



# **Biopohjaiset vaihtoehdot bisfenoli A:n epoksihartseille**

Marketta Juola  
Kandidaatintutkielma  
Kemian tutkinto-ohjelma  
Oulun yliopisto  
2022

## TIIVISTELMÄ

Epoksihartsit ovat kertamuoveja, jotka valmistetaan sekoittamalla epoksia ja kovettajaa, jotka muodostavat keskenään ristosiltoja sisältäviä polymeeriketjuja. Bisfenoli A (BPA) on yksi käytetyimmistä raaka-aineista epoksihartsien valmistuksessa, sillä sen hartseilla on erinomaiset ominaisuudet ja niitä on edullista tuottaa. BPA:n epoksihartseissa on kuitenkin ongelmansa, sillä BPA:n valmistukseen tarvitaan maaöljyä. Toinen BPA:n huonoista puolista on, että sen on todettu olevan hormonitoimintaa häiritsevä kemikaali. BPA pystyy sitoutumaan ihmisen estrogeenireseptoreille aiheuttaen mm. kehityshäiriöitä, hedelmättömyyttä ja syöpää. Tutkielmassa perehdytään kuinka BPA:n hartsit voidaan korvata bioperäisillä vaihtoehdoilla.

BPA:ta korvattaessa on vaikeaa löytää vaihtoehtoista raaka-ainetta, joka tuottaisi hartseja, joiden ominaisuudet olisivat yhtä erinomaiset kuin BPA:n hartsit. Hartsin valmistuksen kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia ovat epoksin viskositeetti ja hartsin kovettumislämpö. Käyttösovelluksien kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia ovat hartsin lasisiirtymälämpötila, varastomoduli ja teorettinen ristosiltojen tiheys. Lopuksi turvallisuussyistä tärkeitä ovat epoksin toksisuus sekä hartsin hajoamislämpötila ja sen hiiltymisaste.

Yksi lupaavimmista vaihtoehdoista BPA:lle on ligniinipohjainen vanilliini ja sen monet johdannaiset. Tutkielmassa esitellään myös polyfenoleja, isosorbidi- ja fufuraalijohdannaisia, joiden epokseja on tutkittu BPA:n korvaamiseksi. Esitellyt biohartsit ovat vasta kehityksen alkuvaiheissa ja niiden käyttöönottoa varten tarvitaan lisää tutkimuksia mahdollisista sovelluksista ja valmistusprosessien skaalaamisesta teolliselle tasolle.

## LYHENNELUETTELO

<b>Lyhenne</b>	<b>Selite</b>
BFDA	2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksyylihappo
BPA	Bisfenoli A
D400	Poly(propyleeniglykoli)bis(2-aminopropyyleetteri)
DA 10	Dekaanidiamiini
DDM	Diaminodifenyylimetaani
DETA	Dietyleenitriamiini
DGEBA	Bisfenoli A:n diglysidyyleetteri
DGEDBA	Butyyliamidin diglysidyyleetteri
DGEDEA	Difenolisen etyyliamidin diglysidyyleetteri
DGEDHA	Difenolisen heksamiinin diglysidyyleetteri
DGEI	Isosorbidin diglysidyyleetteri
DGHMDO	HMDO:n diglysidyyleetteri
DIFFA	Difuryyliamiini
DiGDEVA	Divanillyylialkoholin diglysidyyleetteri
DOPO	9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantreeni-10-oksidi
DPA	Difenolihappo
DVA	Divanillyylialkoholi
ECHA	Euroopan Kemikaalivirasto
FA	Furfuryylialkoholi
FDCA	2,5-furaanidikarboksyylihappo
HBE	Dihydratsonia sisältävä epoksimonomeeri
HBP	4,4'-(-hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene)) bis(2-methoxyphenol)
HMF	5-(hydroksimetyyli)furfuraali
IPDA	Isoforonidiamiini
ISODA	Isosorbidi-diamiini
LA	Levuliinihappo
MAA	Metakryylihappo
ME	Eugenolin metakrylaatti
SVHC	Erityistä huolta aiheuttava aine

SYR	Syngaresinoli
SYR-EPO	Syngaresinolin epoksimonomeeri
TetraGDEVA	Divanillyylialkoholin tetraglysidyleetteri
TriGDEVA	Divanillyylialkoholin triglysidyleetteri

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>6</b>
<b>2 HARTSIEN OMINAISUUDET</b> .....	<b>7</b>
2.1 Viskositeetti ja kovettumislämpö.....	7
2.2 Termomekaaniset ja dynaamiset ominaisuudet.....	8
2.3 Vitrimereit: viruminen ja topologinen jäätymispiste .....	9
2.4 Hajoaminen.....	9
2.5 Vaatimukset korvaaville materiaaleille .....	10
<b>3 VANILLIINIJOHDANNAISTEN EPOKSIHARTSIT</b> .....	<b>11</b>
3.1 Divanillyylialkoholin epoksihartsi.....	11
3.2 Vanilliini ja glyseriini pohjainen epoksihartsi .....	13
3.3 Dihydratsonipohjainen epoksihartsi .....	14
<b>4 POLYFENOLIEN EPOKSIHARTSIT</b> .....	<b>17</b>
4.1 Bisfenoli syringaresinolin epoksihartsi .....	17
4.2 Difenoli happopohjaiset epoksihartsit.....	19
<b>5 ISOSORBIDIN EPOKSIHARTSIT</b> .....	<b>23</b>
<b>6 FURFURAALIJOHDANNAISTEN EPOKSIHARTSIT</b> .....	<b>26</b>
<b>7 YHTEENVETO</b> .....	<b>29</b>

# 1 JOHDANTO

Epoksihartsit ovat hyvin monikäyttöisiä kertamuoveja. Suurin osa maailmalla tuotetuista epoksihartseista on bisfenoli A:n (BPA) hartseja. Tämä on huomattavaa, sillä pelkästään Euroopassa epoksihartseja tuotettiin 323 000 tonnia vuonna 2017.<sup>1</sup> BPA:n hartseilla on erinomaiset ominaisuudet ja niitä käytetään monissa erilaisissa sovelluksissa. Hartseilla on hyvä tartuntakyky, mikä mahdollistaa niiden käytön liimoina, maaleina ja komposiittimateriaaleina. Tämän lisäksi BPA:n hartsit ovat sähköneristäviä, kulutuksen kestäviä ja kemikaaliresistantteja. Nämä ominaisuudet mahdollistavat käytön eriste-, rakennus- ja pakkausmateriaalina.<sup>2</sup>

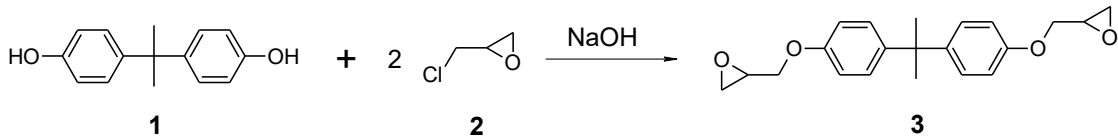
Viime aikoina on herännyt huoli BPA:n turvallisuudesta hartsiensa raaka-aineena. Vuonna 2017 Euroopan Kemikaalivirasto (ECHA) totesi sen olevan hormonitoimintaa häiritsevä kemikaali ja asetti sen tämän perusteella erityistä huolta aiheuttavien aineiden (SVHC) listalle.<sup>3</sup> BPA häiritsee kehon estrogeenin toimintaa, mikä voi johtaa mm. kehityshäiriöihin, hedelmättömyyteen ja syöpään. Yleisin tapa altistua BPA:lle on ruuansulatuksen kautta sen päädyttyä ruokaan elintarvikepakkausten, kuten metallitölkkien, pinnoitteista.<sup>4</sup> BPA on myös akuutisti myrkyllistä vesieläimille ja laboratorio-olosuhteissa on löydetty useampi mahdollinen reaktiotie, jonka kautta BPA:n hartsit voivat hajota ja vapauttaa BPA:ta maaperään ja luonnonvesiin.<sup>5</sup>

BPA:sta luopumiseen ohjaa myös globaali suuntaus kestävämpään kemian teollisuuteen. BPA:ta tuotetaan raakaöljystä pitkällisen prosessin kautta. BPA:n hartseja ei voida uusiokäyttää, sillä ne ovat kertamuoveja. Sen sijaan ne päätyvät joko kaatopaikalle tai poltettavaksi ja lopulta mikromuoveiksi luontoon tai hiilidioksidiksi ilmakehään. Näistä syistä tutkimuksissa on keskitytty turvallisuuden lisäksi löytämään biopohjaisia hartseja, jotka toimivat osana kiertotaloutta.

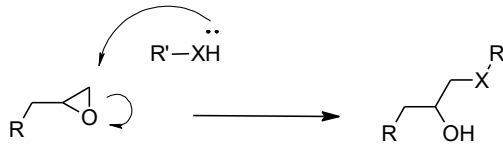
BPA:n korvaamiseksi on tehty laajaa tutkimusta eri biohartseihin, joita voidaan valmistaa monista eri molekyyleistä kuten vanilliinista, isosorbidista ja furaanista. Tässä tutkielmassa on keskitytty tarkastelemaan biohartseja, joita voidaan johtaa hyvin saatavilla olevista biomassoista, kuten ligniinistä tai tärkkelyksestä. Tämä mahdollistaa biohartsiensa integroimisen osaksi jo käytössä olevia teollisia prosesseja ja mahdollistaisi prosessien sivuvirtojen tehokkaamman hyödyntämisen.

## 2 HARTSIEN OMINAISUUDET

Epokshartsit valmistetaan sekoittamalla epoksia ja kovettajaa, jolloin muodostuu ristiketjuja sisältäviä polymeeriketjuja ja muovi kovettuu. BPA:sta (1) valmistetaan epoksia epiklorohydriniin (2) avulla, jolloin muodostuu bisfenoli A:n diglysidyleetteriä (DGEBA) (3) (Reaktio 1)<sup>6</sup>. Kovettajat ovat joko amiineja tai alkoholeja, ja kovettumisreaktio tapahtuu elektrofiilisen addition kautta (Reaktio 2).<sup>6</sup>



Reaktio 1 BPA: epoksointi.



Reaktio 2 Kovetusreaktion toimintaperiaate.

BPA:ta korvataessa on vaikeaa löytää vaihtoehtoista raaka-ainetta, joka tuottaisi hartseja, joiden ominaisuudet olisivat yhtä erinomaiset kuin BPA:n hartseilla. Hartsin valmistuksen kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia ovat epoksin viskositeetti, hartsin kovettumisnopeus ja -lämpö. Käyttösovelluksien kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia ovat hartsin lasisiirtymälämpötila, dynaaminen moduuli ja teoreettinen ristiketjujen tiheys. Lopuksi turvallisuussyistä tärkeitä ovat hartsin hajoamislämpötila ja sen hiihtymisaste. Näihin ominaisuuksiin vaikuttavat myös käytetty kovettaja ja mahdollinen laimennin, mutta niiden vaikutukset eivät ole tämän tutkielman kannalta keskiössä.

### 2.1 Viskositeetti ja kovettumislämpö

Epoksin viskositeetti on tärkeä ominaisuus lopullisen hartsin laadun kannalta, sillä liian korkea viskositeetti voi aiheuttaa vaikeuksia epoksin ja kovettajan sekoittamisessa. Tämän seurauksena lopullisesta hartseista tulee heterogeeninen, ja sen ominaisuudet voivat vaihdella. Korkea viskositeetti vaikeuttaa myös hartsin työstöä, esimerkiksi hartsin käyttö komposiittimateriaalien valmistuksessa voi olla mahdotonta, kun paksu hartsi ei tunkeudu tarpeeksi lujitekuitujen huokosiin ja sidos niiden ja hartsin välillä jää heikoksi.

Epoksin viskositeettia voidaan yrittää laskea lämmittämällä sitä ennen sekoitusta, mutta tämä voi johtaa kovettumisreaktion aikaiseen käynnistymiseen, mikä johtaa epätasaiseen kovettumiseen. Lämmittämisessä on myös riski lämpöryntäyksen syntymisestä: koska kovettuminen on eksoterminen reaktio, voi lämmön lisääminen tehdä reaktiosta hallitsemattoman, kun reaktion muodostama lämpö ruokkii ja kiihdyttää reaktiota entisestään. Tämä voi aiheuttaa ongelmia erityisesti paksuissa valuisissa, joissa huonosti lämpöä johtava epoksi vangitsee lämmön. Hallitsemattomassa reaktiossa voi vapautua myrkyllisiä kaasuja ja tulipaloriski kasvaa. Hartsin ominaisuudet myös heikkenevät epätasaisen kovettumisen seurauksena.<sup>7</sup>

Kovettumislämpö mittaa kovettumisen aikana vapautuvaa energiaa ja hyvin korkea kovettumislämpö voi aiheuttaa palovaaran ja johtaa yleensä myös nopeampaan kovetusreaktioon. Tällaisia hartseja voidaan käyttää joissain sovelluksissa, mutta niiden käyttö on hyvin rajoittunutta, eikä niillä voida esimerkiksi tehdä isoja valuja lämpöryntäyksen välttämiseksi.

## 2.2 Termomekaaniset ja dynaamiset ominaisuudet

Hartsin termomekaaniset ominaisuudet antavat hyvän kuvan sen suorituskyvystä. Lasisiirtymälämpötila  $T_g$ , on lämpötila-alue, jolla hartsin olomuoto muuttuu kovasta ja hauraasta pehmeäksi ja taipuisaksi. Lasisiirtymälämpötila on amorfisille aineille tyypillinen suure ja hartseilla se on yleensä korkea. Tämä mahdollistaa hartsien käytön kovassa olomuodossa laajalla lämpötila-alueella ja kertoo niiden yleisestä kestävytydestä. Lasisiirtymälämpötila on riippuvainen käytettyjen monomeerien jäykkyydestä ja polymeerin ristsiltojen määrästä. Jäykät monomeerit, jotka muodostavat paljon ristsiltoja, johtavat yleensä hartsiin, jolla on korkeampi lasisiirtymälämpötila. Valitettavasti samat ominaisuudet, jotka mahdollistavat korkean lasisiirtymälämpötilan johtavat myös hauraampaan rakenteeseen.<sup>8</sup>

Dynaaminen moduuli on viskoelastisuutta kuvaava suure, joka koostuu elastisuutta kuvaavasta varastomodulista  $E'$  ja viskositeettia kuvaavasta häviömodulista  $E''$  ja niiden suhdetta kuvaavasta käyrästä  $\tan \delta$ . Varastomodulista voidaan tulkita, kuinka joustava hartsin rakenne on. Häviömoduuli ilmaisee, kuinka hyvin jännityksestä aiheutunut energia vapautuu hartsin rakenteesta lämpönä. Kapea huippu  $\tan \delta$ -käyrässä, viittaa näytteen homogeeniseen rakenteeseen ja huipun kohdasta voidaan arvioida  $T_g$ :n arvo. Tässä



tutkimuksessa tarkastellaan enimmäkseen varastomodulia, joka antaa viitettä materiaalin kestävydestä, sillä joustava materiaali on harvoin hauras.<sup>9</sup>

Dynaamisia ominaisuuksia voidaan vaihtoehtoisesti tarkastella Youngin moduulin  $E$  kautta. Youngin moduuli  $E$  kuvaa jännityksen  $\sigma$  suhdetta venymään  $\varepsilon$  niiden ollessa lineaarisesti riippuvaisia toistaan. Tämä on esitetty kaavassa 1.<sup>10</sup>

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

Ristisiltojen tiheys  $v_c$  ja polymeerin elastisuus  $E'$  ovat kumielastisuusteorian perusteella riippuvaisia toisistaan kaavan 2. mukaisella tavalla hartsin ollessa kumimaisessa olomuodossa eli lasisiirtymälämpötilaa korkeammassa lämpötilassa. Kaavassa  $R$  on kaasuvakio ja  $T$  lämpötila.<sup>11</sup> Ristisiltojen tiheys voi auttaa arvioimaan johtuvatko tietyt ominaisuudet hartsin ristisiltojen määrästä vai sen monomeerien jäykkyydestä.

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (2)$$

Materiaalin käyttöominaisuuksia voidaan arvioida myös mittaamalla sen vetolujuus, iskunsietokyky tai venymiskyky.

### 2.3 Vitrimeerit: viruminen ja topologinen jäätymispiste

Vitrimeerit ovat polymeerejä, joiden muotoa voidaan muovata korkeissa lämpötiloissa, sillä niiden ristisillat muodostuvat reversiibleiden reaktioiden kautta. DGEBA-hartsit eivät ole vitriimeerejä, mutta jotkut tässä tutkimuksessa esitetyt biohartsit ovat. Vitriimeereillä esiintyy usein virumista, jossa rakenteessa tapahtuu hidas, mutta pysyvä muutos pieninkin kuormituksen alla. Viruminen voi pahimmillaan tehdä kappaleesta käyttökelvottoman ja joissain sovelluksissa aiheuttaa vaaratilanteen, jos virumista tapahtuu esimerkiksi painoa kantavissa rakenteissa. Viruminen on monen tekijän summa ja riippuu hartsin rakenteesta, käyttölämpötilasta, kappaleeseen kohdistuvasta voimasta ja siitä kuinka kauan kappale on voiman alla. Topologinen jäätymispiste  $T_v$  on lämpötila, jonka alapuolella virumista ei esiinny ja sen tulee olla korkeampi kuin vitriimeerin käyttölämpötila.<sup>12</sup>

### 2.4 Hajoaminen

Paloturvallisuuden kannalta on oleellista tutkia, missä lämpötilassa hartsi alkaa hajoamaan. Yleensä lämpöstabiliutta mitataan hajoamislämpötilan avulla selvittämällä, missä lämpötiloissa näyte on menettänyt 5 % ja 30 % massastaan. Tämän lisäksi

paloturvallisuuden kannalta on tärkeää, hiiltykö hartsi. Hiiltyessään hartsi muodostaa hiilikerroksen kappaleen pinnalle, mikä suojaa alempia kerroksia palamiselta. Hiiltyminen mitataan hiiltymisasteena, joka kertoo kuinka monta m-% hartsista on jäljellä, kun se on poltettu hyvin korkeassa lämpötilassa.<sup>13</sup>

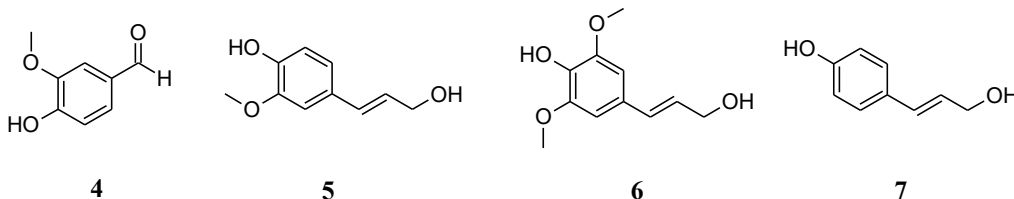
Kestävät BPA-hartsit eivät hajoa kemiallisesti, mutta osa biohartseista on suunniteltu niin, että ne voidaan hajottaa kemiallisesti. Tämä mahdollistaa parhaassa tapauksessa materiaalien kierrättämisen. Kemiallinen hajoaminen voi kuitenkin heikentää hartsin kestävyyttä ja lyhentää sen käyttöikää. Se voi myös rajoittaa hartsin käyttösovelluksia, sillä hartsi voi altistua käytössä esim. happamille olosuhteille.

## **2.5 Vaatimukset korvaaville materiaaleille**

Hyvien käyttöominaisuuksien ja turvallisuuden lisäksi korvaavia materiaaleja etsiessä tulee myös tarkastella sekä tuotantoprosessia että valmiin hartsin ympäristö- ja terveysvaikutuksia. Parhaassa tapauksessa hartsi valmistettaisiin bioperäisistä yhdisteistä, joiden tuotanto ja jatkokäsittely eivät vaadi myrkyllisiä aineita, eivätkä kuluta suuria määriä energiaa. Lisäksi on tärkeää, ettei raaka-aineen tuotanto vie viljelytilaa ruokakasveilta tai kannusta metsien muuttamiseen pelloiksi.<sup>14</sup> Valmis hartsi olisi hyvä pystyä polttamaan tai jopa hajottamaan mahdollisimman harmittomiksi yhdisteiksi<sup>12</sup>, eikä sen valmistuksesta tai käytöstä tulisi koitua uhkaa terveydelle.

### 3 VANILLIINIJOHDANNAISTEN EPOKSIHARTSIT

Vanilliini (4) on yksi ligniinihajotuksesta saatavista molekyyleistä. Ligniini on kasveissa esiintyvä makromolekyyli, jonka tehtävänä on tukea kasvin soluseinien rakennetta. Se koostuu kolmesta monomeeristä: koniferylialkoholista (5), sinapylialkoholista (6) ja p-kumaryylialkoholista (7). Ligniiniä tuotetaan nykyisin 50–70 tonnia vuodessa pelkästään paperiteollisuuden sivutuotteena ja määrän uskotaan kasvavan biopolttoaineiden valmistuksen lisääntyessä.<sup>15</sup>



Paperinvalmistusprosessissa ligniini erotetaan hemiselluloosasta, jossa sen osuus on keskimäärin 18–25 % riippuen puulajista.<sup>15</sup> Erottelun jälkeen ligniini poltetaan ja saatu energia käytetään hyödyksi paperinvalmistusprosessissa. Vaikka tällä tavoin prosessia on saatu tehostettua, olisi kannattavampaa, jos ligniini voitaisiin jalostaa raaka-aineeksi kemian teollisuuteen. Ongelmana tälle on ollut ligniinin heterogeeninen ja monimutkainen rakenne ja sen sisältämät epäpuhtaudet.

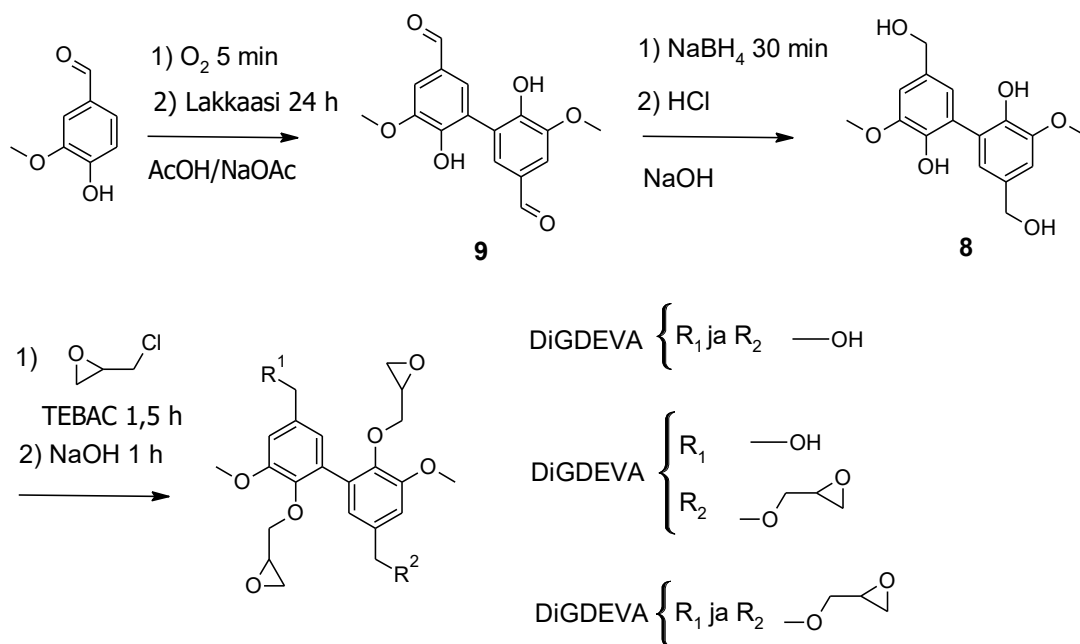
Tällä hetkellä vanilliinia tuotetaan yleensä fossiilisista raaka-aineista ligniinin sijaan.<sup>16</sup> Vanilliini sisältää vain yhden hydroksyyliiryhmän, joten hartsin valmistusta varten vanilliinimolekyyli liitetään toiseen molekyyliin. Liitoskohta on tärkeä tekijä lopullisen hartsin ominaisuuksien kannalta, sillä se määrää suurelta osin kuinka taipuisa epoksin runko on.

Kaikkia vanilliinipohjaisia hartseja yhdistää metoksiyryhmä, joka tekee rungosta ahtaamman. Tämä heikentää polymeerien pakkautumista BPA-hartseihin verrattuna. Lämmitettäessä metoksiyryhmä irtoaa ensimmäisenä, mikä laskee vanilliinihartsiensa lämpöstabiiliutta, mutta lisää hartsiensa hiltymistä.

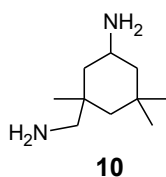
#### 3.1 Divanillyylialkoholin epoksihartsi

Eräs vanilliini johdannaisista on divanillyylialkoholi (DVA) (8), jota voidaan valmistaa pelkistämällä divanilliinia (9). Savonet tutkimusryhmineen valmisti divanilliinia entsyymaattisesti, mikä vähensi kemiallisten katalyyttien tarvetta prosessissa. Divanilliini pelkistettiin natriumhydroksidilla ja lopullinen saanto oli 90 %. Tämän jälkeen DVA epoksoitiin ja saatiin kolmea eri glysidyleetteriä: diglysidyleetteriä (DiGDEVA),

triglysidyleetteriä (TriGDEVA) ja tetraglysidyleetteriä (TetraGDEVA) (Reaktio 3). Kovettajana käytettiin isoforonidiamiinia (IPDA) (**10**) ja hartsien ominaisuuksia verrattiin DGEBA:n hartsiin.<sup>17</sup>



Reaktio 3. DVA:n valmistus ja epoksointi.



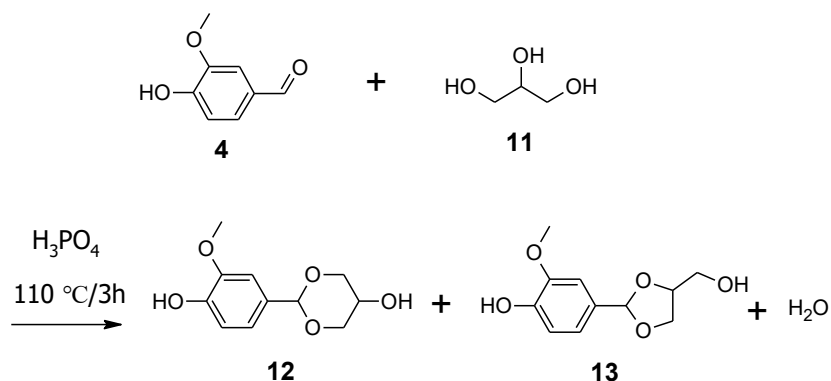
Hartsien tärkeimmät ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. TetraGDEVA:n viskositeetti oli lähimpänä DGEBA:n viskositeettia, kun taas DiGDEVA:n viskositeetti oli omassa luokassaan. DiGDEVA:n suuri viskositeetti aiheutti ongelmia homogeenisen hartsin valmistamista, mikä tekee siitä huonon vaihtoehdon DGEBA:lle. Muutoin etenkin Tri- ja TetraGDEVA/IPDA:n termomekaaniset ominaisuudet olivat erinomaisia ja huomattavan paljon parempia kuin DGEBA/IPDA-hartsilla. Erinomaiset termomekaaniset ominaisuudet vaikuttavat olevan sidoksissa hartsin ristsiltojen tiheyteen, joka on TetraGDEVA/IPDA:lla suurin. Ainut osa-alue, jolla GDEVA-hartsit ovat selvästi heikompia on hajoamislämpötila. Tämä johtuu luultavimmin metoksi-ryhmästä, joka irtoaa helposti polymeerin rangasta. Toisaalta GDEVA-hartsit osoittivat taipumusta hiiltä, mikä on todennäköisesti myös seurausta metoksi-ryhmästä.<sup>17</sup>

Taulukko 1. IPDA:lla kovettujen epoksihartsiain ominaisuuksia. a (40 °C)<sup>17</sup>

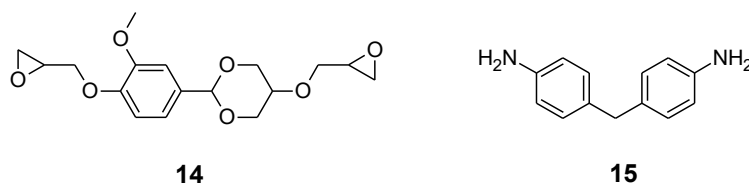
Hartsi	Epoksin viskositeetti (Pa s) <sup>a</sup>	E' (GPa)	Tg (°C)	$\nu$ (10 <sup>3</sup> mol/m)	Td5%	Td30%
DGEBA	1	1,7	152	9,2	336	364
DiGEDVA	1300	1,9	138	9,5	273	337
TriGEDVA	60	2,4	163	25	292	335
TetraGEDVA	2	2,1	198	49	275	316

### 3.2 Vanilliini ja glyseriini pohjainen epoksihartsi

Wang tutkimusryhmineen valmisti vanilliinista (4) ja glyseriinistä (11) HMDO-molekyylä (12). Reaktiossa muodostui HMDO-molekyylin lisäksi myös HMDP-molekyylä (13), mutta reaktio on selektiivinen HMDO-molekyylille. HMDO-molekyylin saavutettua kylläisyysasteen luoksessa se alkaa kiteytyä ja muodostunut HMDP muuttuu HMDO:ksi. HMDO-molekyylistä valmistettiin HMDO:n diglysidyleetteriä (DGHMDO) (14) ja kovettajana käytettiin diaminodifenyyylimetaania (DDM) (15).<sup>18</sup>



Reaktio 4. HMDO:n (12) valmsitus.



HMDO-molekyylillä ja sen hartseilla on monia hyviä ominaisuuksia: se on huomattavasti vähemmän myrkyllinen molekyylä BPA:han verrattuna ja hajoaa tutkimuksen mukaan ruoansulatauskanavaa muistuttavissa olosuhteissa vaarattomaksi vanilliiniksi ja glyseriiniksi.<sup>18</sup>

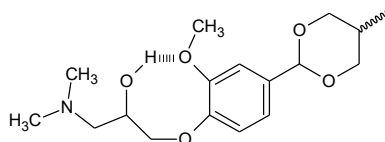
Tutkittujen hartsiain tärkeimmät ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. Ristisilta-aste ( $M_c$ ) on arvioitu laskemalla keskimääräinen molekyylimassa ristisiltapisteiden välillä  $M_c$ . DGHMDO/DDM-hartsiilla on matalampi  $M_c$  kuin DGEBA/DDM-hartsiilla, tämä

tarkoittaa, että sillä on korkeampi ristsilta-aste. DGHMDO/DDM-hartsilla on myös korkea lasisiirtymislämpötila ja Youngin moduuli.<sup>18</sup>

Taulukko 2. DDM:llä kovettettujen hartsien ominaisuudet.<sup>18</sup>

Hartsi	$M_c$ (g/mol)	$T_g$ (°C)	Youngin moduuli (MPa)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d30\%}$ (°C)	$R_{600}$ (%)
DGEBA/DDM	944	169	1893	356	390	2,1
DGHMDO/DDM	874	164	2165	330	387	36,2

Osaltaan hyvät ominaisuudet johtuvat korkeasta ristsilta-asteesta. Tämän lisäksi niihin vaikuttaa myös kyky käyttää ympäristöstä tulevaa energiaa vetysidoksen muodostaman rengasrakenteen purkautumiseen (kuva 1). Tämä kuluttaa energiaa, joka voisi rikkoa kovalenttisia sidoksia. Hyvien mekaanisten ominaisuuksien lisäksi DGHMDO/DDM-hartsin lämpöhajoaminen tapahtuu lähes samoissa lämpötiloissa kuin DGEBA/DDM-hartsin, mutta sen hiiltymisen on voimakkaampaa.<sup>18</sup>



Kuva 1. Vetysidoksen kautta muodostuva oktorengasrakenne.

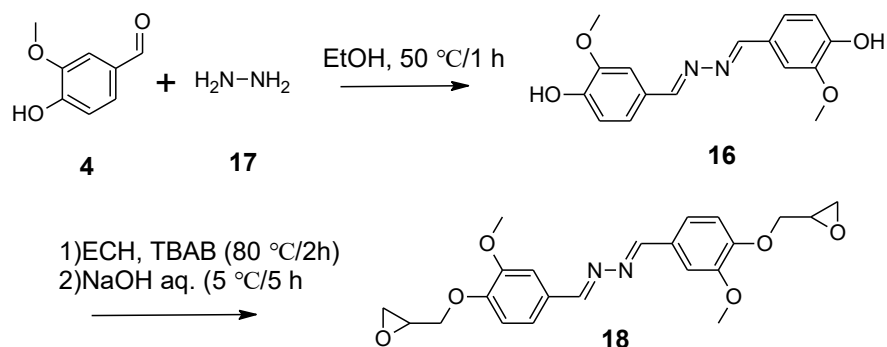
DGHMDO/DDM-hartsin hajoamista happamissa olosuhteissa testattiin eri happoliuksissa ja tuloksia verrattiin DGEBA/DDM-hartsin tuloksiin. Parhaiten DGHMDO/DDM-hartsi hajosi happamassa asetoniliuksessa. Hartsi ei hajonnut juuri ollenkaan vesiliuksessa tai heikommassa etikkaliuksessa, eikä hajoamista tapahtunut neutraaleissa tai emäksisissä olosuhteissa. Hajoaminen tapahtuu liuottimen ja hartsin kosketuspinnalla, joten se oli voimakkainta, kun käytettiin orgaanista liuotinta. Hajoamiskyky ei siis aiheuttaisi ongelmia DGHMDO/DDM-hartsin kestävyden suhteen käytössä ja hajoamista voitaisiin säädellä tarkasti.<sup>18</sup>

Kaiken kaikkiaan DGHMDO/DDM:n ominaisuudet vaikuttavat olevan erittäin lupaavat, mutta viehättävän vaihtoehdon siitä tekevät käytetyt lähtöaineet ja mahdollisuus hajottaa hartsi takaisin lähtöaineiksi käytön jälkeen.

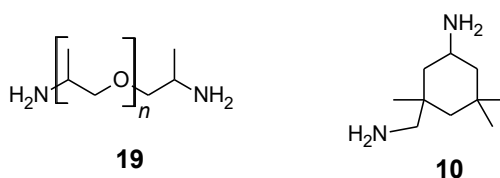
### 3.3 Dihydratsonipohjainen epoksihartsi

Xu tutkimusryhmineen tutki vanilliinista valmistetun dihydratsonin epoksihartsia. Tutkimuksessa käytetty dihydratsoni (4,4'-(-hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene))

bis(2-methoxyphenol)) (HBP) (16) valmistettiin vanilliin (4) ja hydratsiin (17) kondensaatioreaktiolla (Reaktio 5). Valmistettu HBP epoksoitiin dihydratsonin sisältäväksi epoksimonomeeriksi (HBE) (18) ja kovettajana käytettiin poly(propyleeniglykoli)bis(2-aminopropyyleetteriä) (D400) (19) ja IPDA:ta (10). HBE-hartsien ominaisuuksia verrattiin DGEBA/D400-hartsin vastaaviin ominaisuuksiin.<sup>12</sup>



Reaktio 5. HBE:n valmistus.



Hartsien ominaisuudet on kerätty taulukkoon 3. HBE/D400-hartsin termomekaaniset ominaisuudet ovat kaikin puolin paremmat kuin DGEBA/D400-hartsin ominaisuudet, vaikka HBE/D400-hartsilla on matalampi ristsiltojen tiheys. Tämä johtuu todennäköisesti HBE/D400-hartsin konjugoituneesta rakenteesta, joka tekee sidoksista erityisen vahvoja. Toisaalta konjugoituneet sidokset sallivat rakenteen joustaa jännityksen alla, mikä vähentää haurautta ja parantaa varastomodulia. Vaikka HBE/D400-hartsin ominaisuudet ovat paremmat, kuin DGEBA/D400-hartseilla, eivät ne matalan lasisiirtymälämpötilan takia sovellu moninkaan käyttötarkoituksiin. HBE/IPDA-hartsilla lasisiirtymälämpötila on yli 100 °C ja sillä on muutoinkin paremmat ominaisuudet kuin D400:lla kovetettuna, mikä korreloi korkeamman ristsidostiheyden kanssa. HBE-hartsit voidaan hajottaa kemiallisesti happamissa olosuhteissa ja parhaiten HBE/D400 hajosi 0,1 M HCl/asetoni-liuoksessa.<sup>12</sup>

Taulukko 3. Hartsien ominaisuudet.<sup>12</sup>

Hartsi	$v_c$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_g$ (°C)	$E'$ (MPa)	Youngin moduuli (MPa)
DGEBA/D400	1068	53	8,77	1186
HBE/D400	1051	76	9,47	1637
HBE/IPDA	1239	146	13,02	1912

HBE:n hartsit kuuluvat vitrimeereihin, joten tutkimuksessa selvitettiin käyttöominaisuuksien lisäksi, säilyttääkö hartsi ominaisuutensa uudelleenmuotoilun jälkeen. Tätä varten hartsi pilkottiin ja muotoiltiin painepuristimella kuumassa lämpötilassa. Muotoilu onnistui hyvin ja kolmen uudelleen muotoilun jälkeen HBE/IPDA-hartsin kappale säilytti 92,6 % vetolujuudestaan. Tarkemmat tulokset uudelleenmuotoilun HBE/IPDA:n ominaisuuksille on esitetty taulukossa 4. Tutkimuksessa on verrattu IPDA:lla ja D400:lla kovetettuja HBE-hartseja. IPDA:lla kovetetulla hartsilla uudelleenmuotoilu oli nopeampaa, vaikka hartsi muodostaa enemmän ristsiltoja. Tämä johtuu IPDA:n pienemmästä koosta, joka parantaa rakenteen liikkuvuutta. Molemmille HBE hartseille määritettiin Topologinen jäätymispiste  $T_v$ . Molempien hartsiainesten  $T_v$  ylitti 100°C joten niiden ei tulisi virua normaalikäytössä. <sup>12</sup>

*Taulukko 4. Uudelleenmuotoillun HBE/IPDA-hartsin veto-ominaisuudet.*

Näyte	Youngin moduuli (MPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
alkuperäinen kappale	1991	95	8,7
1. uudelleenmuotoilu	1965	90	9,3
2. uudelleenmuotoilu	2044	89	8,8
3. uudelleenmuotoilu	2093	88	8,0

HBE vaikuttaa ominaisuuksiensa puolesta hyvältä vaihtoehdolta DGEBA:lle, mutta lisätutkimuksia voitaisiin tehdä sen paloturvallisuuteen ja lämpöhajoamiseen. Lisäksi olisi hyvä verrata HBE/IPDA-hartsin ominaisuuksia suoraan DGEBA/IPDA-hartsin ominaisuuksiin, jotta erot hartsiainesten ominaisuuksissa voidaan yhdistää paremmin epoksimonomeerien rakenne-eroihin.



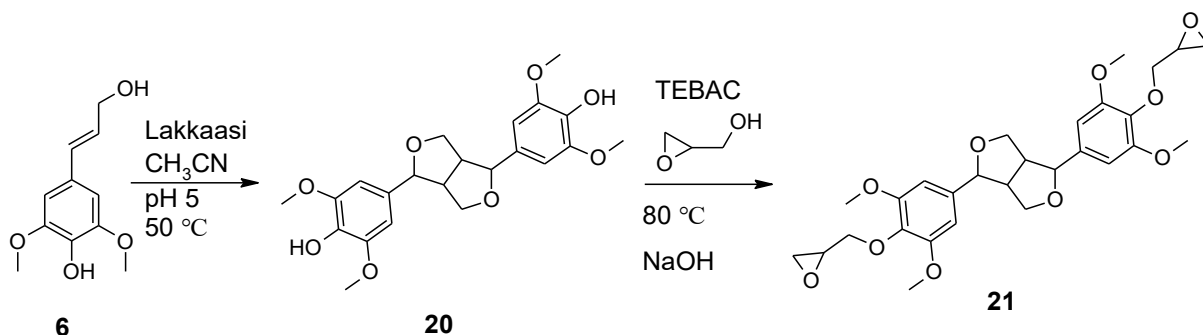
## 4 POLYFENOLIEN EPOKSIHARTSIT

Polyfenolit ovat molekyyliä, jotka koostuvat useammasta aromaattisen alkoholin ryhmästä, eli fenoleista. Kuten on aiemmin mainittu, fenolia valmistetaan enimmäkseen raakaöljystä, jonka jälkeen siitä voidaan valmistaa polyfenoleita, kuten BPA:ta. Tämän lisäksi polyfenoleita esiintyy luonnollisesti kasveissa, jolloin ne luokitellaan flavonoideihin ja ei-flavonoideihin. Polyfenoleita voidaan valmistaa myös biomassasta ja lupaavin polyfenolien lähde hartsin tuotannon kannalta on sellutuotannon sivuvirrat. BPA:n kuuluminen polyfenoleihin voi aiheuttaa huolta muiden polyfenoleiden myrkyllisyydestä, mutta rakenne-erot polyfenolien välillä ovat niin suuret, etteivät ne käytäydy samalla lailla kehossa. Tämä tarkoittaa, että myös hartsien ominaisuuksissa voi olla eronsa riippuen polyfenolin rungosta.

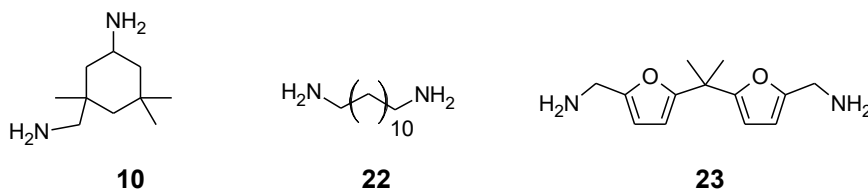
### 4.1 Bisfenoli syringaresinolin epoksihartsi

Syringaresinoli (SYR) (**20**) on luonnostaan syreneissä ja magnolioissa esiintyvä bisfenoli, jota voidaan valmistaa myös bioperäisestä syringaldehydistä<sup>14</sup>. Syringaldehydiä voidaan valmistaa hapettamalla ligniiniä tai paperintuotannon sivuvirrasta saatavaa mustalipeää.<sup>19</sup>

Tutkimuksessa syringaldehydistä valmistettiin ensin sinapyylialkoholia (**6**). Sinapyylialkoholista valmistettiin syringaresinolia, jonka jälkeen se glysidyloititiin glyseroliperäisellä epiklorohydriinillä (Reaktio 6). Sinapyylialkoholin syringaresinoliksi hapettamiseen käytettiin katalyyttinä lakkaasi-entsyymiä ja syringaresinolin epoksimonomeerin (SYR-EPO) (**21**) saanto syringaldehydistä oli 88 %. Kovettajina käytettiin IPDA:ta (**10**), dekaanidiamiinia (DA 10) (**22**) ja difurylamiinia (DIFFA) (**23**). Tuloksia verrattiin DGEBA/IPDA-hartsin vastaaviin tuloksiin.<sup>14</sup>



Reaktio 6. SYR-EPO:n valmistus.



Hartsien ominaisuudet on esitetty taulukossa 5. SYR-EPO/IPDA-hartsilla vaikuttaa olevan lähes yhtä hyvä lasisiirtymälämpötila ja varastomoduuli DGEBA/IPDA-hartsiin verrattuna. Kun taas SYR-EPO/DA 10- ja SYR-EPO/DIFFA-hartsilla on matalampi lasisiirtymälämpötila ja korkeampi varastomoduuli matalissa lämpötiloissa. SYR-EPO-hartseilla on selkeästi pienempi ristosiltojen tiheys kuin DGEBA-hartsilla. Toisin sanoen ristosiltojen tiheys ei selitä SYR-EPO-hartsien hyviä ominaisuuksia. Vaikuttaa ennemmin siltä, että SYR-EPO-hartsien ominaisuuksia parantaa niiden jäykkä runko. Kuten monilla muilla biohartseilla, SYR-EPO:lla on matalampi hajoamislämpötila, mutta paremmat hiiltymisominaisuudet. Nämä ominaisuudet SYR-EPO-molekyylien tapauksessa todennäköisesti sen metoksi-ryhmistä, jotka hajoavat helposti.<sup>14</sup>

*Taulukko 5. DGEBA- ja SYR-EPO-hartsien ominaisuudet.*

Hartsi	$T_g$ (°C)	$E'(50\text{ °C})$ (MPa)	$E'(200\text{ °C})$ (MPa)	$v_e$ (mol/g)	$T_{d5}$ (°C)	$R_{700}$ (%)
DGEBA/IPDA	150	783	16	23,5	319	7,4
SYR-EPO/IPDA	126	758	12	16,2	298	24,0
SYR-EPO/DA 10	73	880	14	16,2	303	23,1
SYR-EPO/DIFFA	102	1112	10	15,4	288	29,4

Jotta voitiin todeta, että SYR-EPO on DGEBA:ta turvallisempi epoksi, sen vaikutusta hormonitoimintaan tutkittiin. BPA:lla huomattiin selvä vaikutus estrogeeni reseptorien aktiivisuuteen, kun taas syringaresinolilla tällaista vaikutusta ei havaittu. Tämä johtuu hyvin todennäköisesti fenoliryhmien etäisyydestä: syringaresinolin fenoliryhmät ovat kauempana toisistaan kuin estrogeenillä, eikä se näin ollen voi sitoutua estrogeenireseptorille. Kummankaan yhdisteen epoksijohdannaisilla ei havaittu endokriiniaktiivisuutta, sillä niillä ei ole enää käytettävissä vapaita fenoli-ryhmiä. SYR-EPO/IPDA-hartsin kemiallista hajoamista tutkittiin sekä happamissa että emäksisissä olosuhteissa, eikä hajoamista havaittu. Toisaalta tutkimuksessa ei selvitetty eri luottimien vaikutusta hajoamiseen.<sup>14</sup>

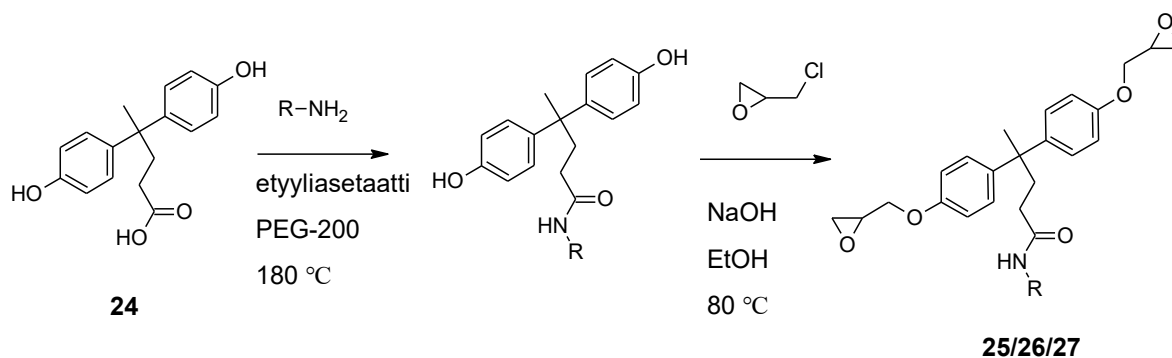
SYR-EPO-hartseilla vaikuttaisi olevan hyvät käyttöominaisuudet, jotka pärjäävät DGEBA:lle vertailussa. Tutkimus syringaresinolin käytöstä hartseissa on vielä

alkuvaiheissa, mutta mahdollisuus entsyymikatalysointiin valmistuksessa ja reaktion korkea saanto tekevät siitä erityisen lupaavan kohteen jatkotutkimukselle.

## 4.2 Difenolihiappopohjaiset epoksihartsit

Difenolihapo (DPA) (**24**) on polyfenoliyhdiste, jota voidaan tuottaa levuliinihaposta (LA) yksinkertaista reaktiotietä pitkin. LA:ta voidaan puolestaan tuottaa eri reittejä pitkin sekä selluloosasta että hemiselluloosasta.<sup>20</sup> Hemiselluloosa on näistä parempi lähtöaine, sillä se on paperiteollisuuden sivutuote. DPA:sta on jo valmistettu useita erilaisia biomuoveja, mutta epoksihartsin valmistusta ovat hankaloittaneet karboksyylihapo-ryhmän taipumus johtaa epätoivottuihin sivureaktioihin.<sup>21</sup> Tämä voidaan välttää esimerkiksi esteröimällä, mutta esteröinti vaatii vahvan hapon ja pitkän reaktioajan.

Qian tutkimusryhmineen tutki esteröinnin sijaan amidointia, jolla vaikuttaa olevan monia hyötyjä, jotka tekisivät siitä esteröintiä paremman vaihtoehdon. Tutkitut DPA:n johdannaiset valmistettiin amidoimalla DPA:ta kolmella eri amiinilla. Epoksoinnin jälkeen saatiin kolme yhdistettä: difenolisen etyyliamidin diglysidyyleetteri (DGEDEA) (**25**), difenolisen butyyliamidin diglysidyyleetteri (DGEDBA) (**26**) ja difenolisen heksamiinin diglysidyyleetteri (DGEDHA) (**27**). Näitä verrattiin DGEBA:han ja kovettajana käytettiin sukkinianhydridiä (SA) (**28**).<sup>21</sup>



Reaktio 7. DGEDEA, DGEDBA ja DGEDHA:n valmistus, lopputuote riippuu R:n rakenteesta.



Tutkimuksessa mitattujen ominaisuuksien arvot on esitetty taulukossa 6. DPA-pohjaisilla hartseilla oli paremmat lasisiirtymälämmöt ja suurempi määrä teoreettisia

ristisiltoja. Tämä vaikuttaisi olevan seurausta amidiryhmistä, jotka lisäävät vetysidosten määrää hartsissa. DGEDBA/SA- ja DGESHA/SA-hartseilla oli pienempi varastomoduli, kuin DGEBA/SA-hartsilla, kun taas DGEDEA/SA-hartsilla varastomoduli oli suurempi. Lämpöhajoaminen oli hartseilla suurin piirtein samaa luokaa, tosin DGEBA/SA-hartsi hajosi korkeammassa lämpötilassa. DPA-pohjaiset hartsit hiiltivät huomattavasti DGEBA/SA-hartsia paremmin tehden niistä paloturvallisempia. Hartseilta mitattiin niiden vetolujuus, murtovenymä ja sitkeys. Kaikilla em. osa-alueilla DPA pohjaiset hartsit suoriutuivat DGEBA/SA-hartsia paremmin.<sup>21</sup>

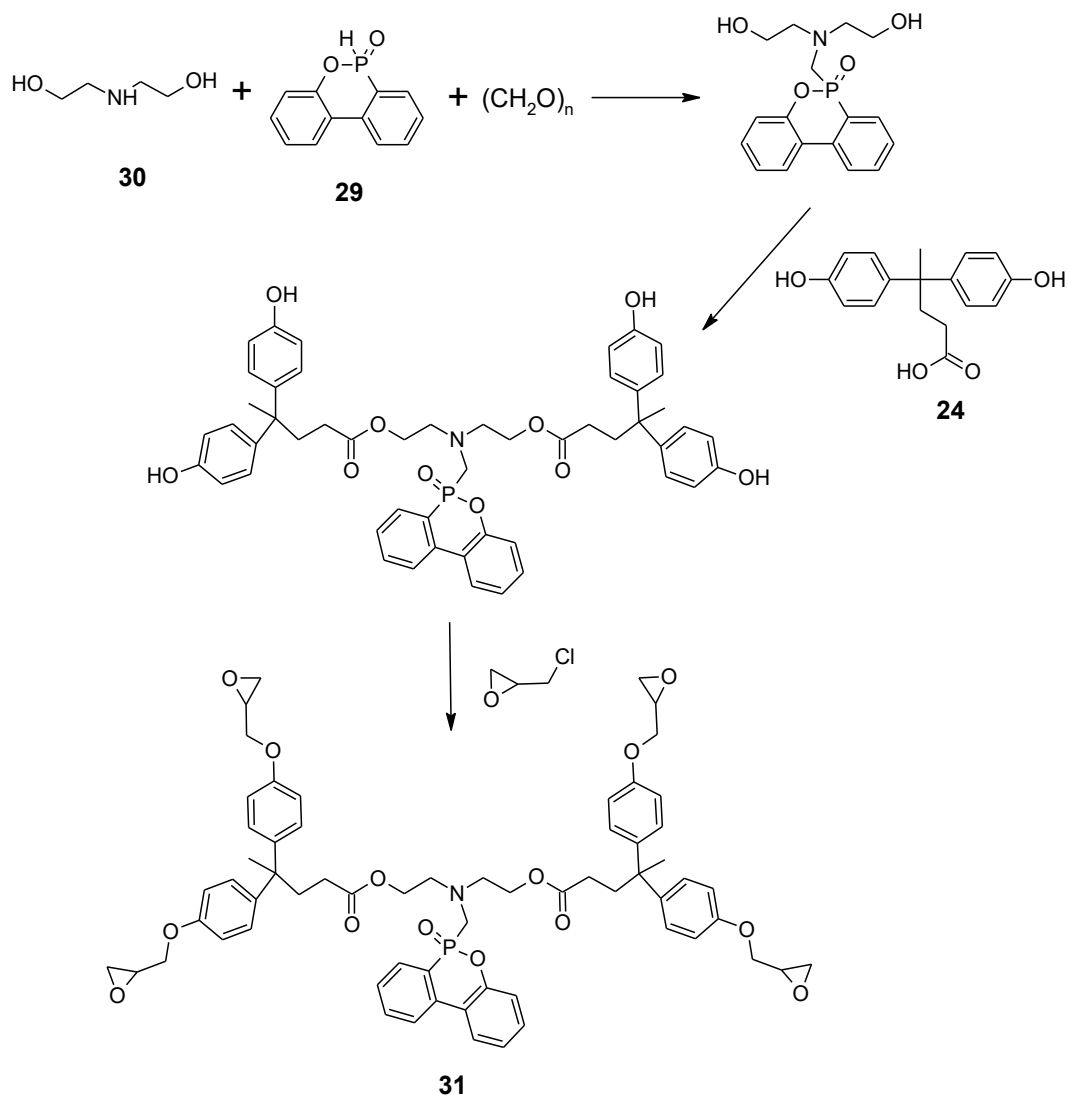
Taulukko 6. DPA:n hartsien ominaisuudet verrattuna DGEBA/SA-hartsin ominaisuuksiin.<sup>21</sup>

Hartsi	$T_g$ (°C)	$E'(30\text{ °C})$ (MPa)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_{d10}$ (°C)	R/CY (%)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)
DGEBA/SA	85	2522	1030	384	13	51,2 ± 1,7	4,9 ± 0,3	140
DGEDEA/SA	114	2773	1390	352	20	60,2 ± 4,1	5,5 ± 0,2	185
DGEDBA/SA	91	2268	1280	353	18	55,6 ± 5,0	6,8 ± 0,6	238
DGEDHA/SA	88	2221	1230	349	17	56,8 ± 13,9	7,1 ± 0,4	264

Jotta voitiin todeta, että DPA-yhdisteet eivät ole BPA:n tavoin myrkyllisiä, tehtiin niille sytotoksisuus-testi. Testin tuloksien perusteella mitkään tutkituista DPA-yhdisteistä eivät ole myrkyllisiä. Qian tutkimusryhmineen testasi myös hartsien käyttöä komposiittimateriaalina valmistamalla komposiitin puuvillakankaasta ja DPA hartseista. Lopputulokset olivat lupaavia, joten hartseja voitaisiin soveltaa sekä puhtaana epoksihartsina että komposiittisovelluksissa.<sup>21</sup>

Hyvien käyttöominaisuuksien lisäksi DPA vaikutti antavan epoksille myös autokatalyyttisiä ominaisuuksia ja poiketen aiemmista tutkimuksista ei hartsin kovettamiseen tarvittu katalyyttiä. Tutkijat olettivat autokatalyyysin johtuvan amidiryhmästä ja testasivat olettamusta liittämällä DGEBA:han amidiryhmän ja vertaamalla sen kovettumisnopeutta amidittomaan DGEBA:han. Amidiryhmällinen DGEBA kovettui nopeammin ja mitattaessa sen aktivoitumisenergia oli pienempi kuin tavallisella DGEBA:lla, joten voitiin todeta DPA:n hartsien autokatalyyysin johtuvan amidiryhmästä.<sup>21</sup>

Chi tutkimusryhmineen keskittyivät tarkastelemaan, mahdollisuutta valmistaa erittäin paloturvallinen hartsi mahdollisimman suoraan DPA:sta. Tämän saavuttamiseksi 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantreeni-10-oksidista (DOPO) (29), dietanoliamiinista (30) ja DPA:sta (24) valmistettiin kolmivaiheisen reaktion kautta TEBA-epoksia (31). Reaktio on esitetty reaktioyhtälössä 8. Kovettajana käytettiin DDM:ää (15).<sup>13</sup>



*Reaktio 8. TEBA:n valmistus.*

Tutkimuksessa mitattujen ominaisuuksien arvot on esitetty taulukossa 7. Huomattavinta on kuinka paljon korkeampi TEBA/DDM-hartsin varastomoduuli on DGEBA/DDM-hartsiin verrattuna. TEBA/DDM-hartsin rakeenteelle antaa jäykkyyttä DPA:n ja DOPO:n sisältämät rengasrakenteet. TEBA/DDM-hartsin lasisiirtymälämpötila ei ole yhtä korkea kuin vertaishartsin, mutta se ei kuitenkaan ole niin matala, että se rajoittaisi mahdollisia sovelluskohteita. TEBA/DDM-hartsilla on myös matalampi ristisiltojen tiheys, mikä on sidoksissa sen matalampaan lasisiirtymälämpötilaan. Ristisiltojen tiheyteen vaikuttaa TEBA-molekyylin suuri ja jäykkä rakenne, joka hankaloittaa molekyylien pakkaantumista.<sup>13</sup>

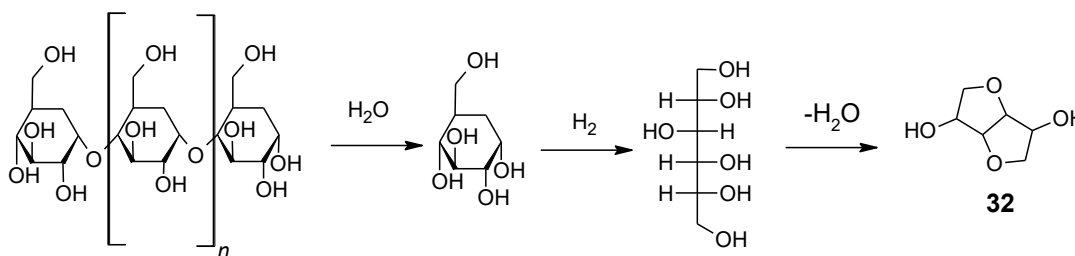
Taulukko 7. DGEBA/DDM- ja TEBA/DDM-hartsin ominaisuudet.<sup>13</sup>

Hartsi	$T_g$ (°C)	$E'(30\text{ °C})$ (MPa)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_{d5}$ (°C)		$T_{max}$ (°C)		$R_{700}$ (%)	
				N <sub>2</sub>	air	N <sub>2</sub>	air	N <sub>2</sub>	air
DGEBA/DDM	165	2199	2869	369	368	388	380	17,9	20,8
TEBA/DDM	136	4193	1795	271	267	296	292	29,9	32,1

TEBA/DDM-hartsi hajoaa matalammissa lämpötiloissa, mutta sen hiiltyminen on voimakkaampaa. Tämä johtuu O=P–O sidoksesta, joka hajoaa herkemmin kuin C–C-sidos ja johtavat paksun hiilloskerroksen muodostumiseen. DGEBA/DDM-hartsi leimahti syttyessä, eikä palo sammunut ennen kuin kappale oli palanut loppuun. TEBA/DDM-hartsi puolestaan sammui muutaman sekunnin jälkeen sytytyksestä. Koska myrkylliset kaasut ovat yksiä suurimmista vaaroista palotilanteessa, hartsien savun muodostumista mitattiin ja voitiin todeta, että TEBA/DDM-hartsin hiiltyminen ehkäisi savun vapautumista DGEBA/DDM-hartsiin verrattuna. TEBA/DDM-hartsin palonestomekanismin todettiin toimivan nelivaiheisen prosessin kautta. Ensin pyrolyysi tuottaa vapaita radikaaleja (PO·, PO<sub>2</sub>· ja HPO<sub>2</sub>·), jotka sitoutuvat H- ja OH-radikaaleihin estäen palamisreaktion etenemistä. Tämän lisäksi palaminen tuottaa syttymättömiä kaasuja (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ja NH<sub>3</sub>), jotka tukahduttavat paloa. Kolmanneksi muodostuu hiilloskerros, joka estää lämmön ja hapen pääsyn palamattomaan kerrokseen. Lopulta viimeisetkin liekit sammuvat vapautuvien kaasujen tukehduttamina. Juuri nämä palonesto-ominaisuudet tekevät TEBA-epoksista erinomaisen vaihtoehdon DGEBA:lle, joka ei itsessään ole hyvin paloturvallinen.<sup>13</sup>

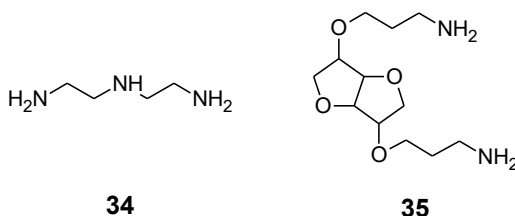
## 5 ISOSORBIDIN EPOKSIHARTSIT

Yksi tutkituista biomolekyyleistä korvaamaan BPA:ta on isosorbidi (**32**), jota voidaan valmistaa tärkkelyksestä reaktioyhtälö 9 mukaisesti. Isosorbidia saadaan tärkkelystuotannon sivutuotteena ja siitä on onnistuneesti valmistettu useita biohartseja. Haaste isosorbidipohjaisten hartsiin tuotannossa on epoksin muodostaminen, sillä sen ja epiklorohydriinin välinen reaktio ei ole selektiivinen. Isosorbidi on kuitenkin helposti saatavilla ja sen hartsit ovat ominaisuuksiltaan lupaavia, joten on hyvä tarkastella niitä yhtenä DGEBA-hartsien vaihtoehtona.<sup>22</sup>

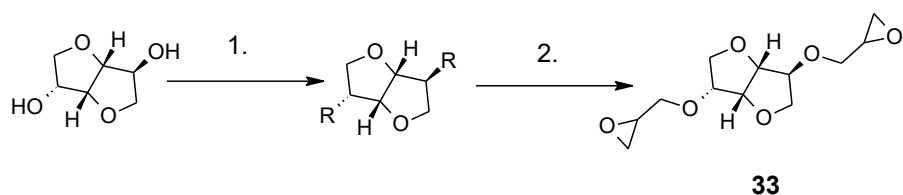


Reaktio 9. Isosorbidin valmistus tärkkelyksestä. ( $n=300-600$ )

Hongin tutkimusryhmä valmisti isosorbidin diglysidyleetteriä (DGEI) (**33**) ja selvitti, vaikuttaako epoksoinnin reaktiotie epoksista valmistetun hartsin ominaisuuksiin (Reaktio 10). Tuloksia verrattiin kaupalliseen DGEBA-hartsiin. Kovettajina tutkimuksessa käytettiin dietyleenitriamiinia (DETA) (**34**) ja isosorbididiamiinia (ISODA) (**35**).<sup>22</sup>




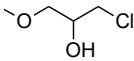

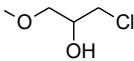

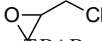


Ryhmä tutki neljää eri reaktiotietä, joilla oli huomattavan erilaiset vaikutukset reaktion saantoon ja lopputuotteen puhtauteen. Ensimmäisellä menetelmällä DGEI valmistettiin epoksoimalla isosorbidin diallyyleetteri. Toisella menetelmällä DGEI valmistettiin epiklorohydriinin ja lewishapon avulla. Kolmannessa menetelmässä käytettiin lewishapon sijaan natriumhydroksidia. Neljännessä menetelmässä valmistettiin ensin isosorbidi dinatrium alkolaattia, jonka annettiin reagoida epiklorohydriinin kanssa. Yleinen reaktiotie on esitetty reaktioyhtälössä 10 ja tutkittujen menetelmien erot taulukossa 8.<sup>22</sup>



Reaktio 10. Yleinen reaktiotie DGEI:n valmistukselle.

Taulukko 8. DGEI:n valmistusmenetelmien erot.<sup>22</sup>

Menetelmä	Vaihe 1	R	Vaihe 3
1	 KOH/TBAB		m-CPBA
2	 SnF <sub>2</sub> 130 °C		NaOH
3	 NaOH 110–115 °C		NaOH 110–115 °C
4	NaOH/TBAB		 TBAB 130 °C

Menetelmä 3 on ollut teollisuudessa yleisesti käytetty reaktiotie, sillä on saatu hyvä saanto ja se on ollut edullinen toteuttaa. Lopputulos oli tutkimuksen mukaan kuitenkin kaukana puhtaasta monomeeristä, mikä voi joko heikentää tai tehdä hartsin ominaisuuksista vaihtelevia. Menetelmä 1 antaisi lähes puhtaan monomeerin, mutta sillä oli huomattavasti menetelmää 3 heikompi saanto. Tämä voisi kuitenkin olla hyväksyttävää, jos olisi halvempaa tuottaa DGEI:tä menetelmällä 1 kuin puhdistaa menetelmällä 3 saatu oligomeeri. Menetelmällä 2 saatiin tuotetta, jolla oli huono saanto ja jossa oli hyvin pieni osuus puhdasta monomeeriä. Menetelmällä 4 saatiin hieman puhtaampi monomeeri, kuin kolmannella menetelmällä ilman merkittävää vaikutusta saantoon. Eri menetelmillä saadut saannot ja monomeeriosuudet on koostettu taulukkoon 9.<sup>22</sup>



Taulukko 9. Eri DGEI:n valmistusmenetelmillä saadut saannot ja monomeeriosuudet.<sup>22</sup>

Menetelmä	Saanto	Monomeeriosuus
1	63	96
2	30	16
3	98	25
4	90	44

Jotta saatiin selville, mitkä oligomeerin vaikutukset DGEI:n hartsin ominaisuuksiin olivat, verrattiin DGEI-monomeerin hartsia (menetelmä 1) DGEBA-hartsin lisäksi DGEI-oligomeerin hartsiin (menetelmä 2). Hartsien ominaisuudet on esitetty taulukossa 10.<sup>22</sup>

Taulukko 10. DGEBA- ja DGEI-hartsien ominaisuuksia.<sup>22</sup>

Hartsi	T <sub>g</sub> (°C)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Youngin moduuli (MPa)	Iskulujuus (J/m)
DGEBA/DETA	130	26	3	1389	60
DGEBA/ISODA	73	67	5	1825	94
DGEI (mono)/DETA	77	62	6	1798	72
DGEI (mono)/ISODA	35	41	5	1532	65
DGEI (polymeeri)/DETA	52	52	3	2461	57
DGEI(polymeeri)/ISODA	50	52	5	1774	113

DGEI-hartseilla on pienempi lasisiirtymälämpötila kuin DGEBA-hartseilla ja ISODA:lla kovetetuilla hartseilla on pienemmät lasisiirtymät verrattuna niitä vastaaviin DETA:lla kovetettuihin hartseihin. Isosorbidi tekee DGEI:n ja ISODA:n rungoista joustavia mahdollistaen polymeeriketjujen liikkeen. Tämä johtaa matalampaan lasisiirtymälämpötilaan, mutta tekee hartseista kestävämmän. ISODA:lla kovetetulla DGEBA hartseilla ja DGEI:n hartseilla on keskimäärin parempi vetolujuus, venymiskyky, Youngin moduuli ja iskunsietokyky kuin GEBA/DETA hartseilla<sup>22</sup>

Isosorbidi olisi turvallisempi ja ekologisempi vaihtoehto BPA:lle. Puhtaan isosorbidi-pohjaisen epoksimonomeerin käyttö parantaa selvästi valmiin hartsin käyttöominaisuuksia, mutta lasisiirtymälämpötila ei kuitenkaan ole tarpeeksi korkea useimpiin sovelluksiin. Lisätutkimuksia voitaisiin tehdä kovettajan vaikutukseen DGEI-hartsien ominaisuuksiin ja selvittää voidaanko jäykemmällä kovettajalla parantaa hartsin ominaisuuksia. Myös DGEI-hartsien hajoamista olisi hyvä tutkia.

## 6 FURFURAALIJOHDANNAISTEN EPOKSIHARTSIT

Furaanihartseja on käytetty jo pitkään teollisuudessa, sillä furfuraali on yksi halvimpia ja helpoiten saatavilla olevia biokemikaaleja. Furfuraalia voidaan tuottaa sakkaroosituotannon jätteestä kuvassa 2. esitetyn prosessin mukaisesti.<sup>23</sup> Furfuraalia tuotetaan myös hemiselluloosasta, mikä hyödyntää paperiteollisuuden biomassaa.<sup>20</sup> Tällä hetkellä käytössä olevat furaanihartsit pohjautuvat furfuraalialkoholiin (FA), mutta tutkimus on suuntautunut löytämään merkittäviä sovelluksia myös muille furfuraalijohdannaisille. Yksi näistä johdannaisista on 5-(hydroksimetyyli)furfuraali (HMF), jonka johdannaisia ovat tutkineet Kainulainen tutkimusryhmineen.

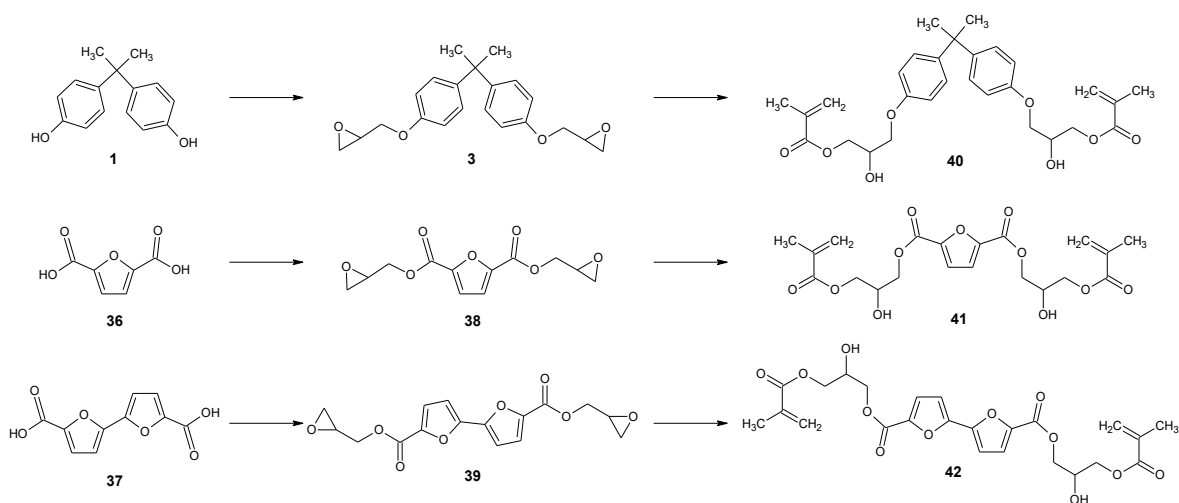


Kuva 2. Furfuraalin tuottaminen osana sakkaroosituotantoa sokeriruokosta.<sup>23</sup>

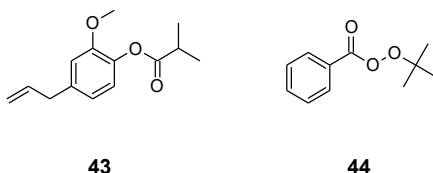
Tutkimuksessa tarkasteltiin 2,5-furaanidikarboksyylihapon (FDCA) (36) ja 2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksyylihapon (BFDCa) (37) käyttöä dimetakrylaattihartseina ja vertailuaineena käytettiin BPA:sta (1) valmistettua bisfenoli A:n dimetakrylaattia. Tämä poikkeaa muista tarkastelluista tutkimuksista, joissa on keskitytty erilaisten diglysidyyliesterien hartsiin tarkasteluun.

FDCA:sta ja BFDCa:sta valmistettiin diglysidyyliesterit 38 ja 39, minkä jälkeen niistä ja DGEBA:sta (3) valmistettiin dimetakrylaatit BisGMA (40), FD (41) ja BfD (42). Reaktioiden yksinkertaistettu kulku on esitetty reaktioyhtälössä 11. Diglysidyyliesteri 39 esteröitiin myös emäksettömissä olosuhteissa, jolloin saatiin i-BfD:tä jonka pääteryhmien suhteet erosivat BfD:stä. Eugenolin metakrylaattia (ME) (43) käytettiin ohentamaan metakrylaattimonomeerejä. ME on reaktiivinen liuotin, joten se osallistuu

polymeeriketjujen muodostamiseen. Hartsi oli itsestään kovettuva, mutta kovetusreaktion käynnistämiseen käytettiin tert-butyyliperoksidibentsoaattia (**44**).<sup>24</sup>



Reaktio 11. Dimetakrylaattimonomeerien valmistus.



Hartsien valmistuksessa törmättiin ongelmiin viskositeetin ja homogeenisen kovettumisen kanssa, mikä johtui luultavimmin furaanien vapaista hydroksyyliyhdistä ja bifuraanien jäykästä rungosta. ME:llä laimentaminen pienensi viskositeettiä ja mahdollisti homogeenisemmän kovettumisen, muille kuin BfD/ME-seokselle, jolla ilmeni taipumusta erottua. Tämä johtui todennäköisesti päätyryhmistä, sillä i-BfD/ME-seoksella ei todettu samanlaista ongelmaa. BfD/ME-seoksen kovettunut hartsi oli mahdollista homogenoida jälkikäteen, mutta tämä olisi erittäin epäkäytännöllistä teollisissa sovelluksissa. FD:llä, BfD:llä ja niiden laimennoksilla oli taipumus kiteytyä huoneenlämmössä, kun taas i-BfD:llä ei tällaista havaittu.

Hartsien muodostumisentalpia, lämmönkestävyys ja termomekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 11. Hartsien muodostumisentalpiat ovat samaa luokkaa, etenkin bifuraanien entalpiat ovat käytännössä samansuuruiset. ME:n lisääminen nostaa entalpiaa, sillä sen entalpia on suurempi kuin furaneilla. Poikkeuksena muihin biohartseihin tutkimuksen furanipohjaiset hartsit eivät vaikuta hiiltyvän enempää kuin BPA-pohjaiset hartsit. Hiilymisasteen samankaltaisuus johtuu luultavimmin siitä, että vain pieni osa monomeerin rakenteesta riippuu lähtöaineesta ja suurin osa rakenteesta on sama kaikilla

metakrylaateilla. Monomeerin furaaniosa ei myöskään tuo rakenteeseen helposti hajoavia sivuryhmiä, toisin kuin esimerkiksi vanilliini. Tutkittujen furaanihartsien hajoamislämpötilat ovat myös lähellä BisGMA-hartsien arvoja. Furaanihartsien lasisiirtymälämpötilan ja varastomoduulin arvot ovat myös lähellä BisGMA-hartsien vastaavia arvoja. ME:llä laimennetuilla hartseilla on suurempi lasisiirtymälämpötila ja pienempi varastomoduuli kuin laimentamattomilla hartseilla, mikä tarkoittaa, että ME:llä laimentaminen teki hartsien rakenteesta jäykemmän.

*Taulukko 11. Dimetakrylaattihartsien ominaisuudet.<sup>24</sup>*

Hartsi	$\Delta H$	Td5 (°C)	Td50 (°C)	R800(%)	E'(MPa)	Tg (°C)
ME/MAA	340	379	453	9,9	2,58	149
BisGMA/MAA		372	436	10,1	3,07	199
FD/MAA	265	327	415	4,0	3,91	179
BfD/MAA	230	289	421	9,5	3,88	178
i-BfD/MAA	234	258	418	9,1	3,43	179
(BisGMA60ME40)/MAA		384	437	9,9	3,48	197
(FD60ME40)/MAA	304	372	431	10,05	2,49	209
(BfD60ME40)/MAA	273	375	433	13,2	2,79	177
(iBfD60ME40)/MAA	269	359	432	12,7	2,73	203

Furaanihartseilla on tunnetusti hyvät ominaisuudet ja tulevaisuudessa sillä voidaan korvata BPA-hartsit yhä useammassa sovelluksessa. Tässä tutkimuksessa esitellyn hartsin suurin heikkous on luultavimmin sen pitkällinen valmistusprosessi DGEBA-hartseihin verrattuna, sillä furaanidikarboksyylilihappojen metakrylointi vaatii useamman vaiheen ja pitkät reaktioajat verrattuna yksivaiheiseen BPA:n epoksointiin.

## 7 YHTEENVETO

Tutkielmassa esitetyt hartsit ovat vain pieni osa lukuisista tutkimuksista, joita biopohjaisista hartseista on tehty. Esimerkiksi furaanipohjaiset hartsit ovat olleet jo pitkään käytössä ja muita biohartseja on myös tutkittu useita vuosia. Tästä huolimatta BPA:ta ei ole vielä korvattu bioperäisillä vaihtoehdoilla. Tämä ei ole yllättävää, kun ottaa huomioon kuinka suuret markkinat BPA:n epoksihartseilla on ja kuinka suuri taloudellinen menetys niiden menettäminen olisi monille tahoille.

Tutkielmassa esitellyt biohartsit omaavat kaikki omalaatuisia etuja BPA:n korvaamiseksi. Suurimmalla osalla hartseista on sekä korkea lasisiirtymälämpötila että varastomoduli. Joillakin esitellyistä hartseista on myös hyviä piirteitä, jotka erottavat ne muista biohartseista: mahdollisuus tarkasti säädeltyyn kemialliseen hajoamiseen, mahdollisuus hartsin uudelleenmuotoiluun tai erittäin hyvät paloturvallisuusominaisuudet. Seuraavaksi voisikin tutkia hartsiensa käyttöominaisuuksia laajemmin tai tehdä vertailua eri biohartsiensa välillä.

Etenkin vanilliini on tällä hetkellä trendikäs tutkimuskohde, mutta hyvästä syystä. Sen hartseilla on keskimäärin hyvät ominaisuudet ja se on luonnostaan paloturvallinen materiaali metoksi-ryhmän ansiosta. Lisäksi vanilliini on ligniinipohjainen molekyyli, joka antaa hyvin ”puhtaan” mielikuvan.

Polyfenolit voivat kärsiä assosiaatiosta bisfenolien kanssa, mutta näillä molekyyileillä on jäykän rengasrakenteensa ansiosta hyvät ominaisuudet ja on hyvin mahdollista, että osa BPA:n hartseista korvataan esim. DPA:n hartseilla.

Isosorbidin hartsi oli tässä tutkielmassa esitellyistä biohartseista ominaisuuksiltaan heikoin matalan lasisiirtymälämpötilansa vuoksi. Tätä voi olla vaikeaa korjata, sillä lasisiirtymälämpötila on seurausta isosorbidin joustavasta rungosta.

Lopuksi furaanihartsit, jotka ovat olleet jo pitkään teollisessa käytössä. Kuten tässä tutkielmassa esitellyssä tutkimuksessa osoitettiin, on luultavaa, että furaanihartsiensa kehitys keskittyy löytämään uusia luovia ratkaisuja valmistaa hartseja ja hyödyntää raaka-aineena muitakin furaanijohdannaisia kuin furfuraali alkoholia.

Paperiteollisuus on viime vuosina siirtynyt aina vain enemmän pakkausmateriaalien tuotantoon ja tällä teollisuuden alalla olisi parhaiten mahdollisuuksia laajentaa toimintaa biohartsiensa valmistukseen. Tämän vuoksi sellu- ja ligniinipohjaisilla biohartseilla on eniten potentiaalia, jos halutaan korvata BPA mahdollisimman pian. Tutkimuksen pitäisi

kuitenkin alkaa keskittyä mahdollisten sovellusten kehittämiseen ja tapoihin skaalata ja integroida hartsin tuotantoprosessi osaksi olemassa olevaa teollisuutta.

## KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Wood Environment & Infrastructure Solutions UK Limited, on behalf of the E. R. C. (ERC) of P. *Epoxy Resins Updated Socio-Economic Assessment Report*; 2019. [https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2020/07/Epoxy\\_socioeconomic\\_report\\_2019\\_main-findings.pdf](https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2020/07/Epoxy_socioeconomic_report_2019_main-findings.pdf) (accessed 2022-10-07).
- (2) Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *29*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- (3) *MSC unanimously agrees that Bisphenol A is an endocrine disruptor*. <https://echa.europa.eu/fi/-/msc-unanimously-agrees-that-bisphenol-a-is-an-endocrine-disruptor>.
- (4) Kang, J.-H.; Kondo, F.; Katayama, Y. Human Exposure to Bisphenol A. *Toxicology* **2006**, *226* (2–3), 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.06.009>.
- (5) Im, J.; Löffler, F. E. Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society August 16, 2016, pp 8403–8416. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00877>.
- (6) Dodiuk, H.; Sydney, H. G. *Handbook of Thermoset Plastics*; William Andrew: Burlington, 2013; Vol. 3rd ed.
- (7) Twardowski, T. E.; Lin, S. E.; Geil, P. H. Curing in Thick Composite Laminates: Experiment and Simulation. *J Compos Mater* **1993**, *27* (3), 216–250. <https://doi.org/10.1177/002199839302700301>.
- (8) McArthur, H.; Spalding, D. PLASTICS AND ADHESIVES. *Engineering Materials Science* **2004**, 465–512. <https://doi.org/10.1533/9781782420491.465>.
- (9) Chartoff, R. P.; Menczel, J. D.; Dillman, S. H. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In *Thermal Analysis of Polymers*; 2009; pp 387–495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch5>.
- (10) McArthur, H.; Spalding, D. STATES OF MATTER AND PHYSICAL CONSTANTS. *Engineering Materials Science* **2004**, 74–99. <https://doi.org/10.1533/9781782420491.74>.

- (11) Hill, L. W. Calculation of Crosslink Density in Short Chain Networks. *Prog Org Coat* **1997**, *31* (3), 235–243. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00081-7).
- (12) Xu, X.; Ma, S.; Wang, S.; Wu, J.; Li, Q.; Lu, N.; Liu, Y.; Yang, J.; Feng, J.; Zhu, J. Dihydrazone-Based Dynamic Covalent Epoxy Networks with High Creep Resistance, Controlled Degradability, and Intrinsic Antibacterial Properties from Bioresources. *J Mater Chem A Mater* **2020**, *8* (22), 11261–11274. <https://doi.org/10.1039/D0TA01419B>.
- (13) Chi, Z.; Guo, Z.; Xu, Z.; Zhang, M.; Li, M.; Shang, L.; Ao, Y. A DOPO-Based Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Bio-Based Epoxy Resin from Diphenolic Acid: Synthesis, Flame-Retardant Behavior and Mechanism. *Polym Degrad Stab* **2020**, *176*, 109151. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109151>.
- (14) Janvier, M.; Hollande, L.; Jaufurally, A. S.; Pernes, M.; Ménard, R.; Grimaldi, M.; Beaugrand, J.; Balaguer, P.; Ducrot, P.-H.; Allais, F. Syringaresinol: A Renewable and Safer Alternative to Bisphenol A for Epoxy-Amine Resins. *ChemSusChem* **2017**, *10* (4), 738–746. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601595>.
- (15) Bajwa, D. S.; Pourhashem, G.; Ullah, A. H.; Bajwa, S. G. A Concise Review of Current Lignin Production, Applications, Products and Their Environmental Impact. *Ind Crops Prod* **2019**, *139*, 111526. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.
- (16) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. **2015**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01344>.
- (17) Savonnet, E.; Grau, E.; Grelier, S.; Defoort, B.; Cramail, H. Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets. *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6* (8), 11008–11017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02419>.
- (18) Wang, B.; Ma, S.; Li, Q.; Zhang, H.; Liu, J.; Wang, R.; Chen, Z.; Xu, X.; Wang, S.; Lu, N.; Liu, Y.; Yan, S.; Zhu, J. Facile Synthesis of “Digestible”, Rigid-and-Flexible, Bio-Based Building Block for High-Performance Degradable Thermosetting Plastics. *Green Chemistry* **2020**, *22* (4), 1275–1290. <https://doi.org/10.1039/c9gc04020j>.
- (19) Cristina, P.; Pinto, R.; Esteves Costa, C.; Rodrigues, A. E. Oxidation of Lignin from Eucalyptus Globulus Pulping Liquors to Produce Syringaldehyde and Vanillin. **2013**. <https://doi.org/10.1021/ie303349j>.



- (20) Xu, W.-P.; Chen, X.-F.; Guo, H.-J.; Li, H.-L.; Zhang, H.-R.; Xiong, L.; Chen, X.-D. Conversion of Levulinic Acid to Valuable Chemicals: A Review. **2021**. <https://doi.org/10.1002/jctb.6810>.
- (21) Qian, Z.; Xiao, Y.; Zhang, X.; Li, Q.; Wang, L.; Fu, F.; Diao, H.; Liu, X. Bio-Based Epoxy Resins Derived from Diphenolic Acid via Amidation Showing Enhanced Performance and Unexpected Autocatalytic Effect on Curing. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *435*, 135022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135022>.
- (22) Hong, J.; Radojčić, D.; Ionescu, M.; Petrović, Z. S.; Eastwood, E. Advanced Materials from Corn: Isosorbide-Based Epoxy Resins. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (18), 5360–5368. <https://doi.org/10.1039/C4PY00514G>.
- (23) Hoydonckx, H. E.; Chemicals, T.; van Rhijn, W. M.; van Rhijn, B. W.; De, B. D. E.; Jacobs, P. A. “Furfural and Derivatives,” in: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. [https://doi.org/10.1002/14356007.a12\\_119.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2).
- (24) Kainulainen, T. P.; Erkkilä, P.; Hukka, T. I.; Sirviö, J. A.; Heiskanen, J. P. Application of Furan-Based Dicarboxylic Acids in Bio-Derived Dimethacrylate Resins. *ACS Appl Polym Mater* **2020**, *2* (8), 3215–3225. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00367>.