

TOMASZ POKROPSKI, ADOLF BALAS

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk Wrzeszcz
e-mail: kropka@chem.pg.gda.pl

Żywice epoksydowe i poliuretany — wzajemne oddziaływanie modyfikujące

Cz. I. POLIMERY Z PIERŚCIENIAMI OKSAZOLIDONOWYMI

MODIFICATIONS OF EPOXY RESINS AND POLYURETHANES. Part I. POLYMERS WITH OXAZOLIDONE RINGS

Summary — The methods of modification of epoxy resins (EP) and polyurethanes (PU) have been reviewed. Two main research areas could be noted. First one, which this paper describes, concerns the reaction between epoxy ring and isocyanurate group leading to oxazolidone ring formation. The reaction requires the presence of a catalyst, which usually is tertiary amine, quaternary ammonium salt, Lewis acid or imidazole. Different mechanisms of oxazolidone ring formation are proposed [equations (1)—(3)]. Side reactions taking place in the system depending on the temperature and stoichiometry of the process are observed. These are trimerization of NCO groups leading to isocyanurate rings [equation (4)], homopolymerization of epoxy rings and reaction between isocyanate groups and secondary hydroxyl groups of the epoxy resin backbone. The initial molar ratio of isocyanate and epoxy groups (*I/E*) greatly influences the structure of materials obtained. Epoxy excess leads to linear oxazolidone polymers, whereas isocyanate excess leads to formation of isocyanurate rings, thus crosslinked structure. This influences glass transition and thermal stability of the materials. The second group of research on epoxy resins and urethanes modification concerns the formation of epoxyurethane IPNs and is presented in the second part of the paper, which will be published later.

Key words: epoxy resins, polyurethanes, modifications, oxazolidone rings, isocyanurate rings, thermal properties.

WIADOMOŚCI OGÓLNE

Spośród wielu znanych i opisanych w literaturze związków wielkocząsteczkowych ważne miejsce zajmują poliuretany (PUR) i żywice epoksydowe (EP). Te pierwsze, dzięki dobrym właściwościom użytkowym, takim jak wytrzymałość mechaniczna, twardość, a zwłaszcza doskonała elastyczność i tłumienie drgań oraz odporność na ścieranie, znajdują zastosowanie jako pianki, kauczuki, włókna chemiczne, jak również powłoki i kleje. Z kolei żywice epoksydowe charakteryzujące się doskonałą wytrzymałością mechaniczną, odpornością chemiczną, stabilnością termiczną oraz bardzo dobrą adhezją do różnego typu podłoży stosuje się jako

matryce w kompozytowych materiałach konstrukcyjnych, ale również jako powłoki izolacyjne, antykorozyjne oraz kleje.

Oprócz wielu zalet, zarówno PUR, jak i EP wykazują pewne niekorzystne właściwości użytkowe ograniczające możliwości ich użytkowania. W przypadku poliuretanów jest to niezbyt duża odporność termiczna, natomiast główną wadę epoksydów stanowi ich kruchość i stosunkowo mała udurowienie.

Zapotrzebowanie na nowe materiały polimerowe o polepszonych właściwościach użytkowych spowodowało rozwój badań nad modyfikacją obu omawianych polimerów polegającą na ich mieszanii z odpowiednimi dodatkami. Odporność termiczną PUR próbowano

zwiększyć wprowadzając np. pierścienie izocyjanurowe [1–3] lub tworząc wzajemnie przenikające się sieci (*Interpenetrating Polymer Network* — IPN) z nienasyconymi żywicami poliestrowymi [4]. Również modyfikacji EP poświęcono wiele prac zmierzających do polepszenia ich elastyczności i udarowości; w tym celu stosowano m.in. dodatki kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych [5–8], polimerów termoplastycznych [9–12], polisiloksanów [13, 14] oraz napełniaczy nieorganicznych [12, 15].

Liczne są też, omówione w dalszym tekście, publikacje dotyczące otrzymywania nowych materiałów łączących w sobie zalety zarówno PUR, jak i EP. Wprowadzając np. żywice epoksydowe do poliuretanów uzyskano polimery o zwiększonej stabilności termicznej, polepszonych właściwościach mechanicznych i ograniczonej palności. Obecność elastycznych łańcuchów poliuretanowych w usieciowanej żywicy epoksydowej korzystnie wpływa na jej udarność oraz wydłużenie przy zerwaniu.

Istnieją dwa główne kierunki badań nad wzajemną modyfikacją PUR i EP. Pierwszy z nich wykorzystuje reakcję pierścieni epoksydowych z grupami izocyjanianowymi przebiegającą w obecności katalizatorów w temp. ok. 150°C i prowadzącą do powstania heterocyklicznych pierścieni oksazolidonowych o dużej stabilności termicznej. Drugi, znacznie bardziej rozpowszechniony kierunek, to polimeryzacja epoksydów i uretanów bądź w obecności tego samego związku sieciującego, bądź też z wykorzystaniem odmiennych mechanizmów sieciowania. W obu tych przypadkach powstają sieci typu IPN, w których PUR i EP mogą być połączone tylko fizycznym przenikaniem („splątaniem”) łańcuchów lub są też dodatkowo związane chemicznie, tworząc tzw. szczepione IPN (*graft-IPN*). Zjawisku tworzenia IPN może towarzyszyć częściowa separacja faz polimerów, wywierająca istotny wpływ na właściwości produktu.

Niniejszy artykuł, będący pierwszą częścią obszerniejszego przeglądu poświęconego wzajemnej modyfikacji żywic epoksydowych i poliuretanów, dotyczy polimerów z pierścieniami oksazolidonowymi. W następnej części zostaną omówione produkty typu IPN o przenikających się wzajemnie sieciach.

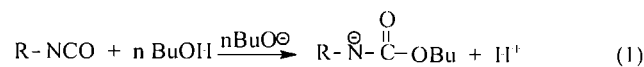
METODY OTRZYMYWANIA

Pierwsze doniesienia o otrzymaniu polimerów w wyniku reakcji diepoksydowej pochodnej winylocykloheksenu i 2,4-diizocyjanianu toluilenu w obecności IV-rzędowych soli amoniowych jako katalizatora pochodzą z roku 1958 [16]. Produkty były trudno rozpuszczalne, co mogło wskazywać na ich częściowe usieciowanie, niestety nie zostały dokładnie scharakteryzowane.

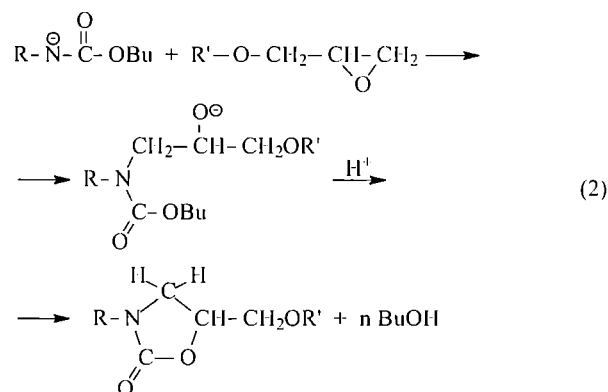
Kolejne badania dotyczyły reakcji różnych żywic epoksydowych [17] zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych, z wieloma izocyjanianami (głównie diizocyja-

nianem toluilenu — TDI i diizocyjanianem difenylometanu — MDI), w obecności katalizatorów — trietyloaminy [18], bromku i jodku tetrametyloamoniowego, pirydyny [19], *n*-BuOLi i *t*-BuOLi [20], 2-etylo-4-metyloimidazolu [21] lub benzyldimetyloaminy [22]. Tworzenie pierścieni oksazolidonowych (OX) potwierdzono metodami spektroskopii IR i analizy elementarnej.

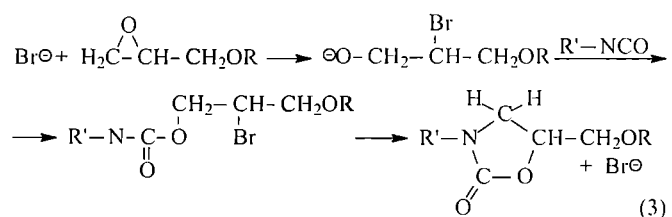
Zaproponowany przez Dileone [20] mechanizm powstawania pierścieni oksazolidonowych zakłada utworzenie początkowo anionów uretanowych [równanie (1)], działających później jako katalizator drugiego eta-



pu, na którym następuje atak anionu na pierścień epoksydowy i utworzenie pierścienia oksazolidonowego [równanie (2)].



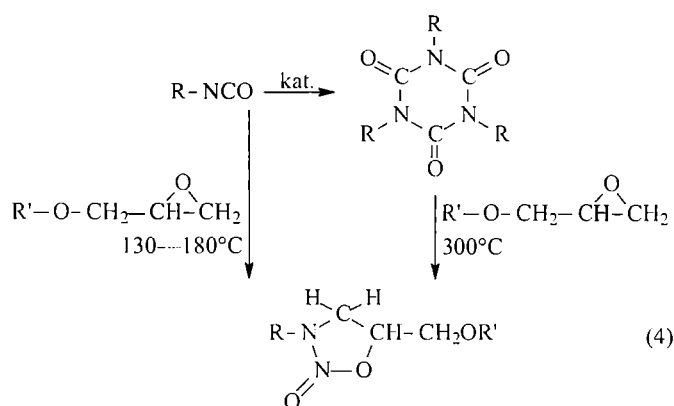
Odmienne mechanizmy zaproponowali Speranza i Peppel [16] — równanie (3) — którzy założyli otwarcie



pierścienia epoksydowego pod wpływem katalizatora, a następnie reakcję powstałego anionu z grupą NCO i w ten sposób utworzenie pierścienia oksazolidonowego.

Śledzenie przebiegu procesu polimeryzacji metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej w połączeniu ze spektrometrią IR [22] pozwoliło na wykrycie szeregu następujących po sobie reakcji ściśle powiązanych z temperaturą prowadzenia procesu oraz początkowym stosunkiem molowym grup izocyjanianowych do pierścieni epoksydowych (*I/E*). Stwierdzono, że w pierwszej kolejności reagują ze sobą grupy izocyjanianowe i II-rzędowe grupy hydroksylowe mogące występować, zazwyczaj w nieznacznym udziale, w EP. Reakcja ta zachodzi już w temperaturze 45–70°C i prowadzi do powstania wiązań uretanowych [23].

W przypadku najczęściej stosowanych małowartościowych EP (np. dieterów glicydydowych bisfenolu A) niezawierających grup OH pierwszą reakcją zachodzącą w omawianym układzie (temp. ok. 80°C) jest trimeryzacja grup NCO i utworzenie pierścieni izocyjanurowych (IC) [22]. Na następnym etapie w temp. ok. 130–180°C grupy epoksydowe reagują z pozostałymi wolnymi grupami izocyjanianowymi tworząc pierścienie oksazolidonowe. W tym zakresie temperatury pierścienie izocyjanurowe są stabilne, dopiero po wyczerpaniu grup izocyjanianowych oraz w wyższej temperaturze (ok. 300°C) ulegają rozkładowi do wolnych grup NCO, które dalej reagują z pierścieniami epoksydowymi. Przebieg reakcji przedstawia równanie (4).



Powstały polimer w zależności od początkowego stosunku I/E może zawierać różne rodzaje wiązań i ugrupowań. Gdy stosunek I/E wynosi 0,5, a więc występuje nadmiar grup epoksydowych, powstają głównie liniowe poli-2-oksazolidony, jak również niewielka ilość ugrupowań eterowych utworzonych w wyniku homopolimeryzacji grup epoksydowych (katalizowanej III-rzędowymi aminami), brak zaś pierścieni izocyjanurowych [22]. Pierścienie te natomiast występują w produkcji w przypadku nadmiaru izocyjanianów ($I/E > 1,0$) i stanowią trójfunkcyjne węzły sieci zwiększające gęstość usieciowania polimeru.

Zastosowanie jako katalizatora 2-etylo-4-metyloimidazolu [24] powoduje obniżenie temperatury poszczególnych wspomnianych powyżej reakcji oraz zwiększenie udziału homopolimeryzacji pierścieni epoksydowych, czego jednak nie potwierdzają autorzy publikacji [21].

Zaobserwowano również [17], że w wyniku zastosowania równomolowego stosunku aromatycznej żywicy epoksydowej do izocyjanianu otrzymuje się produkt o znacznej przewadze pierścieni IC nad OX. W przypadku alifatycznej żywicy epoksydowej taki sam równomolowy stosunek I/E powoduje natomiast powstawanie polimeru oksazolidonowego o niewielkim udziale struktur izocyjanurowych.

Interesującym rozwiązaniem z punktu widzenia praktyki przemysłowej jest zastąpienie katalizatorów

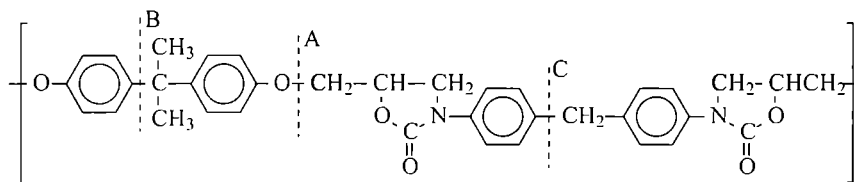
przez izocyjaniany zablokowane grupami aminowymi [24]. Po ogrzaniu do temp. 150°C następuje odblokowanie grup NCO, a uwalniana amina katalizuje proces tworzenia pierścieni heterocyklicznych — oksazolidonowych i izocyjanurowych. Układ taki jest stabilny w temperaturze pokojowej i może być przechowywany ponad miesiąc.

WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE

Budowa chemiczna substratów, ich stosunek stechiometryczny i warunki prowadzenia procesu wywierają istotny wpływ na właściwości lepkospęzyste oraz stabilność termiczną powstających polimerów [17, 22, 25, 26]. Kinjo i współpr. [17] badali produkty reakcji modyfikowanego MDI o małej lepkości (L-MDI) z aromatycznymi i alifatycznymi żywicami epoksydowymi. Gdy stosunek I/E jest równy 1,0, to wartości temperatury zeszklenia (T_g) polimerów otrzymanych z epoksydów aromatycznych lub cykloalifatycznych (eterów diglicydydowych bisfenolu A, bisfenolu F, dicykloheksanolopropanu oraz żywic nowolakowych) wynosiły ok. 200°C, natomiast w przypadku alifatycznej EP — ok. 0°C. Gdy zaś $I/E = 5,0$, temperatura zeszklenia produktów na podstawie epoksydów alifatycznych wzrastała do 10°C, a opartych na epoksydach aromatycznych — do ponad 300°C. Zjawisko to było spowodowane przewagą pierścieni izocyjanurowych nad oksazolidonowymi powstającymi w warunkach większych wartości stosunku I/E . Wraz ze zwiększaniem tego stosunku obserwowano także poszerzenie pików tangensa kąta stratności świadczące o różnych mechanizmach rozpraszania energii podczas przejścia ze stanu szklanego w stan lepkospęzisty [17].

Podobne przesunięcie wartości T_g w stronę wyższych wartości wraz ze wzrostem I/E zaobserwowano w pracy [25], gdzie badano układy MDI/eter diglicydydowy bisfenolu A/benzylodimetyloamina. Polimery o dużej zawartości IC (bardziej usieciowane) charakteryzowały się temperaturą zeszklenia dochodzącą do 300°C, podczas gdy T_g polimerów otrzymanych w warunkach nadmiaru grup epoksydowych ($I/E < 1,0$) — o mniejszej gęstości usieciowania, zatem o większej ruchliwości łańcuchów — wynosiła ok. 120°C.

Badania termogravimetryczne wskazują na wieloetapowy rozkład polimerów zawierających ugrupowania uretanowe, oksazolidonowe i izocyjanurowe. Stabilność termiczna tych ugrupowań wzrasta w szeregu: grupy uretanowe < pierścienie oksazolidonowe < pierścienie izocyjanurowe. Rozkład termiczny grup uretanowych rozpoczyna się w temp. ok. 280°C, a pierścieni oksazolidonowych w temp. ok. 330°C. Jak wynika z badań porównawczych rozkładu termicznego modelowych związków oksazolidonowych [wzór (I)], pękanie łańcucha następuje w miejscu oznaczonym symbolem A w temp. >360°C. Obniżenie temperatury początku rozkładu w badanych polimerach jest natomiast spowodowane pękaniem w miejscu oznaczonym symbolem B



(I)

wiązania pochodzącego od bisfenolu A z żywicy epoksydowej; pęknięcie to następuje dość gwałtownie w temp. ok. 350°C [27].

W jeszcze wyższej temperaturze rozkładowi ulegają pierścienie izocyjanurowe: utworzone z diizocyjanianu heksametylenowego (temp. 410°C) i pochodne pochodzące z MDI (w temp. 440°C). Wiąże się to z większą stabilnością izocyjanianów aromatycznych oraz z towarzyszącymi rozkładowi reakcjami sieciowania i tworzenia nielotnych pozostałości rozkładu, w wyniku czego ubytek masy mierzony metodą termogravimetryczną jest mniejszy. W temperaturze 450°C pęka również wiązanie w miejscu oznaczonym symbolem C.

Na stabilność termiczną polimerów oksazolidono-izocyjanurowych wpływa nie tylko budowa chemiczna monomerów, ale także stosunek zawartości pierścieni IC/OX w końcowym produkcie; czynniki te wynikają ze stosunku grup izocyjanianowych do epoksydowych w substratach.

Przedstawiony kierunek badań stwarza dość duże możliwości w zakresie modyfikacji poliuretanów i żywic epoksydowych. Doniesienia literaturowe na ten temat są jednak w ostatnich latach mniej liczne w porównaniu ze wspomnianymi już badaniami dotyczącymi polimerów o wzajemnie przenikających się sieciach; polimery takie będą przedmiotem drugiej części naszej publikacji.

LITERATURA

- Ashida K., Frish K. C.: *J. Cell. Plast.* 1972, **8**, 194.
- Nawata T., Kresta J. E., Frish K. C.: *J. Cell. Plast.* 1975, **11**, 267.
- Zhang Z., Ashida K.: *J. Cell. Plast.* 1997, **33**, 487.
- Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2000, **4**, nr 6, 11.
- Jansen B. J. P., Tamminga K. Y., Meijer H. E. H., Lemstra P. J.: *Polymer* 1999, **40**, 5601.
- Sankaran S., Chanda M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **39**, 1459.
- Sankaran S., Chanda M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **39**, 1635.
- Bascom W. D., Cottington R. L., Jones R. L., Peyser P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1975, **19**, 2545.
- Swier S., Van Mele B.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 175.
- Bucknall C. B., Partridge I. K.: *Brit. Polym. J.* 1983, **15**, 71.
- Hedrick J. L., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J. C., Wilkes G. L., McGrath J. E.: *Polymer* 1991, **32**, 2020.
- Hodgkin J. H., Simon G. P., Varley R. J.: *Polym. Adv. Tech.* 1998, **9**, 3.
- Shih W., Ma C., Yang J., Chen H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 2739.
- Cebulski S., Uhacz K.: Konferencja „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej”, Poraj 1997, str. 153.
- Harani H., Fellahi S., Bakar M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 2603.
- Speranza G. P., Peppel W. J.: *J. Org. Chem.* 1958, **23**, 1922.
- Kinjo N., Numata S., Koyama T., Narahama T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, **28**, 1729.
- Bartolotta A., Di Marco G., Carni G., D'Angelo G., Tripodo G., Fainleib A., Slinchenko E., Shtompel A., Privalko V.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 549.
- Sandler S. R.: *J. Polym. Sci., Part A-1* 1967, **5**, 1481.
- Dileone R. R.: *J. Polym. Sci., Part A-1* 1970, **8**, 609.
- Senger J. S., Yilgor I., McGarth J. E., Patsiga R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **38**, 373.
- Galante M. J., Williams J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 89.
- Kadurina T. I., Prokopenko V. A., Omelchenko S. I.: *Polymer* 1992, **33**, 3858.
- Caille D., Pascault J. P., Tighzert L.: *Polym. Bull.* 1990, **24**, 31.
- Caille D., Pascault J. P., Tighzert L.: *Polym. Bull.* 1990, **24**, 23.
- Kordomenos P. I., Kresta J. E., Frish K. C.: *Macromolecules* 1987, **20**, 2077.
- Korshak V. V.: *Vysokomol. Soed. Ser. A* 1974, **16**, 926.

Otrzymano 14 II 2002 r.

