

GRAŻYNA GROSZEK, JACEK MAZIOPA

Politechnika Rzeszowska
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów
e-mail: ggroszek@prz.rzeszow.pl

Katalizatory syntezy żywic winyloestrowych z epoksynowolaku i nienasyconego kwasu monokarboksylowego

CATALYSTS OF THE SYNTHESIS OF VINYLESTER RESINS FROM EPOXY-NOVOLAC AND UNSATURATED MONOCARBOXYLIC ACID

Summary — Activities of four amine systems [based on commercial products — Formulae (I) — (IV)] catalyzing the addition of methacrylic acid to epoxy group of novolac have been compared. The necessity of use of two various catalysts during successive stages of the reaction have been found. Reactivity was determined on the basis of the measurements of changes of epoxy and acid numbers in course of reaction, final viscosity of the product and temperature profiles of the addition (Fig. 1 and 2, Table 1 and 2). The best catalytic system consists of 2,4,6-tris(*N,N*-dimethylaminomethyl) phenol (Ancamine K-54) as catalyst I and tetrabutylammonium bromide (TBABr) as catalyst II. The following properties of styrene solution of vinylester (VE) resin, prepared in the presence of this catalytic system, were characterized: reactivity, physico-chemical properties before curing as well as functional properties after curing (Table 3).

Key words: vinylester resin, synthesis, catalysts, curing, functional properties.

Terminem „żywice winyloestrowe” (VE) określa się produkty addycji nienasyconych kwasów monokarboksylowych do ugrupowania epoksydowego żywic epoksydowych, które są następnie rozcieńczane komonomerem, najczęściej styrenem, dodawanym w ilości 30—60 % mas. [1].

Do wytwarzania żywic VE stosuje się związki epoksydowe otrzymywane np. w reakcji epichlorohydryny z fenolami wielowodorotlenowymi, takimi jak rezorcynol, katechol, hydrochinon bądź bisfenole A, F lub K. Używane są także fluorenol, oraz pochodne fenoli lub krezoli. Aby uzyskać niepalność, niekiedy wykorzystuje się związki halogenowane, przeważnie bromem [2].

Najpowszechniej spotyka się żywice VE uzyskane z dianowej żywicy epoksydowej, tj. z żywicy otrzymywanej z bisfenolu A. Ważną pozycję w asortymencie żywic winyloestrowych uzyskuje produkt na podstawie bisfenolu F i nienasyconego kwasu monokarboksylowego. W praktyce, zamiast żywicy epoksydowej z bisfenolu F stosuje się epoksynowolaki o stopniu skondensowania od 2,5 do 3,5 [3].

W syntezie żywic VE najczęściej używanymi nienasyconymi kwasami monokarboksylowymi są kwasy

metakrylowy lub akrylowy, a także kwasy dikarboksylowe lub ich bezwodniki, głównie bezwodnik kwasu maleinowego lub kwas fumarowy. Innym kwasem nienasyconym wykorzystywanym w tym procesie jest kwas krotonowy [4].

W warunkach przemysłowych proces addycji kwasu do ugrupowania epoksydowego katalizowany jest związkami o charakterze słabo zasadowym, zwłaszcza aminami. Stosowane katalizatory aminowe to np. tris(dimetyloaminometylo)fenol [5], dimetylobenzylamina [6], chlorek trietylobenzylamoniowy [7], dimetyloanilina, dietyloanilina, pirydyna [8], trimetylo- i trietyloamina [9], bądź *N*-metylomorfolina [10]. Stężenie katalizatora w procesie addycji wynosi 0,05—3,0 % mas. Prowadzenie addycji w obecności katalizatorów aminowych pozwala na uzyskanie stopnia przereagowania substratów sięgającego 98 %.

Addycji towarzyszą prawdopodobnie znane z chemii klasycznych żywic epoksydowych reakcje polimeryzacji i sieciowania, które także są katalizowane aminami [11]. Stanowi to główne źródło trudności prowadzenia procesu addycji kwasu monokarboksylowego do ugrupowania epoksydowego. Z tego względu w przypadku epoksynowolaków proces prowadzi się zwykle w roz-

puszczalniku organicznym, np. w octanie 1-metoksy-2-propanolu lub ksylenie [12].

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki poszukiwania nowych katalizatorów lub układów katalizatorów addycji kwasu metakrylowego do handlowych epoksynowolaków oraz wytypowania odpowiednich warunków tej reakcji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

Jako podstawowe substancje wyjściowe posłużyły:

— Epoksynowolaki „Araldit 1138” firmy Ciba i D.E.N. 438 firmy Dow Chemical Co., obydwie o nominalnej liczbie epoksydowej (*LEP*) 0,56—0,57 mol/100 g i stopniu skondensowania 3,5.

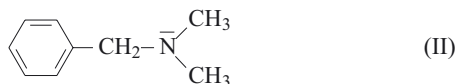
— Kwas metakrylowy (KMA) techniczny, firmy Elf Atochem SA, stabilizowany fabrycznie hydrochinonem, używany bez oczyszczania.

W charakterze aminowych katalizatorów addycji zastosowano następujące dostępne na rynku handlowym związki:

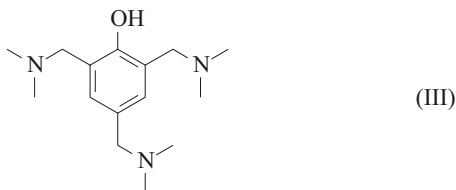
— 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en — „Amicure DBUE”, firmy Air Products (Chemicals), o wzorze:



— 1-benzyl-1,1-dimetyloaminę — „Ancamine BDMA” firmy Air Products (Chemicals), o wzorze:

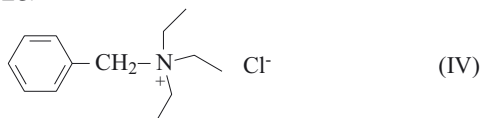


— 2,4,6-tris(*N,N*-dimetyloaminometylo)fenol — „Ancamine K-54” firmy Air Products (Chemicals), o wzorze:



— bromek tetrabutylamoniowy (*n*-Bu)₄N⁺Br⁻ (TBABr) firmy Fluka,

— chlorek benzylotrietyloamoniowy (TEBACl) firmy Aldrich, o wzorze:



Ponadto wykorzystano następujące związki:

— styren techn., fabrycznie stabilizowany, Firma Chemiczna Dwory SA, Oświęcim;

— nadtlenek benzoilu (NB) „Interox BP-50-P1”, firmy Peroxid Chemie GmbH;

— 2,5-di-*tert*-butylohydrochinon firmy Eastman Kodak;

— *N,N*-dimetyloanilinę (DMA), 10-proc. roztwór w ksylenie, firmy P.P.H. POCh, Gliwice;

— keton metylowoetylowy (MEK) firmy Aldrich.

Synteza żywicy winyloestrowej

W reaktorze szklanym pojemności 500 cm³ sporządzano 70-proc. roztwór żywicy epoksynowolakowej w ketonie metylowoetylowym (czas rozpuszczania żywicy w MEK wynosił ok. 12 h). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano inhibitor (2,5-di-*tert*-butylohydrochinon), katalizator I (por. dalszy tekst) i kwas metakrylowy. Intensywnie mieszając, ogrzewano układ reakcyjny w temp. 70—80 °C, w atmosferze azotu. Postęp reakcji śledzono oznaczając liczbę kwasową (*LK*) i liczbę epoksydową (*LEP*) mieszaniny reakcyjnej. Po ok. 5 h trwania procesu układ chłodzono do temp. 40 °C i dodawano katalizator II. Proces uznawano za zakończony, gdy *LEP* osiągała wartość <0,07 mol/100 g. Następnie, za pomocą strumienia azotu usuwano rozpuszczalnik w ciągu ok. 20 min. Produkt addycji chłodzono do temp. 40 °C i wprowadzano do niego styren w ilości do ok. 30 % mas. w stosunku do masy końcowej żywicy.

Metody analityczne

— Liczbę kwasową (*LK*) żywic określano wg normy podanej w tabeli 3.

— Liczbę epoksydową (*LEP*), tj. liczbę moli epoksydowych w 100 g próbki, oznaczano zgodnie z normą podaną w tabeli 3.

— Czas żelowania (τ_z^{35}) [badany w układzie 25 g żywicy + 0,5 g NB (w postaci 50-proc. pasty we ftalanie dibutylowym) + 0,5 cm³ 10-proc. roztworu DMA w ksylenie] odczytywano z krzywych utwardzania rejestrowanych w żelpenetratorze — urządzeniu skonstruowanym zgodnie z normą DIN 16 945 i PN-87/C-89082; czas żelowania odpowiada chwili osiągnięcia przez badaną próbkę lepkości >50 Pa · s.

— Lepkość określano wg normy podanej w tabeli 2 w przyrządzie „Rheotest 2®” firmy Rheotest Messgeräte, Medingen (dawna NRD) w temp. 25 °C, stosując szybkość ścinania 81 s⁻¹ i naprężenie styczne 9,79 N/m².

— Utwardzanie (tzw. aminowe) prowadzono zgodnie z opisem w normie PN-87/C-89082/15, tj. w obecności NB jako inicjatora rodnikowego i DMA, jako przyspieszacza.

— Reaktywność badanego układu (*R*) obliczano wg równania:

$$R = \frac{T_{maks} - 35\text{ }^{\circ}\text{C}}{\tau_{T_{maks}} - \tau_{35^{\circ}}} \quad (1)$$

gdzie: T_{maks} — temperatura szczytu egzotermicznego, $\tau_{T_{maks}}$ — czas osiągnięcia temperatury szczytu egzotermicznego, $\tau_{35^{\circ}}$ — czas osiągnięcia temp. 35 °C [13].

Wartości te odczytuje się z temperaturowego profilu żelowania żywicy zarejestrowanego przy użyciu żelpenetratora.

— Właściwości mechaniczne żywicy po utwardzeniu jej w 70-proc. roztworze w styrenie określano według norm zestawionych w tabeli 3.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W stosowanych warunkach reakcji (podane w nagłówku tabeli 1 ilości reagentów i temperatura) addycja w nieobecności katalizatora nie zachodziła. Niezbędna jest choćby minimalna ilość katalizatora, gdyż długo-trwałe ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej bez katalizatora, nawet w obecności gazu obojętnego i inhibitorów polimeryzacji, prowadzi w końcu do jej żelowania.

Wstępne próby wykorzystania tylko jednego z katalizatorów badanych w niniejszej pracy zakończyły się niepowodzeniem. Szybkość reakcji addycji była tak niewielka, że układ żelował przed uzyskaniem zadowalającego stopnia przereagowania. Dopiero użycie układu dwóch katalizatorów pozwoliło na uzyskanie pozytywnego wyniku.

Tabele 1 i 2 przedstawiają efektywność katalityczną badanych układów katalizatorów w reakcji addycji. Jak wynika z uzyskanych wyników najsukuteczniejszy jest układ złożony z „Ancamine K-54”, jako katalizatora I

i TBABr, jako katalizatora II (największa wartość R w obydwu tabelach, próbki 2 i 5).

Lepkość żywicy epoksynowolakowej jest w temperaturze reakcji zbyt duża, aby zapewnić efektywne mieszanie, dlatego konieczne jest zastosowanie rozpuszczalnika. Użycie do tego celu MEK jest spowodowane jego korzystną temperaturą wrzenia, wynoszącą 80 °C. Pozwala to na skuteczne ograniczenie temperatury w reaktorze, mimo małej efektywności mieszania ze względu na wciąż jeszcze dużą lepkość mieszaniny reakcyjnej. Niedogodnością może być tu obecność w MEK śladów produktów jego utleniania, które, w połączeniu z aminą, mogą tworzyć układ inicjujący polimeryzację kwasu metakrylowego. Tę wadę MEK niweluje stosowany podczas badań inhibitor — 2,5-di-*tert*-butylohydrochinon.

Rysunek 1 przedstawia profile temperaturowe utwardzania aminowego otrzymanych żywic. Potwierdza on największą reaktywność próbek 2 i 5.

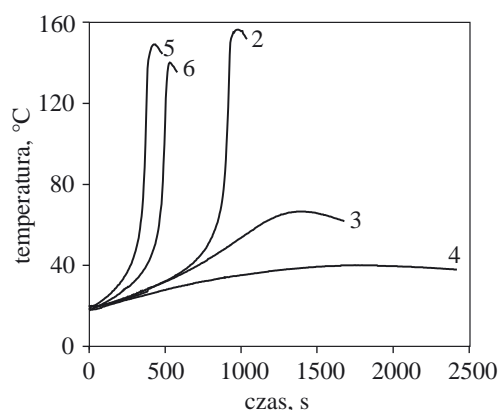
Układ żywica VE/styren (w postaci 70-proc. roztworu styrenowego) utwardzono w MEK w obecności takiego samego układu katalitycznego (K-54 + TBABr) jak próbkę 5 z tabeli 2. Wyniki badania właściwości fizykochemicznych i reaktywności tak uzyskanej w ilości 0,5 kg próbki 7 przed utwardzeniem oraz oceny właściwości użytkowych po utwardzeniu przedstawiają tabela 3 i rys. 2.

T a b e l a 1. Efektywność układów katalitycznych w mieszaninie reakcyjnej obejmującej „Araldit 1138” (100 g), MEK (43 g), KMA (49 g), 2,5-di-*tert*-butylohydrochinon (0,2 g); właściwości wyjściowe mieszaniny: LEP = 0,286 mol/100 g, LK = 164 mg KOH/g
T a b l e 1. Efficiency of catalytic systems in the reaction mixture consisting of Araldit 1138 (100 g), MEK (43 g), KMA (49 g) and 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone (0.2 g). Initial properties of the mixture: LEP = 0.286 mol/100 g, LK = 164 mg KOH/g

Nr próbki	Kat. I 0,5 g	LEP mol/100 g	LK mg KOH/g	Kat. II 0,5 g	LEP mol/100 g	LK mg KOH/g	Lepkość w temp. 25 °C cP	τ_z^{35} min	R °C/min
1	TBABr	Po 2 h prowadzenia procesu nastąpiło żelowanie układu							
2	K-54	po 5 h		TBABr	po 28 h		660	10	17,3
		0,277	153		0,03	30			
3	BDMA	po 23 h		TBABr	po 35 h		100	16	0,4
		0,109	66		0,067	38			
4	DBUE	po 12 h		TBABr	po 29 h		160	10	2,4
		0,175	93		0,048	24			

T a b e l a 2. Efektywność działania układów katalitycznych w mieszaninie reakcyjnej obejmującej żywicę D.E.N 438 (100 g), MEK (43 g), KMA (49 g), 2,5-di-*tert*-butylohydrochinon (0,2 g); właściwości wyjściowe mieszaniny: LEP = 0,286 mol/100 g, LK = 164 mg KOH/g
T a b l e 2. Efficiency of catalytic systems in the reaction mixture consisting of D.E.N. 438 resin (100 g), MEK (43 g), KMA (49 g) and 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone (0.2 g). Initial properties of the mixture: LEP = 0.286 mol/100 g, LK = 164 mg KOH/g

Nr próbki	Kat. I 0,5 g	LEP mol/100 g	LK mg KOH/g	Kat. II 0,5 g	LEP mol/100 g	LK mg KOH/g	Lepkość w temp. 25 °C cP	τ_z^{35} min	R °C/min
5	K-54	po 5 h		TBABr	po 18 h		220	4	38
		0,250	142		0,03	11			
6	TEBACl	po 10 h		TBABr	po 22 h		140	6	32,4
		0,105	55		0,04	20			

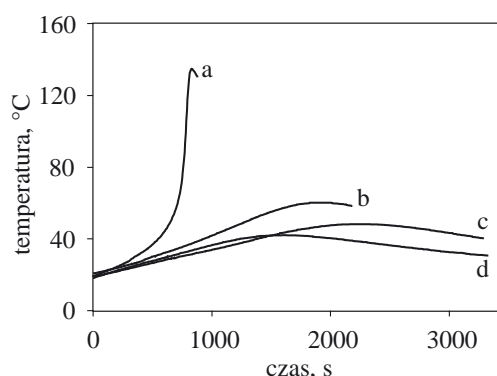


Rys. 1. Profile temperaturowe żywic podczas utwardzania aminowego (25 g żywicy, 1,5 g NB, 1,5 cm³ DMA w postaci 10-proc. roztworu w ksylenie); numery krzywych odpowiadają próbkom z tabel 1 i 2

Fig. 1. Temperature profiles of the resins during amine curing (25 g of the resin, 1.5 g of NB, 1.5 cm³ of DMA as 10 % solution in xylene). Curves' numbers relate to the samples from Tables 1 and 2

Okazało się, że do żelowania tego typu żywic wskazane jest stosowanie utwardzania aminowego (rys. 2). Dodawane ilości inicjatora i utwardzacza są większe niż zalecane w normie. Pozwala to na uzyskanie czasu żelowania wynoszącego 8—10 min i maksymalnej temperatury żelowania przekraczającej 140 °C. Parametry te można zmieniać dobierając odpowiednie ilości inicjatora i przyspieszacza.

Cechy użytkowe żywic po utwardzeniu są w pełni wystarczające do ich typowych zastosowań jako składników laminatów chemoodpornych. Właściwości wytrzymałościowe są wprawdzie nieco gorsze niż podawane przez producentów tego typu żywic (np. „Derakane Momentum 470-300” [3]), ale przyczyną może być nie-



Rys. 2. Reaktywność próbki 7 (por. tekst) w różnych warunkach utwardzania aminowego; do 25 g żywicy dodano: a) 1,5 g NB, 1,5 cm³ DMA; b) 1,5 g NB, 0,5 cm³ DMA; c) 1,0 g NB, 1,5 cm³ DMA; d) 0,5 g NB, 0,5 cm³ DMA (DMA w postaci 10-proc. roztworu w ksylenie)

Fig. 2. Reactivity of the sample No 7 (see text) at various conditions of amine curing. The following reagents were added to 25 g of a resin: a) 1.5 g of NB, 1.5 cm³ of DMA; b) 1.5 g of NB, 0.5 cm³ of DMA; c) 1.0 g of NB, 1.5 cm³ of DMA; d) 0.5 g of NB, 0.5 cm³ of DMA (DMA as 10 % solution in xylene)

całkowite usunięcie rozpuszczalnika z żywicy przed jej utwardzeniem.

PODSUMOWANIE

Przebadano cztery oparte na produktach handlowych układy katalityczne addycji nienasyconego kwasu monokarboksylogowego do ugrupowania epoksydowego epoksynowolaku. Stwierdzono konieczność stosowania dwóch różnych katalizatorów na kolejnych etapach reakcji. Układ katalityczny „Ancamine K-54” + bromek tetrabutylamoniowy pozwala na przereagowanie sub-

T a b e l a 3. Właściwości fizykochemiczne i reaktywność nieutwardzonej próbki 7 otrzymanej jak próbka 5 z tabeli 2 i rozcieńczonej do 70 % w styrenie oraz jej właściwości użytkowe po utwardzeniu

T a b l e 3. Physicochemical properties and reactivity of uncured sample No 7, prepared as sample No 5 from Table 2 and diluted to 70 % in styrene as well as its functional properties after curing

Właściwości żywicy:	Jednostka	Wartość	Norma polska
nieutwardzonej			
Liczba kwasowa (LK)	mg KOH/g	26	PN-87/C-89082/11
Liczba epoksydowa (LEP)	mol/100 g	0,05	PN-87/89085/13
Czas żelowania (τ_z^{35})	min	8	—
Lepkość w 25 °C	cP	130	PN-88/C-89404
Reaktywność (R)	°C/min	16,2	—
po utwardzeniu			
Wytrzymałość na zginanie	MPa	62	PN-79/C-89027
Moduł przy zginaniu	MPa	2930	PN-82/C-89059
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	28,5	PN-81/C-89034
Moduł przy rozciąganiu	MPa	2450	PN-82/C-89051
Wydłużenie względne przy zerwaniu	%	1,16	PN-81/89034
Udarność metodą Charpy	kJ/m ²	4,86	PN-82/C-89066
Twardość metodą Barcola	deg	24	—

stratów w stopniu odpowiadającym wartości $LEP < 0,07$ mol/100 g i otrzymanie żywicy, która po utwardzeniu ze styrenem charakteryzuje się właściwościami użytkowymi zbliżonymi do odpowiednich właściwości handlowych produktów tego rodzaju.

LITERATURA

1. Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: „Żywice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986.
2. *Pat.* WO 11 193 (1993).
3. Materiały branżowe firmy Dow Chemical Co., 125-00928-600X SMG (2000).
4. Bratychak M. W., Dukh O. I., Brzozowski Z. K.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1997, **A34**, nr 2, 389.
5. *Pat. polski* 171 308 (1993).
6. *Pat. europ.* 713 015 (1995).
7. *Pat. europ.* 534 202 (1993).
8. *Pat. USA* 2 484 487 (1949).
9. *Pat. USA* 3 397 227 (1948); *pat. jap.* 6 902 685 (1969).
10. *Polskie zgłosz. pat.* 333 306 (1999).
11. Ellis B.: „Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, Blackie Academic & Professional, I wyd., 1993.
12. *Pat. USA* 5 436 279 (1995).
13. Paauw M., Pizzi A.: *J. Polym. Sci.* 1993, **50**, 1287.