_4 -at és a gyantában legkevésbé oldódó $\text{LiO}(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ -t.

Az adalékot nem tartalmazó 44 számú minta hőstabilitása a leggyengébb, a hőkezelés hatására epoxiszáma közel 10 %-kal csökkent, ömledékviszkozitása pedig mintegy 2400 cP-zal nőtt /XXI. táblázat, 17. ábra/. Ez a differencia 0,3-0,4 mmol/kg $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mennyiség hozzáadásáig meredeken, ezután kisebb mértékben csökkent, miközben a nem hőkezelt gyanta jellemzői

XXI. Táblázat: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi 025 gyanták tulajdonságai.

Minta sorszám	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mmol/kg	epoxi-szám	lágylás-pont, °C	viszkozitás 100°C-on, cP
H ő k e z e l é s		e l ő t t		
44	-	0,2560	53,0	1950
45	0,15	0,2580	52,5	1870
46	0,31	0,2615	52,5	1700
47	0,38	0,2615	52,0	1710
48	0,62	0,2620	52,0	1640
49	0,94	0,2615	52,0	1650
H ő k e z e l é s		u t á n		
44	-	0,2335	60,0	4370
45	0,15	0,2455	57,0	2720
46	0,31	0,2520	55,5	2290
47	0,38	0,2515	54,5	2270
48	0,62	0,2545	54,0	2040
49	0,94	0,2575	54,5	1930

telítési, a hőkezelté pedig csökkenő meredekséggel bír, de monoton változó görbét írnak le. A 0,94 mmol/1000 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tartalmú gyanta viszkozitása 24 órás 155°C-os hőkezelés után sem éri el az alapgyantáét.

Nagyon hasonlóak a nem-hőkezelt minták tulajdonságai a LiH_2PO_4 hozzáadása esetén is /XXII. táblázat, 18. ábra/.

XXII. Táblázat: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták tulajdonságai.

Minta sorszáma	LiH_2PO_4 mmol/kg	epoxi-szám	lágyuláspont, °C	viszkozitás 100°C-on, cP
H ő k e z e l é s e l ő t t				
50	0,43	0,2610	52,5	1810
51	0,90	0,2635	51,0	1640
52	1,41	0,2645	51,5	1590
53	2,04	0,2640	51,0	1600
H ő k e z e l é s e u t á n				
50	0,43	0,2500	56,5	2560
51	0,90	0,2565	53,5	2030
52	1,41	0,2575	53,0	1940
53	2,04	0,2580	53,0	1920

csak a telítési szakasz kezdete magasabb koncentrációnál található, mint ahogy az a LiH_2PO_4 kevesebb savanyú hidrogénje miatt várható is. Itt azonban a hőkezelt minta epoxiszáma és viszkozitása is telítési görbe mentén változik, vagyis a hőstabilitás már kb. 1 mmol/1000 g LiH_2PO_4 tartalomnál eléri a maximumát.

A H_3BO_3 tartalmú epoxi O25 gyanták hőkezelés előtti epoxiszáma és viszkozitása a O10 típushoz hasonlóan kb. 2 mmol/kg koncentráció felett telítési értéket vesz fel /XXIII. táblázat, 19. ábra/. A hőkezelt minta sajátosságai igen csekély

XXIII. Táblázat: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták tulajdonságai.

Minta sorszám	H_3BO_3 mmol/kg	epoxi-szám	lánguláspont, °C	viszkozitás 100°C-on, cP
		Hőkezelés előtt		
54	0,71	0,2585	53,0	1810
55	2,04	0,2600	53,0	1750
56	4,05	0,2605	52,5	1730
57	6,10	0,2615	52,5	1710
		Hőkezelés után		
54	0,71	0,2360	60,0	4070
55	2,04	0,2405	59,5	3660
56	4,05	0,2445	57,5	3220
57	6,10	0,2480	56,0	2670

hajlással monoton változnak, de a hőstabilitás még 6 mmol/kg mennyiségénél is messze elmarad az előzőekétől, de még mindig messze felülmúlja az iparban alkalmazott típusokét.

A $ZnCl_2$ gyakorlatilag nincs hatással a hőkezeletlen minta epoxiszámára és ömledékvizkozítására, hőkezelés után a változás enyhén csökkenő meredekségű monoton görbét ad, a megnövelt hőstabilitás mértéke azonban elmarad az előzőtől.

XXIV. Táblázat: $ZnCl_2$ adalékkal víztelenített epoxi 025 gyanták tulajdonságai.

Minta sorszám	$ZnCl_2$ mmol/kg	epoxi-szám	lánguláspont, °C	viszkozitás 100°C-on, cP
H ő k e z e l é s		e l ő t t		
58	0,69	0,2565	53,0	1910
59	1,88	0,2560	52,5	1890
60 ^x	4,05	0,2570	52,5	1880
61 ^x	6,32	0,2573	53,0	1870
H ő k e z e l é s		u t á n		
58	0,69	0,2345	60,5	4050
59	1,88	0,2370	60,5	3800
60 ^x	4,05	0,2390	59,5	3450
61 ^x	6,32	0,2410	58,0	3160

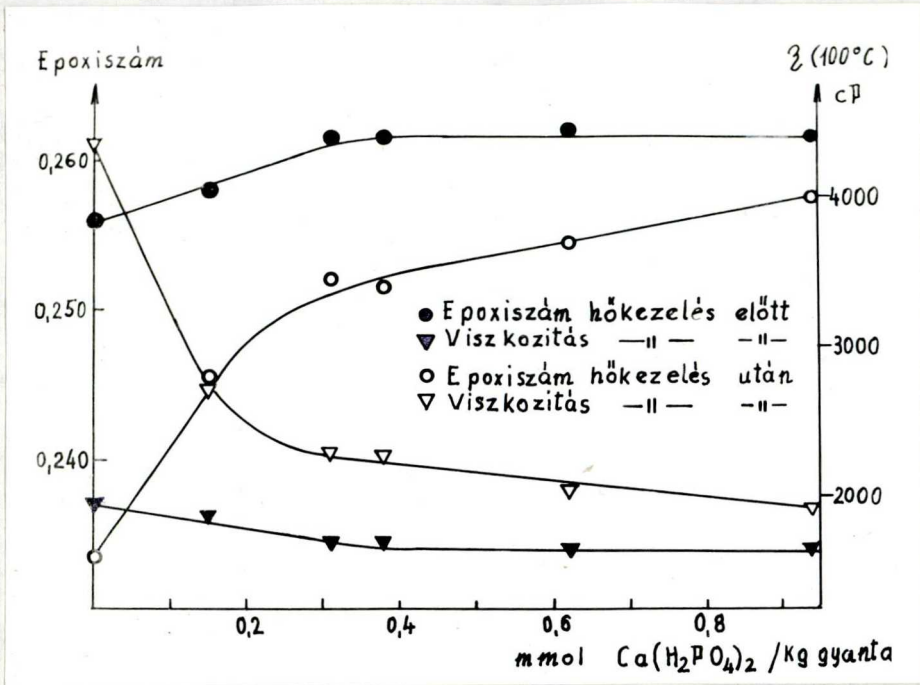
x: opálos

IV.5. Az epoxi 025 gyanták térhálósításának vizsgálata

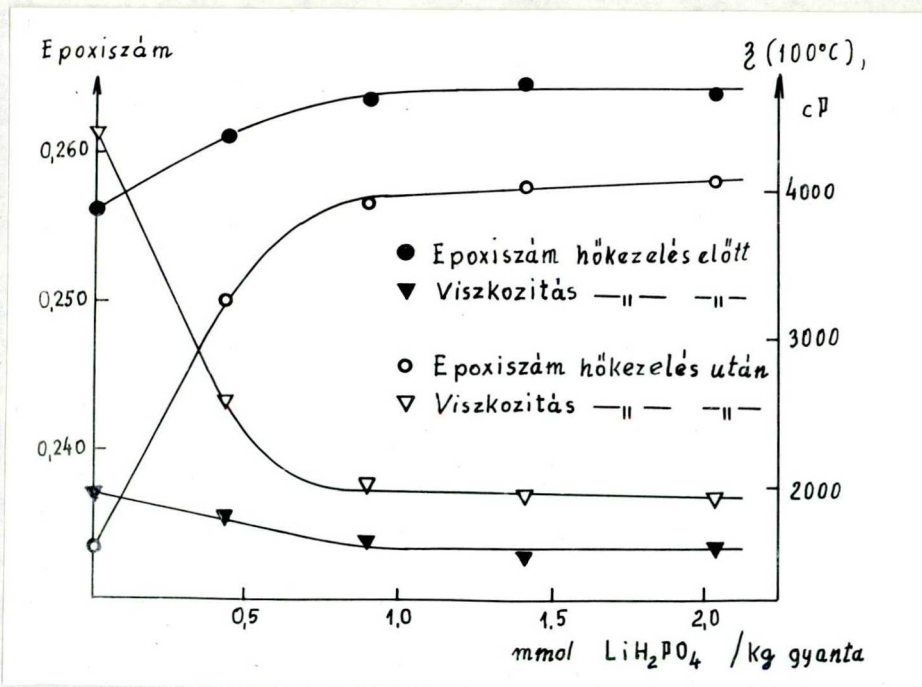
Härter 903-mal

Az epoxi 025 gyanták Härter 903-mal 120°C-on végrehajtott reakciójának viszkozitás-idő görbéit a 21.-24. ábrák tartalmazzák.

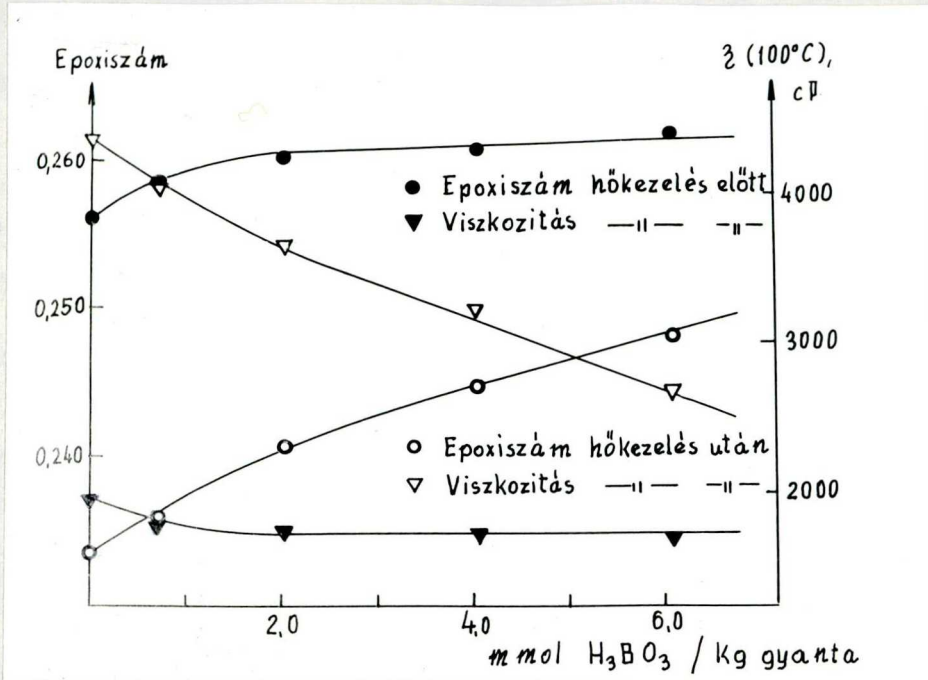
Hőkezelés hatására az adalék nélküli 44 számú gyanta reakciójának sebessége megnő, a komponensek összekeverése után



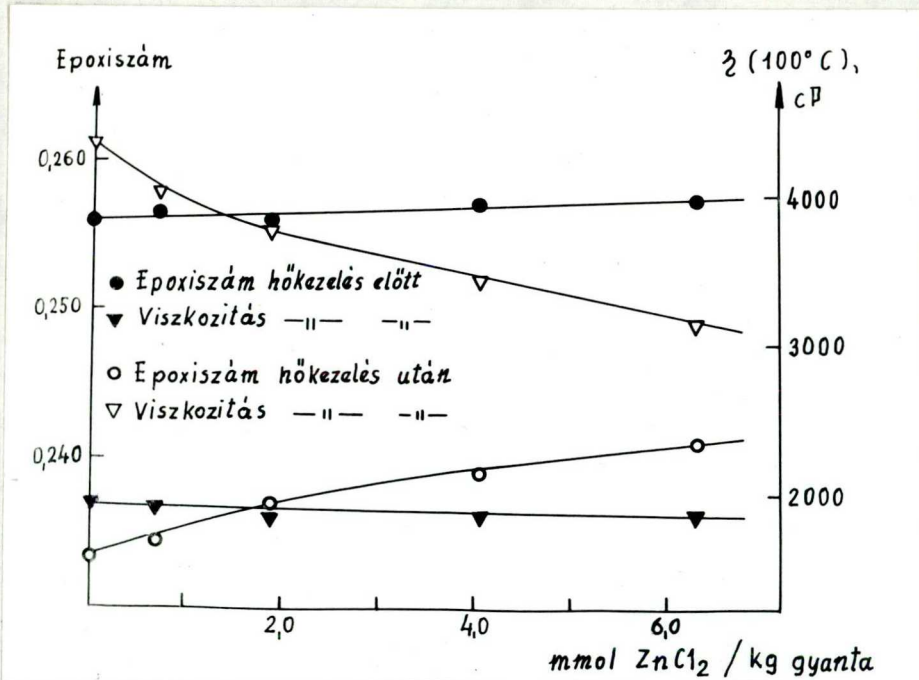
17. ábra: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi 025 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



18. ábra: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi 025 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.



19. ábra: H₃BO₃ adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.

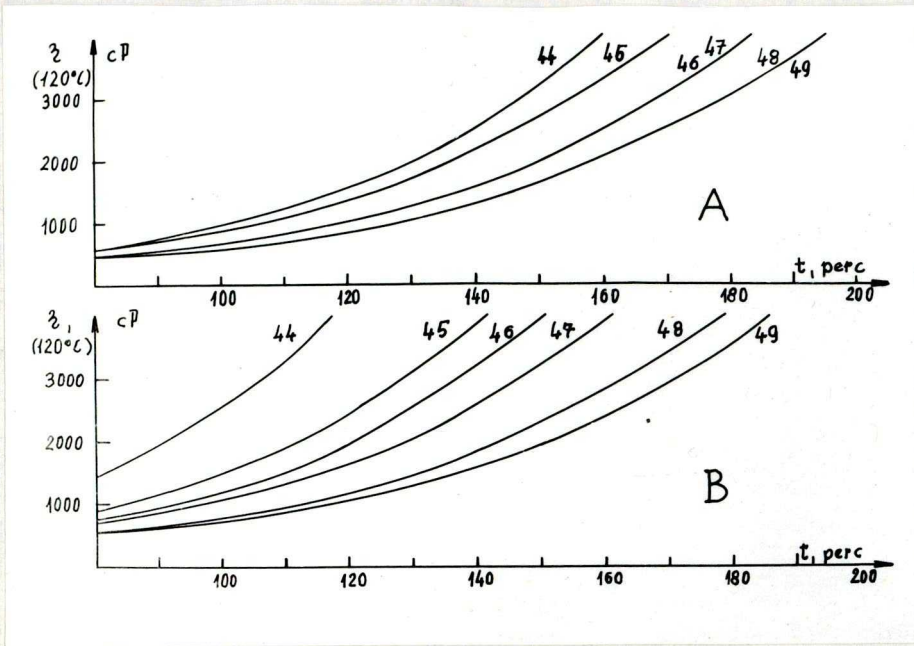


20. ábra: ZnCl₂ adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták tulajdonságai hőkezelés előtt és után.

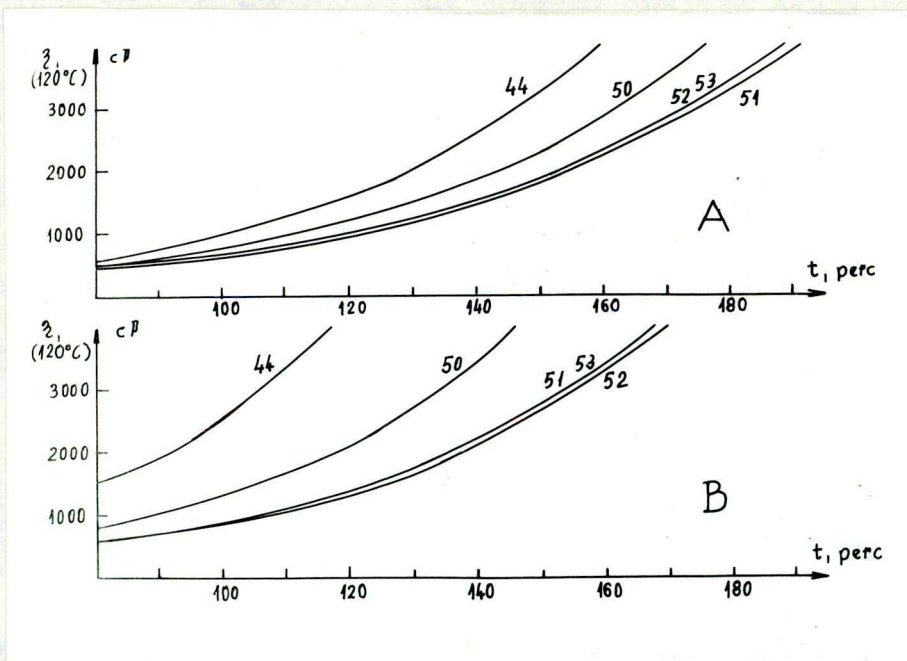
a felhasználhatósági ideje jelentősen - a 3000 cP viszkozitás-értéknél leolvasva a különbséget - mintegy 40 perccel megrövidül. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ növekvő mennyiségének hozzáadásakor a hőkezelés nélküli minta reakciósebessége csökken - 0,94 mmol/kg $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tartalom mellett már mintegy 35 perccel később éri el a viszkozitás a 3000 cP-t. Ugyanakkor a viszkozitásemelkedés sebességének a hőkezelés hatására bekövetkezett növekedése igen jelentősen csökken, a 49 számú mintánál már nincs 10 perc differencia a 3000 cP eléréséhez szükséges időben. A hőkezelt minták viszkozitásemelkedésénél az ömledékvizkozitás változásához hasonló monoton koncentrációfüggés adódik.

A LiH_2PO_4 tartalmú gyanták viszkozitás-idő görbéiről ugyanaz elmondható mint az előzőekről, az egyetlen szembeötlő differencia az, hogy mind a hőkezelés előtti, mind a hőkezelt minták esetében megjelenik a gyanták epoxiszámára és ömledékvizkozítására jellemző telítési görbéhez hasonló koncentrációfüggés. 0,90 mmol/kg koncentrációtól az egyes minták görbéi egybeesnek.

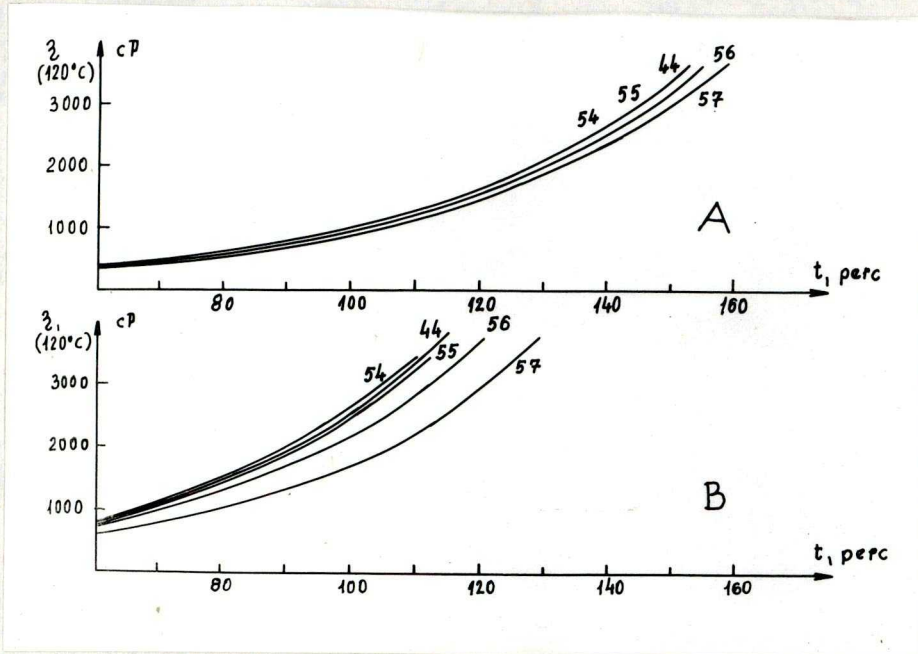
A H_3BO_3 tartalmú gyanták hőkezelés előtti viszkozitás-idő görbéi szinte egybeesnek. Hőkezelés után a koncentráció növelésével csekély mértékben csökken a reakciósebesség, de a hőkezelés hatására bekövetkező változás alig kisebb, mint az adalék nélküli gyanta esetén, pl. a 3000 cP eléréséhez szükséges idő csökkenése hőkezelés hatására a 44 számú mintánál tapasztalt 40 percről 6,1 mmol/kg H_3BO_3 hatására is



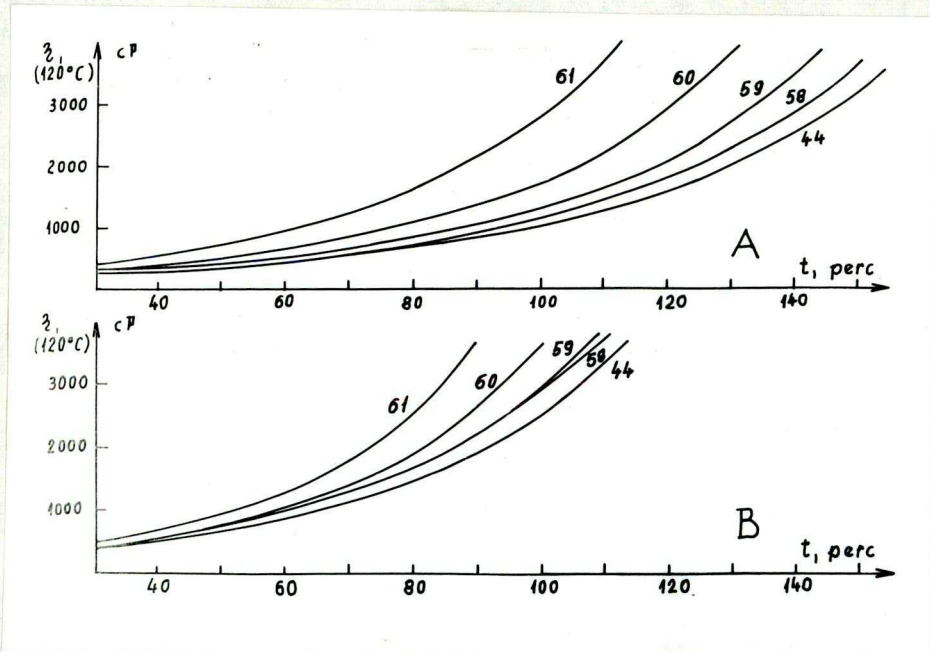
21. ábra: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták viszkozitásemelkedése 120°C-on 30 % Härter 903-mal, hőkezelés előtt /A/ és után /B/.



22. ábra: LiH_2PO_4 adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták viszkozitásemelkedése 120°C-on 30 % Härter 903-mal, hőkezelés előtt /A/ és után /B/.



23. ábra: H_3BO_3 adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták viszkozitásemelkedése 120°C-on 30 % Härter 903-mal, hőkezelés előtt /A/ és után /B/.



24. ábra: $ZnCl_2$ adalékkal víztelenített epoxi O25 gyanták viszkozitásemelkedése 120°C-on 30 % Härter 903-mal hőkezelés előtt /A/ és után /B/.

csak 30 percre csökken /22. ábra/.

$ZnCl_2$ hatására a hőkezelés előtt és után egyaránt nő a reakció sebessége a savanhidriddel /24. ábra/, a hőkezelés hatására bekövetkező változás pedig ugyanakkor csökken. A 3000 cP eléréséhez szükséges idő hőkezelés előtt a 6,32 mmol/kg $ZnCl_2$ hozzáadására mintegy 45 perccel csökken, a hőkezelés hatására bekövetkező csökkenés ugyanezen érték eléréséhez szükséges időben viszont nem éri el a 25 percet, szemben az adalék nélküli minta 40 percével.

V. Az eredmények tárgyalása

V.1. Az epoxi O10 gyanták tulajdonságai

A víztelenítés kezdetekor a gyantához adott, epoxidtartalomra számított 0,01-1 mól % közötti mennyiségű H_3PO_4 , kétszer savanyú alkáli- és alkáliföldfém-foszfát, H_3BO_3 és $ZnCl_2$ extrém nagy hőstabilitást kölcsönzött az epoxigyantának, s ezzel együtt egyéb jellemző sajátságai is jelentős változáson mentek keresztül.

Ezen vegyületek közül néhány, nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben, az epoxigyanták térhálósítására alkalmas.

ST.CYR a foszforsavat és a primer alkil-foszfátokat hidegen keményedő ragasztók készítése céljából sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazta térhálósító partnerként, s a reakció sebességét már szobahőmérsékleten is olyan nagyra találta, hogy alig lehetett a komponenseket összekeverni [81].

LEE és NEVILLE referálnak olyan eljárásokat, amelyekben a bórsav szerepel térhálósító reakciótárcént /Ref.4, p. 11-10/, a cink-kloridot pedig, mint Lewis-savat a katalitikus térhálósítók között említik /Ref. 4, p. 11-2/.

WHITEHILL és TAYLOR korábban idézett munkájukban az itt ismertetett kísérletekhez hasonló módon adtak a gyantához foszforsavat és savanyú alkáli-foszfátokat, de ezek sóit kifejezetten kizárják az alkalmazható anyagok sorából [50e]. E szerzők elsősorban az epoxi-melamin-formaldehid gyanta

kombináció tulajdonságait akarták javítani. Ez a felhasználási terület szabta meg az alkalmazott mennyiséget, mely, mint látható, egyéb tulajdonságokat hátrányosan befolyásolt.

A savanyú sók alkalmazását egyáltalán nem említik az epoxigyantával kapcsolatban, s a H_3PO_4 és H_3BO_3 a fenti esetekben sztöchiometrikus, míg kísérleteinkben 1 mól % alatti mennyiségben fordul elő.

Az adalék nélkül készített gyanta gyenge hőstabilitással rendelkezik, a 24 órás $155^\circ C$ -os hőkezelés hatására epoxid-tartalma több, mint 23 %-kal csökkent. Ez a változás nagyobb, mint amit SHECHTER és WYNSTRA [31], valamint FISCH és HOFMANN [73] állításai alapján - akik szerint az epoxid-alkoholos hidroxil reakció, vagy az epoxid polimerizációja katalizátor nélkül csak $200^\circ C$ felett számottevő - várható lett volna. Valószínűleg azért, mert a hőstabilitást főként az előállítási körülmények következtében a gyantában maradó nyomnyi mennyiségű NaOH katalitikus hatása befolyásolja. Ezt a feltevést valószínűsíti továbbá a vizegált tulajdonságoknak a savanyú adalékok koncentrációjának függvényében tapasztalt változása is. A 4.-7. ábrán látható, hogy 1 mól epoxidesoporra számított néhány tizedes mól H_3PO_4 , primer Li vagy Ca foszfát, illetve savanyú primer alkil-foszfát hozzáadásakor a hő okozta epoxidtartalom-változás ugrás-szerűen csökken, ami magyarázható a gyanta katalitikus hatású maradék NaOH tartalmának semlegesítésével.

A másik momentum, amely a savi H jelentőségére utal, a Li sónak a többihez hasonló viselkedése. Az irodalom egész sor

Li sóit említ az epoxidcsoport reakcióit katalizáló vegyületek között /LiOH, LiCl, Li acetát, Li naftenát stb./.

A LiOH hatása, alkáli-hidroxid lévén, nem meglepő, nagyobb gyakorlati alkalmasságát azonban annak köszönheti, hogy a gyanta klórhidrintartalmával reagálva nem veszi el aktivitását, mint a többi alkáli-hidroxid, mert a LiCl hasonlóan katalizálja az epoxidgyűrű felnyílását. Az epoxi Old gyantához víztelenítés közben 0,05 % LiCl-ot adva, az a 150°C elérésekor percek alatt heves hőfejlődés mellett térhálósodik, ugyanilyen módon hozzáadott LiH_2PO_4 pedig extrém hőstabilitást kölcsönöz a gyantának.

SHECHTER és WYNSTRA az ásványi savaknak az epoxidcsoporttal való reakcióiban a Lewis-savakkal ellentétben mutatott inaktivitását a gyors addícióval magyarázta. Ez nyilvánvalóan így van a H_3PO_4 esetén, ahol a hőstabilitás ugrászerű növekedése után a koncentráció emelésével maximumot, majd az epoxiszám csökkenését tapasztaljuk. Ez a csökkenés azonban igen kis mértékű, s ennek is kb. egyharmadát a H_3PO_4 -nak az epoxidcsoporton való addíciójával magyarázhatjuk. A kétszer savanyú foszfátok és hőkezelés nélkül a H_3BO_4 és a ZnCl_2 is a vizsgált koncentrációtartományban határozottan telítési görbét adnak, mely bizonyítja, hogy a foszforsavval ellentétben nem fogyasztanak epoxidot.

Felmerül a kérdés, hogy az alkalmazott vegyületek egy részének a gyantában való korlátozott oldhatósága mennyiben járul hozzá a telítési görbe létrejöttéhez. A III.-VIII. táblázatokban x-szel jelöltem azokat a min-

tákat, melyek többé-kevésbé zavarosak voltak. Látható, hogy a legkevésbé oldódó $\text{LiO}(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ kivételével a zavarosság minden esetben a telítési szakasz kialakulása után mutatkozott, vagyis a határértéket nem az oldhatóság korlátozta eredményezte.

A H_3BO_3 , mely igen gyenge sav, hőkezelés nélkül az előbbiekkal azonos magasságú, a ZnCl_2 viszont, amely Lewis-féle sav, kisebb magasságú telítési görbét ad, de a telítési szakasz kezdete az előbbieknél lényegesen nagyobb koncentrációnál /2 mmol/kg, illetve 4-5 mmol/kg/ mutatkozik. Hőkezelés után viszont mindkét esetben megváltozik az epoxiszám, ill. a határviszkozitás koncentrációfüggése, a közel vízszintes szakasz helyett kisebb meredekségű, de a vizsgált /12 mmol/kg/ koncentrációtartományban monoton lineáris szakaszt kaptam /8. és 9. ábra/. Ezen vegyületeknek és az epoxigyanta hőkoztta moleúlynövekedését elősegítő szennyeződéseinek reakciótermékei megőriznek bizonyos aktivitást, mely a huzamos hőkezelés hatására epoxiszám-csökkenésben és határviszkozitás-emelkedésben meg is nyilvánul. Ez a változás azonban az adalékanyagok feleslegének növelésével monoton csökken, legalábbis 10-12 mmol/kg koncentrációig.

A határviszkozitás és az \bar{M}_2 megállapításánál néhány elhanyagolást alkalmaztam. Az előállítás reakcióegyenleteiből kitűnik, hogy az epoxigyantát alkotó molekulák alapvetően lineárisak, azaz a polikondenzáció láncképződéshez vezet. Az epoxid végcsoportokkal rendelkező molekulák hő,

illetve katalizátorok hatására bekövetkező további reakciói azonban már valószínűen nem lineárisan növelik a molekulát. Elágazáshoz vezet a Lewis-savak jelenlétében végbe menő reakció /a szekunder alkoholos hidroxil részvételével/ és az alkáliák kiváltotta polimerizáció is. A kettőnél több savas H tartalmú savak addíciója szintén elágazások keletkezését okozza. Például a foszforeavnak az itt alkalmazott mennyiségével nagy valószínűséggel globuláris molekulák alakulnak ki, melyekre a Kuhn-Mark-Houwink egyenlet /XXVII/ azonos konstansokkal nem érvényes. /A Huggins egyenlet /XXVI/ használhatóságát ebben az esetben bizonyítja η_{sp}/c koncentrációfüggésének linearitása./ Így a megállapított molekulaszűnyök relatív differenciái valószínűleg nem tükrözik teljes hűséggel a valóságot.

A molekulaszűny abszolút értékét illetően az irodalomból vett a és K konstansok alkalmazásakor abból a feltevésből indultam ki, hogy azok - bár 20000-nél nagyobb móliszűny gyantára állapították meg - a vizsgált tartományban is érvényesek. A számszerinti átlagmóliszűny ideális esetben megegyezik az epoxiszűny reciprokából számítható epoxi ekvivalens szűnynek /l. a II.4.1. fejezet/ a kétszeresével, de az irodalmi adatok szerint annak 75 %-át mindenképpen eléri. A fenti konstansokkal a határviszkozitásból számított \bar{M}_2 értékek /amelyek, mivel $a=0,6$ közel esnek \bar{M}_w -hez/ az epoxiszűnyokból számított számszerinti átlagmóliszűnyoknak 5-8-szorosai.

BODOR [82] ismerteti a Műanyagipari Kutató Intézetben

gőznyomás-ozmometriával mért számszerinti, valamint a gélpereációs kromatográfiával megállapított átlagsúlyokat technikai /SHELL/ epoxigyanták esetén. Az \bar{M}_w/\bar{M}_n hányadost minden esetben 2-nél kisebbnek találták. Hasonló eredmények adódnak a szegedi József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Intézetében végzett mérésekből is, ahol megbízásunkból PEVDI gyártmányú epoxigyanták molekuláját határozták meg ultracentrifugás módszerrel [83]. Így valószínű, hogy a konstansoknak, illetve a szegmensek kis száma miatt megátnak a Kuhn-Mark-Houwink egyenletnek az érvényessége az általam vizsgált molekulatartományra nem terjed ki, tekintettel az \bar{M}_w/\bar{M}_n hányados túlságosan magas értékeire. Mindenesetre a határvizkozitációk jó reprodukálhatósága és a jól extrapolálható lineárisok alapján feltételezhető, hogy a molekulaszűrés sorrendje helyes.

A LiH_2PO_4 és ZnCl_2 keverékének hozzáadásával kísérleti üzemi autoklávban készült 42 számú minta epoxigyanta, határvizkozitáció és ezek megváltozása a hőkezelés hatására közelítőleg megegyezik a LiH_2PO_4 adalékkal laboratóriumban vizsgált gyantáknál a telítési szakaszon tapasztalt értékekkel /7. ábra/. Az azonos körülmények között H_3BO_3 adalékkal készült 43 számú gyanta hőstabilitása viszont lényegesen jobb, mint a VII. táblázatban látható, hasonló mennyiséget tartalmazó mintáké. Az egyes gyártmányok adatai között tehát lehetnek eltérések az előállítási módszer nehezen reprodukálható fázisai miatt, melyek a polikondenzációban kialakult, többé-kevésbé eltérő molekulaszűrés és

eloszlás mellett változó mennyiségű szennyeződéseket eredményezhetnek, ezért a hőstabilitásban is eltérés tapasztalható, mint ahogy arról a IV.1. részben már említés történt.

Ismerve az alkáli-hidroxidok erős katalitikus hatását az epoxidcsoport polimerizációjára, nem meglepő a sokkal gyengébben bázikus LiHCO_3 és NaHCO_3 alkalmazásakor tapasztalt határozott molekulánövekedés és hőstabilitás-csökkenés sem. Gyakorlatilag azonos koncentráció mellett a litium-vegyület hatása lényegesen nagyobb, ahogy azt korábban megállapították /1. a II.3.3. fejezetet/. Érdekes kivételt jelentenek ebből a szempontból az itt említett savanyú litiumsók. A hidrogén-karbonátok alkalmazása az észterkészítésnél bizonyult hasznosnak, ezeket ugyanis további katalizátor hozzáadása nélkül lehet észterezni. Ebből a szempontból természetesen - figyelembevéve a hőstabilitás csökkenését - előnyösebb ezeket a víztelenítés legvégén hozzáadni a gyantához, itt azonban a többi adalékkal való összehasonlíthatóság miatt nem így jártunk el.

A hasonló mólsúlyú CIBA és DOW típusok feltűnően gyenge hőstabilitása és jól megfigyelhető opálossága azt a feltevést sugallja, hogy ezek a gyanták bizonyos alkalmazási területeken előnyös hatású adalékot tartalmaznak. Ezt alátámasztani látszik mindkettőnek az alkáli-hidrogén-karbonát tartalmú mintákéhoz hasonló katalizátor nélküli észterezhetősége is. Egyébként mindkettőt különösen az alacsony viszkozitású észterek készítéséhez ajánlják.

Az epoxi OIO-nek megfelelő molekulájú gyanták dehidratált ricinusolaj-zsirsavval katalizátor nélkül a gyakorlatilag fontos minimális - 40 %-os észterezettségi fok esetén legfeljebb 2 - sorszámig nem észterezhetők a viszkozitás nagy mértékű emelkedése, esetleg térhálósodás nélkül. A bevonatfilm tulajdonságainak szempontjából, a megfelelő térháló-sűrűség és rugalmasság érdekében, a cél a minél nagyobb észterezettségi fok és a kettős kötések minél nagyobb molekulánkénti száma, valamint a konjugált kettős kötések jelenléte. A lakkok, festékek előállítása, felhordása viszont kis viszkozitású, lehetőleg koncentrált oldatot kíván. Ezen kritériumok egyidejű teljesítése céljából a gyakorlatban elterjedt 40 %-os dehidratált ricinusolaj-zsirsavas észter kettős kötésekre vonatkoztatott funkcionalitása olyan nagy, hogy az alacsony sorszám és viszkozitás biztosítása igen nehéz, bármilyen hatás, mely az epoxigyanta molekulaméretét növeli, a funkcionalitást és a polimerizáció következtében a viszkozitást ugrászerűen emelheti. A szokásosan alkalmazott katalizátorok részben az epoxid-szekunder alkoholos OH reakció okozta molekulánövekedés lehetőségét csökkentik az epoxid-karboxil reakció gyorsításával $/\text{Na}_2\text{CO}_3/$, másrészt pedig a kondenzációs észterképzés sebességének növelésével, az azonos sorszám eléréséhez szükséges időt rövidítve, a polimerizáció hozzájárulását csökkentik a viszkozitásnövekedéshez $/\text{Zr}$ és Zn vegyületek/.

A katalizátor koncentrációjának függvényében a viszkozi-

tés mindhárom esetben, a meghatározott savszám eléréséhez szükséges reakcióidő pedig a Na_2CO_3 és a Zr oktoát esetén konstans értékig csökken. ZnCl_2 jelenlétében a vizsgált tartományban az észterezési idő a viszkozitás minimumának elérése után is tovább csökken. A viszkozitás minimuma a Na_2CO_3 -nál és a Zr oktoátnál kb. azonos, a ZnCl_2 -nál kb. 100 cP-zel magasabb.

A fentiek miatt várható, hogy az epoxi OlO gyanta előállításánál az alkalmazott adalékok okozta molekulasúly-differenciák hasonlóképpen befolyásolják a 40 %-os dehidratált ricinusolaj-zsirsavas észterek viszkozitását is. Az adalékok koncentrációinak függvényében ábrázolt viszkozitások valóban minden esetben hasonló lefutásúak, mint a gyanták [3] értékei.

A 9,41 mmol/kg foszforsavval víztelenített 6 számú minta határviszkozitása nem éri el az alapgyantáét /1 számú minta/, észterének viszkozitása viszont jelentősen meghaladja az utóbbiét. Valószínű, hogy a H_3PO_4 addíciójával keletkező elágazó molekulák, alakjuk miatt, kisebb hatást gyakorolnak a határviszkozításra, mint az azonos molsúlyú lineáris molekulák, de az észtereknél a funkcionalitás nagy mértékű növekedése jól láthatóan megmutatkozik. A savanyú foszfátokkal és foszforsav-észterekkel készült gyanták észterének viszkozitásai teljesen megfelelnek a molekulasúlyok ismeretében várható lefutásnak.

Ezen gyanták észterezésénél a legkülönösebb tapasztalat az, hogy a reakcióidő az adalék mennyiségének növelésével

nő. Ennek mértéke a Na_2CO_3 katalizátor esetén jóval nagyobb, mint Zr oktoáttal és a növekedés általában monoton, illetve telítési jellegű, de a H_3PO_4 és $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tartalmú gyan-
táknál Na_2CO_3 katalizátor alkalmazásakor maximum elérése u-
tán csökken. A 250°C hőmérsékleten végrehajtott reakció idő-
tartama jelentősen megnőtt, ennek ellenére a sók mennyisé-
gével a viszkozitás csökkent, tehát a mólsúly csökkenésének
hatása bizonyult dominánsnak. Az észterezés sebességének
ilyen csökkenését korábban - H_3BO_3 alkalmazásakor - RUBIN
[64] figyelte meg, magyarázatot azonban nem adott rá. A sa-
vanyú sók nagyobb mennyisége által okozott sebességnöveke-
dés az észterezési reakcióban, az ásványi savak katalitikus
hatását ismerve várható, mint ahogy a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -tal tapaszt-
altuk is. Felmerül a kérdés, hogy a savanyú sók és a Na_2CO_3
egymáshatása mennyiben járul hozzá a fenti jelenségek ki-
alakításához. A viszkozitás függése mutatja, hogy az epoxid-
karboxil reakciót szelektíve gyorsító, tehát az epoxigyanta
mólsúlynövekedését akadályozó hatás változatlanul megmarad,
ellenben a kondenzációs észterezés lassul a savanyú sók nem
túl nagy feleslegének jelenlétében.

Lényegében hasonló megállapítások érvényesek a H_3BO_3 hoz-
záadásával víztelenített epoxi OlO gyantára, a reakcióidő
növekedése azonban csak a Na_2CO_3 alkalmazásakor észreve-
hető.

A ZnCl_2 észterezést katalizáló hatása új tulajdonságokat
kölcsonöz az így készített gyantáknak. Az észterek minimá-
lis viszkozitása ugyanis kisebb, mint az a mólsúlyértékek

és a többi adalék hatása alapján várható volt, a reakció sebessége viszont a koncentrációval mind a Na_2CO_3 , mind a Zr oktoát jelenlétében nő. Nyilvánvalóan összeadódik az észterezési katalizátorok / Na_2CO_3 , Zr oktoát/ és a ZnCl_2 hatása; és utóbbi, a polimerizáció lehetőségének további csökkenése miatt, a mólsúly alapján várhatónál alacsonyabb viszkozitást eredményez.

Az eddigiekből kitűnik, hogy az epoxigyanták itt vizsgált tulajdonságainak az alkalmazás szempontjából igen nagy jelentőségük van. Az epoxigyantákhoz a vizeztelenítés-kor hozzáadott vegyületek ugyanis nagy mértékben csökkentették a gyanták polimerizációs hajlamát, és ezért alkalmassak a polikondenzációs szakaszban kialakult molekulasúlynak az előállítás és feldolgozás további fázisaiban való stabilizálására. Az előállítási folyamat reprodukálhatóságának határai miatt a gyanták szennyezés /pl. NaOH/ tartalma, polimerizációs hajlama nagy mértékben változhat, ezért a gyakorlatban az adalékokat feleslegben célszerű alkalmazni. Itt mutatkozik meg a kétszer savanyú foszfátok, a ZnCl_2 és a H_3BO_3 előnye a foszforsavval szemben, az előbbieknél ugyanis a paraméterek koncentrációfüggésének telítési jellege lehetővé teszi a feleslegben való alkalmazást a tulajdonságok hátrányos változása nélkül, míg utóbbi feleslege a felhasználásnál, különösen a zsírsavészterek készítésénél, súlyos zavarokat okozhat. Vizsgálataink szerint a fenti vegyületek - a ZnCl_2 kivételével - egyetlen hátrányos változást idéznek elő: az észterezési

reakció sebességének esökkenését. Ezért azonban az alacsony viszkozitás és a jó reprodukálhatóság gyakorlati szempontból bőséges kárpótlást nyújt.

Az epoxi O10-nek megfelelő molecsúlyú külföldi gyantatípusok hőstabilitása feltűnően gyengének mutatkozott, ugyanakkor katalizátor nélkül is biztonságosan lehet észterezni őket. Mivel ezek a tulajdonságok igen hasonlítanak az alkáli-hidrogén-karbonát hozzáadásával víztelenített mintákéhoz, valószínű, hogy az észterezést elősegítő, de ugyanakkor az epoxigyanta polimerizációja hajlamát is növelő katalizátorokat tartalmaznak. /Számos epoxigyantafelhasználó ugyanis előnyös tulajdonságnak tartja a katalizátor nélküli észterezhetőséget./

A 40 és 41 számú minták tulajdonságainak tanulmányozása mutatja, hogy a gyengén bázikus alkáli-hidrogén-karbonátokat víztelenítéskor a gyantához adva katalizátor nélkül észterezhető terméket kapunk, ugyanakkor azonban számolni kell a hőstabilitás csökkenésével, s ennek következményeként az előállítás utolsó fázisaiban a molecsúly növekedésével. Ezért az előbbi adalékok, majd az észterezésnél a további katalizátorok alkalmazásával kapható minimális viszkozitásértékeket ily módon nem lehet megközelíteni.

V.2. Az epoxi O25 gyanták tulajdonságai

Az epoxi O25 gyantákat az említett adalékokkal viztelevnitve a hőstabilitásoknál az epoxi O10-nél tapasztaltakhoz tendenciákat kapunk, annak ellenére, hogy az epoxidkoncentráció ezúttal lényegesen nagyobb /több, mint kétszerese az epoxi O10 típusának/. A $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ és LiH_2PO_4 adalékok által előidézett hatások között az előzőektől eltérően kis mértékű differenciát találtunk, ugyanis a Ca vegyület koncentrációjának növelésével a telítési szakasz helyett kis meredekségű, de monoton változást tapasztalunk az epoxiszám és a viszkozitás hőkezelés utáni értékeiben. A H_3BO_3 és a ZnCl_2 hatása az előzőekhez és egymáshoz viszonyítva szintén nagyon hasonló az epoxi O10 típusnál megfigyelthez.

A ftálsavenhidriddel szembeni reakció tanulmányozásakor határozott különbségeket találtunk a négy adalékanyag között. A primer foszfátok növekvő mennyiségével a viszkozitásemelkedés lassult és ugyancsak csökkent az emelkedés sebességének a hőkezelés hatására bekövetkező növekedése is. A tapasztalt jelenség kétségtelenül összefügg a molekulasúlyal. Jól látható ez a LiH_2PO_4 adalékkal készült gyanták viselkedésénél: az 51, 52 és 53 számú minták viszkozitás-idő görbéje hőkezelés előtt és után egyaránt gyakorlatilag megkülönböztethetetlen, ugyanakkor mindháromnak az epoxiszáma és ömledékviszkozitása a telítési szakaszra esik /l. a 18. ábra/. A molekulasúly növekedésével ugyanis nő az alkoholos OH csoportok koncentrációja, melyek az

epoxid-hidroxiil reakció katalizátorként szerepelnek. Ezzel magyarázta TANAKA és KAKIUCHI az epoxi O20-nak megfelelő mólsúlyú epoxigyantának a folyékony típusal szemben tapasztalt rövidebb gélesedési idejét [76]. Elképzelhető ezen kívül, hogy az adalékok közvetlenül is befolyásolják a reakciót, pl. az epoxidcsoport aktiválódásának /XXV/ akadályozásával.

További hasznos információt nyújtana a térhálósított gyanták mechanikai tulajdonságainak vizsgálata, mely például lehetővé tenné az optimális epoxid-anhidrid arány megállapítását az adalékok minőségének és mennyiségének függvényében.

A H_3BO_3 a nem hőkezelt epoxi O25 —Härter 903 reakcióelegyének viszkozitásnövekedésére gyakorlatilag nem fejt ki hatást, annak ellenére, hogy a vizsgált minták epoxiszáma és $100^\circ C$ -on mért ömledékvizkozitása a telítési szakaszon megközelítette a $Ca(H_2PO_4)_2$ és LiH_2PO_4 tartalmú gyantákét. A hőkezelt mintáknál a hatás valamivel kifejezettebb, a reakciósebességnek a hőkezelés hatására bekövetkező növekedése kis mértékben csökken a H_3BO_3 koncentrációjával. Az előző adalékokkal összehasonlítva valószínűnek látszik, hogy a H_3BO_3 közvetlen hatása a reakció sebességére kisebb, mint a primer foszfátoké. A gyantának önmagában mért hőstabilitása tehát megnőtt az anhidridekkel szembeni reakció sebességének lényeges változása nélkül.

A $ZnCl_2$ hatása alapvetően különbözik az előzőekétől, koncentrációjának növelésekor ugyanis a térhálósítási reakció

sebessége jelentősen nő az alapgyanta mólsúlycsökkenése ellenére. Ennek magyarázata az, hogy a $ZnCl_2$ - Lewis-féle sav lévén - bizonyára hatásosan aktiválja az epoxidgyűrűt a XXV folyamatban. A hőstabilitás nő a $ZnCl_2$ hatására, ez megmutatkozik abban, hogy a hőkezelés eredményezte reakciósebesség-növekedés mértéke csökken a koncentrációval.

A vizsgált négy adalék mindegyike csökkentette tehát az epoxi 025 gyanta hő hatására bekövetkező mólsúlynövekedésének sebességét, azaz növelte a hőstabilitását, javítva ezzel az öntőgyantaként való alkalmazhatóságát. Ugyanezek az adalékok lehetővé teszik - a szükséglettől függően - az anhidekkel szembeni reakció sebességének számottevő növelését és csökkentését is.

VI. Összefoglalás

Kísérleti munkámban a víztelenítési művelet kezdetén hozzáadott adalékok hatását vizsgáltam közepes molecsúlyú, biszfenol A alapú, heterogén fázisú polikondenzációval előállított epoxigyanták tulajdonságaira. Az eredményekből levonható következtetések az alábbiakban összegezhetők.

1. A vizes-lúgos közegben előállított epoxigyanták molecsúlya hő hatására - így már a víztelenítéskor alkalmazott hevítés hatására is - nő. Ennek mértéke összefügg a preparálási módszer miatt a gyantában mindig visszamaradó NaOH mennyiségével, mely a NaOH-nak és a NaCl-nak a gyantából való eltávolítására alkalmazott eljárás következményeként esetről esetre változik. Ezért létszólag azonos módon előállított epoxigyanták molecsúlya és különösen egyes alkalmazási eljárásoknál tapasztalt sajátságai igen nagy szórást mutatnak.

2. A fenti molecsúly-növekedés mértéke a víztelenítés alatt a gyantához hozzáadott gyenge savak, savanyú sók, Lewis-féle savak kis mennyiségének hatására jelentősen változik. A változás mértéke, azaz a vegyületek addíciós hajlama az epoxidcsoportra, illetve a molecsúly-növekedést katalizáló hatásuk függ a sav erősségétől. A foszforsav mennyiségének növelésével például a molecsúly először csökken, majd minimum elérése után ismét nő. A foszforsav kétszer savanyú alkáli vagy alkáliföldfém sói és a foszforsav primer izopropil-alkoholos észterének savanyú sója

hatására a molekulaszűrés telítési érték elérése után az adalék mennyiségének további növelésére nem változik.

Ugyanez érvényes a H_3BO_3 és a $ZnCl_2$ hatására is hőkezelés nélkül, hőkezelés után azonban a telítési jelleg helyett kisebb meredekségű, de monoton szakaszt kaptam.

3. Az epoxi 010 gyanták dehidratált ricinusolaj-zsír-savval kétféle katalizátor jelenlétében előállított észtereknek viszkozitása a víztelenítéskor alkalmazott adalékok függvényében a mélysúlyhoz hasonlóan változik /azzal a különbséggel, hogy a foszforsav esetén a minimum sokkal kifejezettebb/. Ennek következményeként az epoxigyanták felhasználása szempontjából igen lényeges alacsony viszkozitású D-4 észterek a fenti vegyületek - a foszforsavat kivéve - alkalmazásával biztonságosan előállíthatók, ha az adalék mennyiségét optimálisan választjuk meg.

4. Az epoxi 025 gyanták ömledékének viszkozitásváltozása hő hatására, valamint a gyantának a dikarbonsav-anhidrideket /főleg ftálsavenhidridet/ tartalmazó térhálósító kompozícióval képezett elegye viszkozitásváltozásának időfüggése az öntőgyantaként való felhasználhatóság döntő kritériuma. Az elsőnél a minél nagyobb hőstabilitás kívánatos, a második esetben az előnyös tulajdonság a konkrét feldolgozási technológiától függ. A víztelenítéskor alkalmazott adalékok mindegyike növelte a gyanták hőstabilitását, azaz csökkentette a viszkozitás /molekulaszűrés/ növekedésének sebességét hő hatására, ugyanakkor a primer alkáli- és alkáliföldfém-foszfátok hatására jelentősen lelassult,

bórsavval alig változott, cink-klorid esetén pedig meggyorsult a gyanták dikarbonsav-anhidridekkel való térhálosítási reakciója. Minden esetben csökkent a hőkezelt és a nem-hőkezelt gyanták reakciósebessége közötti különbség.

5. A vizsgálatok jelentős ipari eredménye, hogy a vizes-lúgos közegben heterogén fázisú polikondenzációval előállított epoxigyanták tulajdonságainak kedvező megváltoztatása a fentiek alapján minimális többletköltséggel elérhető.

VII. Felhasznált irodalom

- [1] RAVVE, A., Am. Paint J. Jan. 25, 1971, p.: 51
- [2] POTTER, W. G., Epoxide Resins
The British Plastics Inst., London 1970.
- [3] LEE, H., NEVILLE, K., Insulation, Dec. 1960, p.: 87
- [4] LEE, H., NEVILLE, K., Handbook of Epoxy Resins
McGraw-Hill Book Company, 1967.
- [5] LEE, H., NEVILLE, K., Encyclopedia of Polymer
Science and Technology, Vol. 6, p.:209.
J. Wiley and Sons Inc., 1967.
- [6] KOVÁCS, L., Lakkműgyanták II. kötet, 7. old.
Budapest, 1971.
- [7] MARSHALL, C. D., SOMERWILLE, G. R., Off. Dig.
Federation Soc. Paint Technol., 34, 286 /1962/
- [8] REINKING, N. H., BARNABEO, A. E., HALE, W. F.,
a./ J. Appl. Polymer Sci., 7, 2135 /1963/
b./ ibid., 7, 2145 /1963/
- [9] DOW Epoxy Novolac Resins, Dow Epoxy Resin Literature,
Bull. No.: 170-140.
- [10] SOÓS, L., Corrosion Week '74, Budapest, 14-20 Oct.
1974
Vol. II. p.:447
- [11] DEARBORN, E. C., et. al., J. Polymer Sci., 16, 201
/1955/
- [12] KELLY, P. B., LANDUA, A. J., MARSHALL, C. D.,
J. Appl. Polymer Sci., 6,/22/ 425 /1962/
- [13] DOW Flexible Epoxy Resins, Dow Epoxy Resin Literature,
Bull. No.: 170-144

- [14] MAERKER, G., et. al.,
a./ J. Org. Chem., 26, 2681 /1961/
b./ J. Appl. Polymer Sci., 7, 301 /1963/
- [15] PEARCE, J. W., KAWA, J., J. Am. Oil Chemists' Soc.,
34 /2/ 57 /1957/
- [16] GREENLEE, S. O., et. al., Ind. Eng. Chem.,
49 /7/ 1085 /1957/
- [17] SOLDATOS, A. C., BURHANS, A. S., Ind. Eng. Chem.
Prod. Res. Develop., 9 /3/ 296 /1970/
- [18] CASTAN, P.,
a./ U. S. Patent 2,324,483 /1943/
b./ U. S. Patent 2,444,333 /1948/
- [19] GREENLEE, S. O.,
a./ U. S. Patent 2,456,408 /1948/
b./ U. S. Patent 2,558,949 /1951/
c./ U. S. Patent 2,615,007 /1952/
d./ U. S. Patent 2,602,075 /1952/
e./ U. S. Patent 2,694,694 /1954/
f./ U. S. Patent 2,698,315 /1954/
- [20] CSILLAG, L., Előadás a MŰKI Jubileumi Tudományos
Ülésén, Budapest, 1975 január 24.
- [21] CSILLAG, L., Műanyag és Gumi, 9 /9/ 284 /1972/
- [22] CSILLAG, L., BALAJTHY, Z., Magyar Szabadalom
154,181 /1968/
- [23] CSILLAG, L., Műanyag és Gumi, 11 /9/ 262 /1974/
- [24] SOÓS, L., et. al., Magyar Szabadalom 157,237 /1970/

- [25] CSILLAG, L., ANTAL, I., DOLP, R.,
Magyar Kémikusok Lapja, 30 /5/ 231 /1975/
- [26] ROSOWSKY, A., Heterocyclic Compounds with 3 and 4
Membered Rings, Part I, Weissberger ed., J. Wiley
and Sons, 1964.
- [27] PARKER, R. E., ISAACS, N. S., Chem. Rev.,
59, 737 /1959/
- [28] CROMWELL, N. H., GRAFF, M. A., J. Org. Chem.,
17, 414 /1952/
- [29] SEARLES, S., et al., J. Am. Chem. Soc.,
75, 2575 /1953/
- [30] a./ CHAPMAN, N. B., ISAACS, N. S., PARKER, R. E.,
J. Chem. Soc., 1959, 1925
b./ ISAACS, N. S., PARKER, R. E.,
J. Chem. Soc., 1960, 3497
- [31] SHECHTER, L., WYNSTRA, J., Ind. Eng. Chem.,
48 /1/ 86 /1956/
- [32] PATAT, F., et al.,
a./ Monatsch. für Chem., 83, 322 /1952/
b./ J. Polymer Sci., 12, 489 /1954/
- [33] BELANGER, W. J., DENHAM, J. H.,
ACS Symposium, Chicago, Sept. 1958
- [34] BOYD, D. R., MARLE, E. R., J. Chem. Soc.,
105, 2117 /1914/
- [35] BRUNSTED, J. N., et al., J. Am. Chem. Soc.,
51, 428 /1929/

- [36] BRODE, G. L., WYNSTRA, J., J. Polymer Sci. Part A-1,
4, 1045 /1966/
- [37] ALVEY, F. B.,
a./ J. Appl. Polymer Sci., 13, 1473 /1969/
b./ J. Paint Technol., 42 /540/ 48 /1970/
- [38] SHERR, A. E., KRUPNIK, A. A., J. Appl. Polymer Sci.,
9, 2707 /1965/
- [39] SHECHTER, L., WYNSTRA, J., KURKJY, R. P.,
Ind. Eng. Chem., 48, 94 /1956/
- [40] SON, P. N., WEBER, C. D., J. Appl. Polymer Sci.,
17, 2415 /1973/
- [41] NEWBY, H. A., Shell Chemical Corp. Report P-629, 1957
- [42] GOUGH, L. J., SMITH, L. T., J. Oil Colour Chemists'
Assoc., 43, 409 /1960/
- [43] SMITH, I. T., Polymer, 2, 95 /1962/
- [44] MERRAL, G. T., et al., Can. J. Chem., 38, 1967 /1960/
- [45] ARNOLD, R. J., Mod. Plastics, April 1964, p.: 149
- [46] FISCH, W., Chemie, 16 /März 1962/ p.: 66
- [47] a./ GOPPEL, J. M., U. S. Patent 2,801,227 /1957/
b./ FARNHAM, A. G., SHECHTER, L., WYNSTRA, J.,
U. S. Patent 2,943,095 /1960/
c./ REINKING, N. H., U. S. Patent 2,943,096 /1960/
- [48] PEKARSKIJ, V. A., GELPERIN, N. I., NYEPOMNJASCSEIJ, A. I.,
GAVRILINA, SZ. A., Dokl. Akad. Nauk. Sz. Sz. Sz. R.,
192, 105 /1970/

- [49] a./ GAVRILINA, SZ. A., NYEPOMNJASCSIJ, A. I.,
JAKUBOVA, N. H., Lakokrasz. Mat. i ih. Prim.,
1971, jul./aug., p.: 24
b./ GAVRILINA, SZ. A., NYEPOMNJASCSIJ, A. I.,
ibid. 1970, nov./dec., p.: 13
- [50] a./ FREEMAN, S. E., GOTTSCHALK, G. W.,
U. S. Patent 2,824,855 /1958/
b./ WIESNER, I., et al., Czech. Patent 134,857 /1970/
c./ MASTERS, J. E., U. S. Patent 2,767,157 /1956/
d./ BRUIN, P., et al., U. S. Patent 2,921,923 /1960/
e./ WHITEHILL, L. N., TAYLOR, R. S.,
U. S. Patent 2,686,771 /1954/
- [51] GOLUBENKOVA, L. J., et al. Kolloidnűj Zs., 20, 34 /1958/
- [52] a./ NIKLES, O. L., U. S. Patent 3,006,891 /1961/
b./ NIKLES, O. L., U. S. Patent 3,006,892 /1961/
- [53] LIDARIK, M., Kunststoff-Rundschau, 1, 6 /1959/
- [54] SOMERWILLE, G. R., PARRY, H. L., J. Paint Technology,
42 /840/ 42 /1970/
- [55] KLINE, G. M., Polimerek Analitikai Kémiaja, pp.:125-155
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
- [56] a./ KING, G., Nature, London 1949, 164, 706
b./ JUNG, G., KLEEBERG, W., Kunststoffe,
51, 714 /1961/
- [57] DURBETAKI, A. J.,
a./ J. Am. Oil Chemists Soc., 33, 221 /1956/
b./ Anal. Chem., 28, 2000 /1956/

- [58] a./ O'NEILL, L. A., COLE, C. P.,
J. Appl. Chem., 6 /Aug. 1956/ p.: 356
b./ LÜFGREN, P. A., Färg och Lack, 15 /9/ 199 /1969/
[59] Epikote Resins for Paints, Shell Chemicals, RES:64:4
[60] CONLEY, R. T., SPE Regional Techn. Conference,
Baltimore, 1964
[61] MILES, B. H., SPELL, H. L., 20th Annual Meeting of
Reinforced Plastics, Chicago, Ill., Sept. 1964,
Section 7-A, p.: I.
[62] EDWARDS, G. D., J. Appl. Polymer Sci., 9, 3845 /1965/
[63] CSONKA, L., Chemolepox Synthetic Resins,
Chemolimpex, Budapest.
[64] RUBIN, W., J. Oil Colour Chemists' Assoc.,
35, 418 /1952/
[65] WHEELER, R. N., *ibid.* 36, 305 /1953/
[66] HOPPER, T. R., Paint Oil Chem. Rev., 117 /14/ 15 /1954/
[67] NORTH, A. G., J. Oil Colour Chemists' Assoc.,
39, 318 /1956/
[68] LOIBLE, J., MARTIN, R., Fatipeec book, 1957, p.: 183
[69] EARHART, K. A., MONTAGUE, L. G., Ind. Eng. Chem.,
49 /7/ 1095 /1957/
[70] WYNSTRA, J., KURKJY, R. P., REINKING, N. H.,
ibid. 52 /4/ 325 /1960/
[71] KLARQUIST, J. M., Ambient Curing Epoxy Resins,
Epoxy Resin Technology, p.: 233
P. F. Bruins ed., Interscience 1965.

- [72] a./ STOESSER, W. C., et al. U. S. Patent 2,875,165 /1959
b./ WIESNER, I., Czech. Patent 144,071 /1971/
- [73] FISCH, W., HOFMANN, W.,
a./ J. Polymer Sci., 12, 497 /1957/
b./ J. Appl. Chem., 6 /Oct. 1956/ p.: 429
c./ Plastics Technol., Aug. 1961, p.: 28
- [74] WEISS, H. K., Ind. Eng. Chem., 49 /7/ 1089 /1957/
- [75] FISCHER, R. F.,
a./ J. Polymer Sci., 44, 155 /1960/
b./ Ind. Eng. Chem., 52 /4/ 321 /1960/
- [76] TANAKA, Y., KAKIUCHI, H.,
a./ J. Appl. Polymer Sci., 7, 1063 /1963/
b./ J. Polymer Sci., Part A., 2, 3405 /1964/
- [77] FOOTE, R. H., Applied Plastics, 9 /7/ 28 /1966/
- [78] a./ DOW Liquid Epoxy Resins, Dow Epoxy Resin Lit.,
Bulletin No.: 170-141
b./ DOW Solid Epoxy Resins, ibid. Bulletin No.: 170-142
- [79] NAGY, M., Polimer Oldatok és Olvadékok Reológiája,
Tankönyvkiadó, Budapest 1968.
- [80] DÉKÁNY, I., SIPOS, S., SZÁNTÓ, F., CSONKA, L.,
Farbe u. Lack, 81 /1/ 22 /1975/
- [81] ST.CYR, M. C., SPE Trans., 1, 47 /1961/
- [82] BODOR, G., Előadás a MOKI Jubileumi Tudományos
Ülésén, Budapest, 1975 január 24.
- [83] SZÁNTÓ, F., Lakkipari Műgyanták Szerkezetvizsgálata,
Kutatási beszámoló jelentés, Szeged, 1970.

Köszönettel tartozom Dr Szántó Ferenc tanszékvezető egyetemi docens úrnak, aki értékes tanácsokat adott az eredmények feldolgozásához és Csonka Lajosnak, a PEVDI műszaki tanácsadójának a munka teljes tartama alatt nyújtott messzemenő támogatásáért, segítségéért.