

Sinteza rășinilor polibenzoxazinice din resurse naturale

Raport de cercetare 1 octombrie – 1 decembrie 2021

1. Introducere

Compozitele polimerice au devenit indispensabile zilelor noastre datorită caracteristicilor lor importante, precum prelucrarea ușoară în diferite forme, greutatea scăzută și durabilitatea ridicată față de produsele convenționale, dar și costul redus. Totuși, tocmai aceste avantaje au condus la producția ridicată de materiale polimerice din surse petroliere, un puternic impact negativ asupra întregului ecosistem. Consumul și prelucrarea excesivă a materiilor prime petroliere conduce nu doar la poluarea mediului și înrăutățirea stării de sănătate a populației globale, ci contribuie direct sau indirect la accentuarea efectului de seră și la apariția schimbărilor climatice. În ultimii ani, miliarde de tone metrice de CO₂ au fost emise în atmosferă din surse antropice, ceea ce corespunde unei creșteri a temperaturii medii globale cu aproximativ 0,2°C de atunci, după cum afirmă Grupul Interguvernamental privind Schimbările Climatice ¹. Impactul economic al acestui fapt este o creștere a costurilor care poate totaliza 1,5 miliarde de euro între 2015 și 2050, atunci când este luat în considerare prejudiciul cumulat asupra productivității agricole globale, sănătății umane, daunelor materiale și sistemelor energetice, reprezentând de fapt *costul social al consumului de carbon*. Astfel că dezvoltarea materialelor din surse regenerabile cu toxicitate scăzută, dar similare din punct de vedere al performanțelor cu materialele convențional utilizate este o preocupare actuală a oamenilor de știință și reprezintă una dintre cele mai convenabile abordări pentru scăderea poluării mediului înconjurător.

Rășinile fenolice fac parte din categoria polimerilor termoreactivi și au fost intens utilizate în diverse aplicații, de la inginerie civilă la industria aerospațială, datorită proprietăților mecanice ridicate, stabilității la temperaturi ridicate, caracterului ignifug și rezistenței chimice ². Cu toate acestea, rășinile fenolice prezintă unele dezavantaje importante, cum ar fi rezistența scăzută la impact, timpi de prelucrare lungi și temperaturi ridicate necesare procesului de reticulare. În plus, sinteza acestora implică materiale cu toxicitate crescută care implică costuri suplimentare atât pe durata procesului de sinteză, cât și pe durata stocării și transportului materiilor prime.

Materialele pe bază de polibenzoxazine au câștigat o apreciere semnificativă în ultimii ani datorită proprietăților lor superioare în comparație cu rășinile fenolice sau epoxidice ³. Mai mult decât atât, flexibilitatea design-ului molecular și metodele de sinteză convenabile au intrigat domeniul de cercetare pentru a dezvolta noi materiale cu performanțe pentru industria de vârf, obținute din surse regenerabile cu toxicitate scăzută. Monomerii benzoxazină sunt sintetizați utilizând fenol, formaldehidă și o amină (alifatică sau aromatică) ca materiale prime, indiferent dacă se adoptă metoda în soluție sau cea fără solvent. Diverse tipuri de monomeri benzoxazinici pot fi sintetizați prin folosirea de diferiți fenoli și amine având variate grupări substituente atașate. Aceste grupări substituente pot furniza situri adiționale de polimerizare și care pot de asemenea influența procesul de polimerizare. În consecință, materialele polimerice cu proprietățile dorite pot fi obținute prin modelarea monomerului benzoxazină.

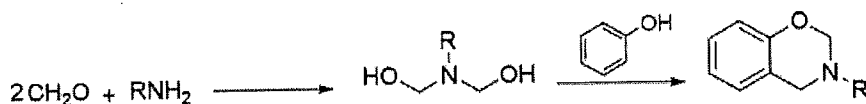


Fig. 1 Reacția generală de sinteză a monomerilor benzoxazină

Obiectivul general al proiectului consta în sinteza de noi monomeri benzoxaziniici din surse regenerabile și obținerea de nanocompozite pe bază de bio-polibenzoxazine și oxid de grafenă cu potențiale aplicații în industria aerospațială datorită performanțelor termice și mecanice ridicate.

2. Rezultate științifice

01. Sinteza de monomeri benzoxaziniici din resurse regenerabile și toxicitate scăzută

Activitatea 1.1. Selectarea materiilor prime și condițiilor de sinteză. Pentru sinteza monomerilor benzoxazină s-au ales materii prime din surse naturale care să înlocuiască fenolii convențional utilizați. În acest sens, au fost utilizați pentru prima dată fenoli extrași din surse vegetale precum eugenolul (Eu, prezent în compoziția scorțișoarei, busuiocului, etc.), sesamolul (S, extras din semințele de susan) și vanilina (V, extrasă din păstăile de vanilie). Structurile chimice au fost confirmate prin analize FT-IR (Fig. 2 a), iar comportamentul termic a fost studiat prin DSC (Fig. 2 b). Cloroformul a fost selectat ca solvent pentru solubilizarea materiilor prime.

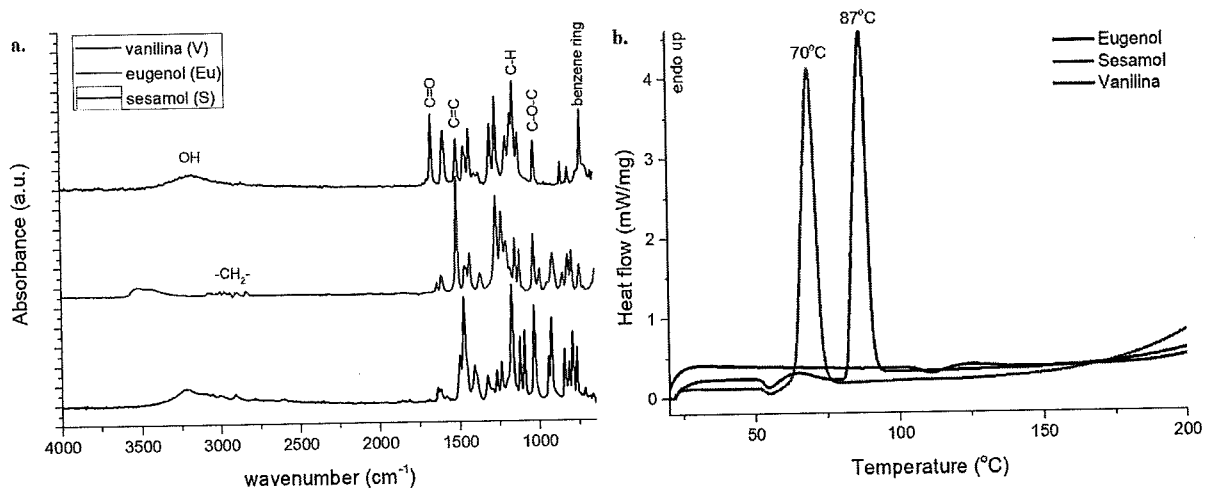


Fig. 2 a. Spectrele FT-IR ale materiilor prime; b. Curbele DSC ale materiilor prime

Activitatea 1.2. Sinteza monomerilor benzoxaziniici s-a realizat prin reacția de condensare dintre fenolii selectați, formaldehidă și polietilenimină. Polietilenimina (PEI) ramificată prezintă în structura sa numeroase grupări amino primare care sunt utilizate pentru formarea inelelor benzoxazinice (Fig. 2). O atenție deosebită s-a acordat etapei de purificare a monomerilor obținuți, o puritate neadecvată influențând în final proprietățile materialelor reticulate.

Gruparea fenolică a structurilor de sesamol, eugenol și respectiv vanilină a fost modificată chimic în funcționalitate de tip oxazină prin reacția de condensare cu paraformaldehidă și

polietilenimină în prezența cloroformului utilizat ca solvent (Fig. 3). O soluție de 10 mL PEI în cloroform a fost introdusă într-un balon cu fund rotund și trei gâturi echipat cu agitator magnetic și refrigerent pentru refluxare. Soluția fenolică (sesamol, eugenol, respectiv vanilină) în cloroform (10 mL) a fost adăugată în picătură peste soluția de PEI. În continuare, paraformaldeida dispersată în 10 mL solvent a fost adăugată în picătură, iar amestecul de reacție a fost menținut sub agitare riguroasă pentru 8 ore la temperatura de 80°C.

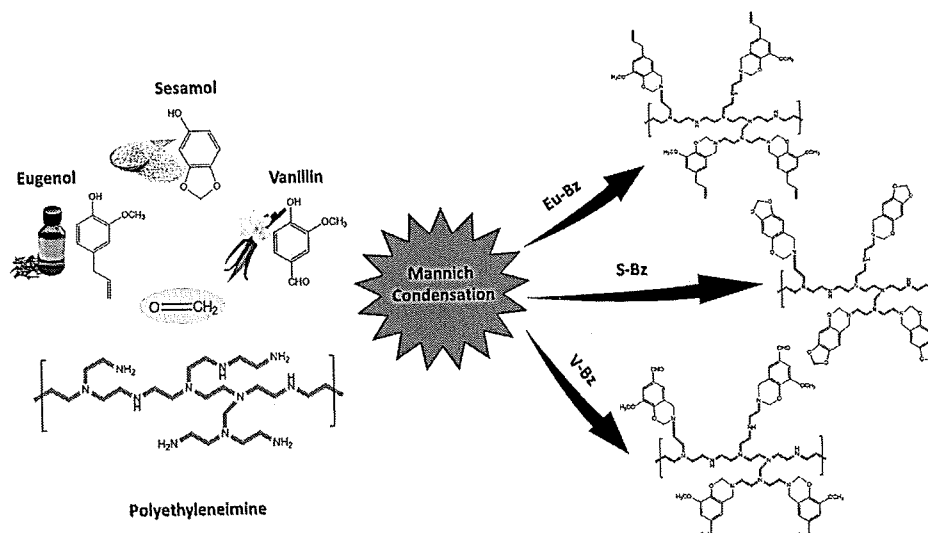


Fig. 3 Reacțiile propuse pentru sinteza de monomeri bio-benzoxazinici

La sfârșitul reacției, mediul de reacție a fost răcit până la temperatura camerei, iar paraformaldehida nereacționată a fost filtrată. Produsul de reacție a fost supus unor spălări repetate cu soluție diluată de NaOH și apă deionizată până la pH neutru. Urmele de apă au fost îndepărtate prin uscare cu sulfat de sodiu anhidru, iar solventul a fost evaporat prin rotaevaporare, în final obținându-se un produs vâscos-galben brun pentru fiecare caz (S-Bz, Eu-Bz și V-Bz).

O2. Caracterizarea monomerilor bio-benzoxazinici și studiul procesului de polimerizare

Activitatea 2.1. Caracterizarea monomerilor benzoxazinici s-a realizat prin analize structurale (FT-IR, RMN) pentru determinarea precisă a noilor structuri obținute, precum și pentru calcularea conținutului de inele benzoxazinice format. Comportamentul la polimerizare a noilor structuri a fost investigat prin DSC (calorimetrie diferențială de baleiaj), iar termostabilitatea monomerilor a fost determinată prin analize termogravimetrice (TGA) în atmosferă de azot.

Structura chimică a noilor monomeri (S-Bz, Eu-Bz și V-Bz) a fost confirmată prin analize spectrometrice de tip FT-IR și ¹H-RMN (Fig. 4-6).

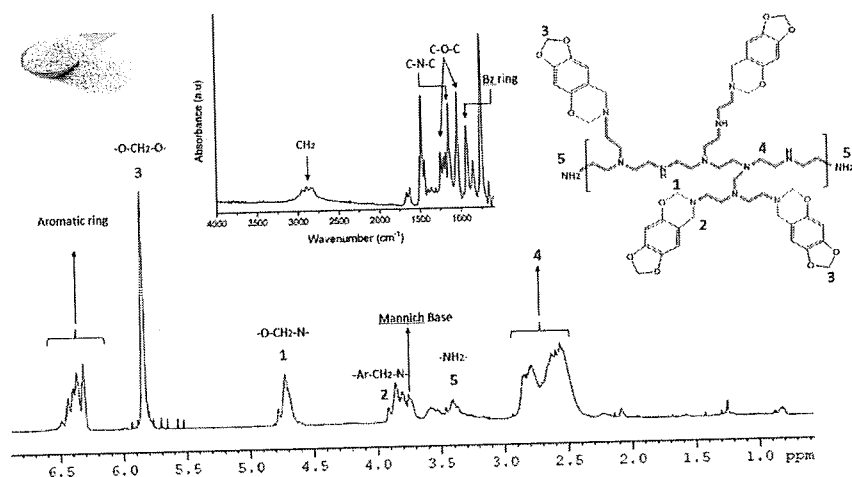


Fig. 4 Spectrele FT-IR și ^1H -RMN pentru monomerul benzoxazină S-Bz

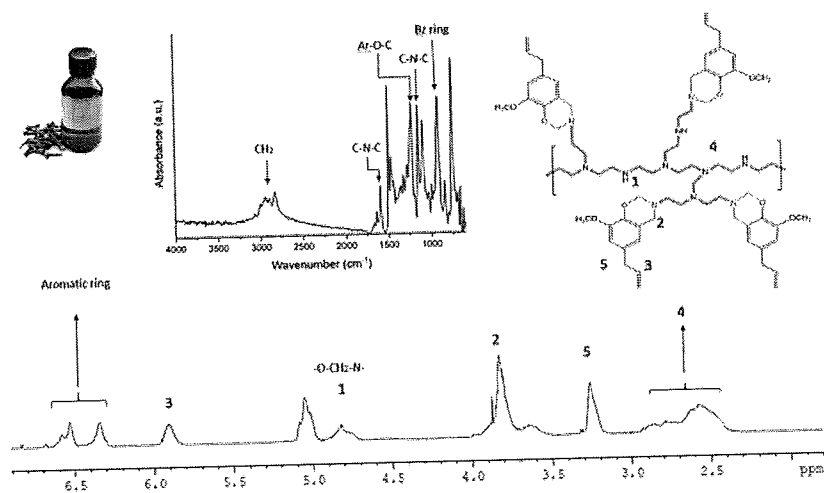


Fig. 5 Spectrele FT-IR și ^1H -RMN pentru monomerul benzoxazină Eu-Bz

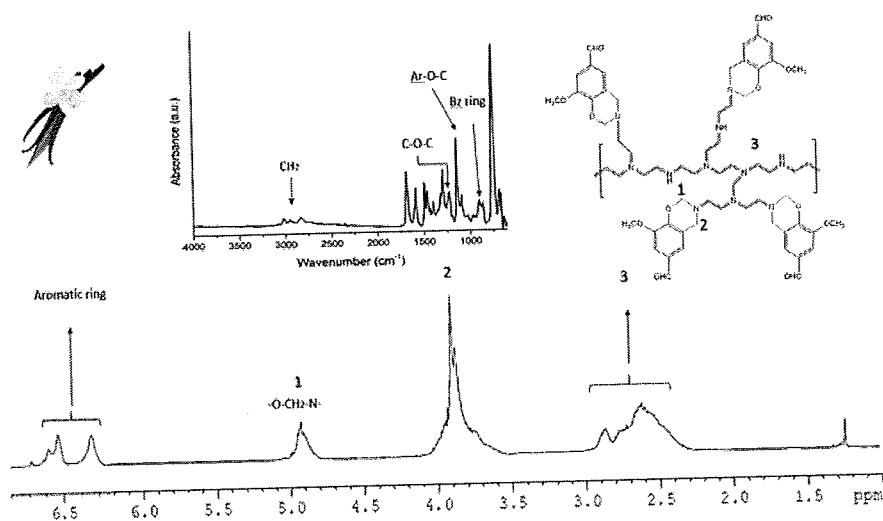


Fig. 6 Spectrele FT-IR și ^1H -RMN pentru monomerul benzoxazină V-Bz

În cazul tuturor monomerilor sintetizați se observă lipsa semnalelor FT-IR în regiunea 3200-3400 cm^{-1} indicând că reacția dintre grupările fenolice și cele amină din structura PEI au avut loc în totalitate. Prezența legăturilor $-\text{CH}_2-$ din structura PEI este observată în regiunea $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$. În cazul monomerului S-Bz semnalele caracteristice de absorbție ale inelului oxazină au fost observate prin benzile de la 1144 cm^{-1} (C-N-C), 1249 cm^{-1} și 1035 cm^{-1} (C-O-C). Semnalul de la 937 cm^{-1} este atribuit vibrațiilor C-H ale inelului oxazină atașat de inelul aromatic. În cazul monomerului Eu-Bz semnalele caracteristice grupării benzoxazină au fost observate la 913 cm^{-1} , 1098 și 1228 cm^{-1} (C-O-C), respective 1147 și 1592 cm^{-1} (C-N-C). De asemenea, monomerul sintetizat din vanilină prezintă semnalele FT-IR specific structurilor benzoxazină la 1234 cm^{-1} (vibrațiile gruării Ar-O-CH₂). Semnalul de la 1138 cm^{-1} este asociat grupării O-Ar din structura inelului oxazinic, iar cel de la 912 cm^{-1} fiind atribuit inelului oxazinic atașat de structura benzenică din vanilină.

Monomerii sintetizați au fost analizați prin analiză RMN de proton (^1H -RMN) pentru a confirma formarea inelului benzoxazinic pe structura ramificată a polietileniminei, iar atribuirile spectrale sunt sugerate pe spectrele fiecărui monomer obținut (Fig. 4-6). În toate cele 3 cazuri s-a observat prezența semnalelor de la $\sim 4.8 \text{ ppm}$ (protonii din gruparea -O-CH₂-N- din inelul oxazinic) și $\sim 3.9 \text{ ppm}$ confirmând prezența protonilor din structura aromatică a grupării benzoxazină (-Ar-CH₂-N-). De asemenea, în regiunea 2.5-3.5 ppm s-a observat prezența protonilor din structura ramificată a polietileniminei, sugerând că există grupări -NH₂ neconsumate în timpul reacției de condensare.

Temperatura de polimerizare a noilor structuri a fost investigată prin DSC (calorimetrie diferențială de baleiaj) în atmosferă inertă (N₂), curbele obținute sunt prezentate în Fig. 7. Temperatura de polimerizare corespunde temperaturii de deschidere a inelelor oxazină din structura monomerilor benzoxazină. Astfel, s-a observat că temperatura de polimerizare a monomerilor sintetizați variază între 166 și 218°C.

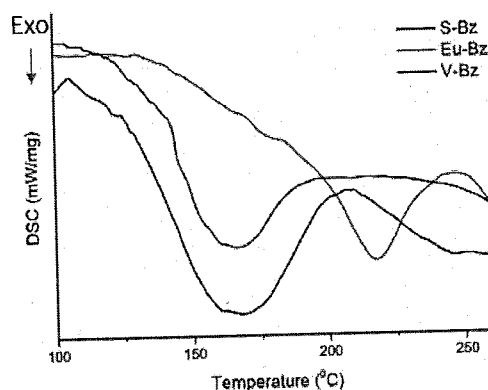


Fig. 7 Curbele DSC pentru monomerii sintetizați

Termostabilitatea monomerilor a fost determinată prin analize termogravimetrice (TGA) în atmosferă de azot (Fig. 8). S-a observat că monomerii S-Bz și Eu-Bz prezintă un comportament de degradare similar, iar temperatura la care materialul se degradează în procent de 5% începe la aproximativ 240°C, prezentând o termostabilitate superioară V-Bz (Td5% la aproximativ 163°C). Toate probele prezintă un proces de degradare în două etape, prima etapă de degradare

fiind atribuită descompunerii lanțurilor oligomerice din structura PEI, iar la temperaturi superioare observându-se degradarea structurilor benzoxazină.

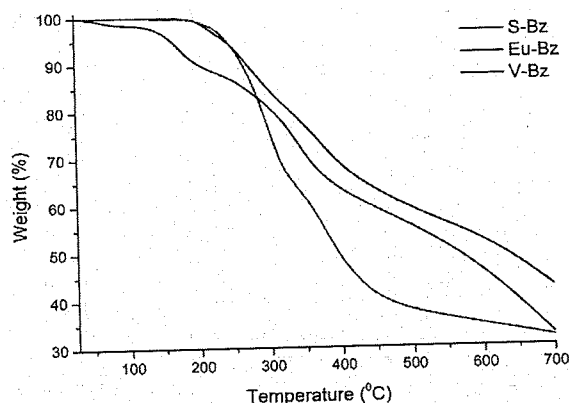


Fig. 8 Curbele TGA pentru monomerii sintetizați

Cu ajutorul ecuației van Krevelen și conținutului de materie reziduală s-a determinat indicele limită de oxigen (LOI) care oferă informații despre flamabilitatea materialelor. În general, materialele care prezintă rezistență la ardere sunt caracterizate de valori LOI mai mari de 28. În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei TGA asupra materialelor studiate, obținându-se un indice LOI cu valor între 30-35 sugerând că noile materiale prezintă capacitatea de rezistență la ardere și auto-stingere.

Tabelul 1. Temperaturile de degradare (T_d) ale materialelor investigate prin TGA

Proba	Td3%(°C)	Td5%(°C)	Td10%(°C)	Conținut rezidual (%)	LOI	Tdmax(°C)	
S-Bz	219.6	238.4	269.2	42.4	34.5	273.5	338.1
Eu-Bz	227.4	240.9	263.0	31.8	30.2	278.9	365.0
V-Bz	143.6	163.0	200.5	32.4	30.5	296.8	374.6

Activitatea 2.2. Determinarea temperaturii de polimerizare este un parametru foarte important pentru a putea cunoaște la ce temperatură și cât timp este necesar pentru reticularea monomerilor de tip benzoxazină.

Regimul de polimerizare al noilor monomeri benzoxazină a fost determinat pe baza datelor FT-IR și DSC obținute. Astfel că monomerii S-Bz, Eu-Bz și V-Bz au fost supuși încălzirii într-o matrită dreptunghiulară de Teflon la 50°C timp de 2h pentru eliminarea treptată a solventului. Monomerii S-Bz și V-Bz au fost apoi polimerizați în etuvă astfel: 80°C-1h, 90°C-1h, 100°C-2h, 120°C-1h, 140°C-1h, 170°C-2h, 180°C-1h pentru a evita degradarea termică a acestora. În cazul Eu-Bz regimul de polimerizare a fost: 100°C-2h, 120°C-1h, 140°C-1h, 170°C-1h, 200°C-1h, 220°C-2h, 210°C-1h.

Tabelul 2. Temperaturile de polimerizare ale monomerilor sintetizați obținute prin DSC

Proba	ΔH (J/g)	Tmax (°C)
S-Bz	129	169
Eu-Bz	73	218
V-Bz	75	166

O3. Obținerea nanocompozitelor de tip bio-polibenzoxazine/GO și caracterizarea fizico-chimică a materialelor

Activitatea 3.1. Obținerea nanocompozitelor de tip bio-polibenzoxazine/GO s-a realizat prin dispersarea straturilor de oxid de grafenă funcționalizat în masa de monomer benzoxazinic prin ultrasonicare la temperatura camerei. Au fost realizate nanocompozite cu conținut diferit de oxid de grafenă GO (1%, 3%, 5%). Oxidul de grafenă conține o gamă largă de grupe funcționale reactive de tipul hidroxi (-OH), carboxil (-COOH) și epoxi (C-O-C) care pot cataliza procesul de polimerizare al monomerilor benzoxazină (Fig. 9). Datorită caracterului hidrofoab al straturilor de grafenă a fost necesar ca GO să fie dispersat în prealabil în 5 mL acetona timp de 15 min prin ultrasonicare. Peste soluția de GO s-a adăugat 1.5 g monomer benzoxazină și s-a menținut procesul de ultrasonicare pe baie de gheață pentru încă 15 min. În final, amestecurile au fost turnate în matrițe de Teflon și au fost supuse regimului de polimerizare anterior prezentat.

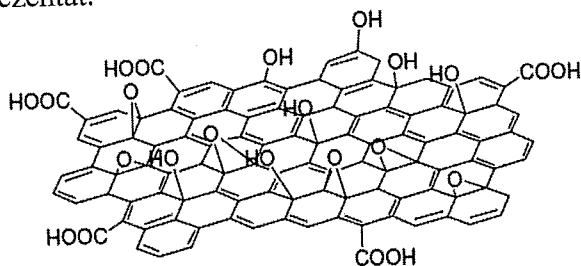


Fig. 9 Structura chimică a oxidului de grafenă (GO)

Activitatea 3.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanocompozitelor pentru determinarea amănunțită a performanțelor termo-mecanice ale noilor materiale.

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) este utilizată pentru investigarea structurilor reticulate pentru determinarea temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) și oferă informații despre interacțiunile intermoleculare și proprietățile termice ale compozitelor pe bază de polibenzoxazine/GO. După reticulare, polibenzoxazinele pe bază de sesamol, eugenol și vanilină au prezentat casanță ridicată astfel că determinarea comportamentului termic prin DMA a fost dificil de efectuat. Cu toate acestea, se observă diferențe între cele trei tipuri de polibenzoxazine din punctul de vedere al modulului de elasticitate, cele mai ridicate valori fiind obținute pentru Eu-PBZ probabil datorită unei densități de reticulare mai mari generate de grupările alil provenite din structura chimică a eugenolului (Fig. 10).

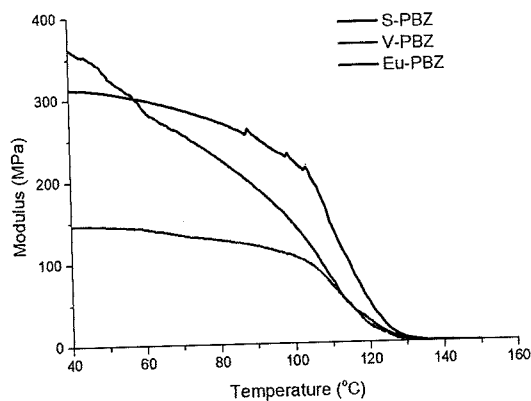


Fig. 10 Curbele DMA pentru polibenzoxazinele pe bază de sesamol, eugenol și vanilină

Analiza TGA reprezintă o metodă de analiză termică ce presupune măsurarea schimbărilor masei unei probe odată cu creșterea temperaturii, într-o atmosferă controlată. Această tehnică oferă informații importante în studierea termostabilității nanocompozitelor pe bază de bio-polibenzoxazine, iar rezultatele au fost înregistrate ca curbe de pierdere masică în funcție de temperatură, pentru analizele efectuate cu o viteză de încălzire constantă de 10°C/min (Fig. 11).

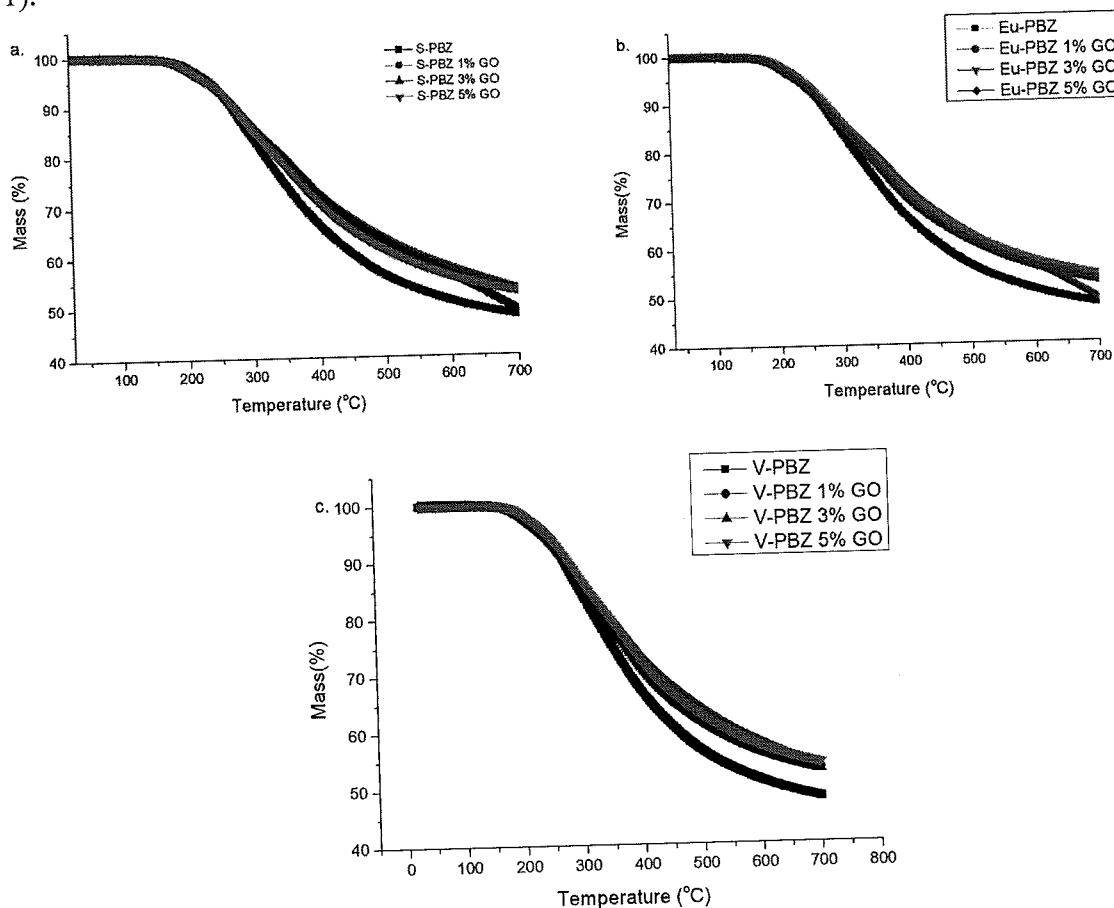


Fig. 11 Curbele TGA pentru compozitele studiate

Proprietățile mecanice ale polibenzoxazinelor obținute pe bază de diferiți fenoli naturali au fost studiate prin nanoindentare (Fig. 12). Nanoindentarea este o tehnică avansată de

investigare care oferă informații asupra modului Young al materialelor, durității și rigidității nanocompozitelor la nivel micro-/nanometric. Polibenzoxazinele obținute prezintă dezavantajul de a fi casante. Astfel că, nanoindentarea a fost utilizată pentru determinarea proprietăților locale în funcție cu omogenitatea probelor. S-a observat că, polibenzoxazina obținută în urma reacției dintre PEI și eugenol prezintă cele mai mari valori ale proprietăților micro-mecanice (modul de elasticitate și rigiditate) iar polibenzoxazina obținută în urma reacției dintre PEI și vanilină prezintă cele mai mici valori ale modului de elasticitate și a rezistenței micromecanice, probabil datorită formării unei rețele polimerice cu o densitate mai mică de reticulare (în concordanță cu rezultatele DMA).

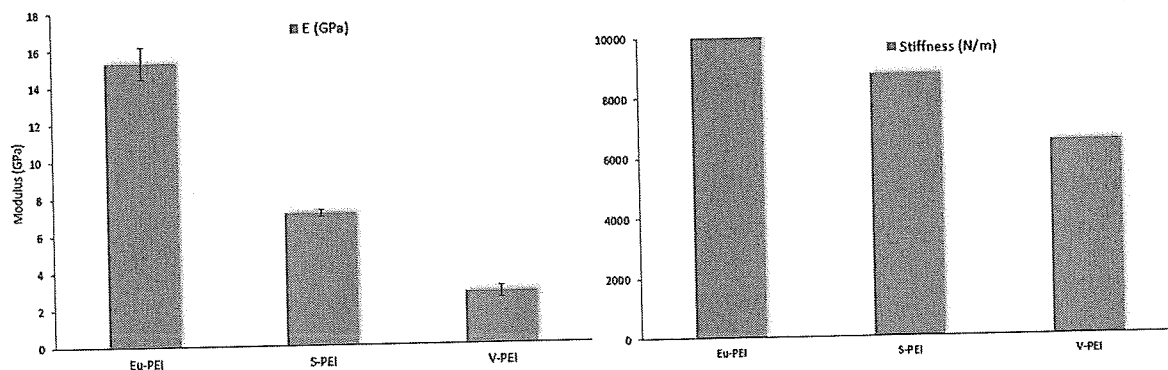


Fig. 12 Proprietățile micro-mecanice ale polibenzoxazinelor pe bază de fenoli naturali

3. Concluzii

Au fost sintetizați noi monomeri benzoxazină prin grefarea lanțurilor ramificate de polietilenimină cu inele oxazinice formate prin reacția de condensare cu fenoli derivați din surse naturale (sesamol, eugenol și vanilină). Noile structuri chimice au fost confirmate prin analize FT-IR și ^1H -RMN, iar comportamentul termic al acestora a fost evaluat prin tehnicile DSC și TGA. În final, monomerii au fost utilizați pentru realizarea materialelor nanocompozite prin dispersarea straturilor de GO în structura de polibenzoxazină. Materialele prezintă rezistență la ardere și proprietăți de autostingere, însă proprietățile mecanice trebuie îmbunătățite în continuare prin realizarea de legături chimice între faza polimeră și agentul de ranforsare.

4. Lucrare trimisă spre publicare

Datele obținute au condus la redactarea unui articol științific cu titlul "Insightful characterization of sesamol-based polybenzoxazines: Effect of phenol and amine chain type on physical and nanomechanical properties" ce a fost trimis spre publicare la revista Polymer Testing (IF=4.282), având ca autori Mădălina I. Necolau, Iuliana E. Bîru, Jana Ghițman, Cristina Stavarache, Horia Iovu.

Referințe:

1. <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/chapter-1/>.
2. Santhosh Kumar, K. S.; Reghunadhan Nair, C. P., 3 - Polybenzoxazine-new generation phenolics. In *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*, Dodiuk, H.; Goodman, S. H., Eds. William Andrew Publishing: Boston, 2014; pp 45-73.

3. Yagci, Y.; Kiskan, B.; Ghosh, N. N., Recent advancement on polybenzoxazine—A newly developed high performance thermoset. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47 (21), 5565-5576.

Data

02.12.2021

Studenti postdoctoranzi
Bîru Elena Iuliana

Coordonator
prof. dr.ing Horia Iovu

Jana Ghițman