

ANNA ŻMIHORSKA-GOTFRYD

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Powstańców Warszawy 6/1, 35-114 Rzeszów
e-mail: anzmigot@prz.rzeszow.pl

Kompozycje polimerowe na podstawie butoksylowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej modyfikowanej prepolimerami uretanowymi z końcowymi grupami izocyjanianowymi

POLYMER COMPOSITIONS BASED ON BUTOXYLATED MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN MODIFIED WITH URETHANE PREPOLYMERS WITH ISOCYANATE END-GROUPS

Summary — Butoxylated melamine-formaldehyde resins (BMF) and two grades of urethane oligomers with isocyanate end-groups (PUR-izo) based on toluilene diisocyanate and oligooxypropylenediol or oligooxyalkylenetriol have been obtained. Physicochemical properties of these products were determined (Tables 1, 2) and basing on the IR and H^1 NMR spectra their chemical structures were determined (Figs 1—6). Varnish coatings have been prepared from BMF and PUR-izo, differing with the type and the content (3—10 weight %) of the oligourethane modifiers. The effects of these two factors on the functional properties of coatings have been determined. It has been stated that the coatings showed very good adhesion to the substrate, high impact strength and their elasticity and hardness were much better than of unmodified BMF resin (Table 3). There was also found the cured BMF-PUR-izo compositions showed good thermal stability (Table 4) and excellent chemical resistance.

Key words: butoxylated melamine-formaldehyde resin, urethane prepolymers with isocyanate groups, chemical modification, varnish coatings, mechanical and thermal properties, chemical resistance.

Modyfikacja znanych i powszechnie stosowanych polimerów daje możliwość otrzymywania nowych materiałów o korzystnych właściwościach użytkowych. Produkty kondensacji melaminy z formaldehydem, nazywane z reguły żywicami melaminowo-formaldehydowymi, ze względu na swoje właściwości są powszechnie stosowane m.in. do tłoczyw, laminatów, klejów [1, 2], a produkty ich eteryfikacji butan-1-olem lub innymi alkoholami wykazuje się jako materiały powłokowe [3—5].

Budowa chemiczna żywic melaminowo-formaldehydowych wskazuje na możliwość ich modyfikacji na drodze chemicznej dzięki obecności grup funkcyjnych — hydroksymetylowych, iminowych, aminowych. Modyfikatorami mogą być m.in. prepolimery uretanowe zakończone grupami izocyjanianowymi [6, 7].

Na podstawie żywic melaminowych modyfikowanych prepolimerami izocyjanianowymi otrzymywano spoiwa do laminatów charakteryzujących się dużą twardością i polyskiem [8].

Oligomerole oparte na polikondensatach melaminowo-formaldehydowych były stosowane do otrzymywania poliuretanowych tworzyw piankowych o dużej sprężystości oraz odporności na palenie [9]. Modyfikowane poliuretanami żywice stosowano także do otrzymywania klejów do drewna, które charakteryzowały się korzystnymi właściwościami mechanicznymi i dobrą odpornością na działanie wody [10, 11].

Powłoki lakiernicze o dużej odporności na uderzenia i zmienne cykle temperaturowe uzyskano w wyniku modyfikacji kondensatów melaminowych za pomocą dyspersji wodnych PUR [12—16]. Znane są mianowicie powłoki ochronne oparte na kompozycjach melaminowo-formaldehydowo-uretanowych [17], brak jest natomiast informacji na temat ich właściwości użytkowych. Dlatego też celowe wydawało się zbadanie możliwości otrzymywania tego typu kompozycji z surowców dostępnych na rynku krajowym oraz określenie właściwości powłok na ich podstawie.

W wyniku prób wstępnych, do badań opisanych w niniejszej publikacji wytypowano butoksylovaną żywicę melaminowo-formaldehydową (BMF), o zmniejszonej w stosunku do żywicy nieetyfikowanej zawartości grup hydroksymetylowych; pozwoliło to na uzyskanie — po modyfikacji prepolimerem uretanowym z końcowymi grupami izocyjanianowymi (PUR-izo) — kompozycji o mniejszej reaktywności i dłuższym „czasie życia”.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- „Rokopol D-750”: oligooksypropylenodiol o $LOH = 146$ mg KOH/g i $M_n = 750$ g/mol (producent Z.Ch. Rokita SA w Brzegu Dolnym);
- „Rokopol M-12”: oligooksyalkilenotriol o $LOH = 35$ mg KOH/g i $M_n = 3200$ g/mol (producent jw.);
- TDI: mieszanina (80%, techniczna) izomerów 2,4- i 2,6-diizocyjanianu toluilenu (Aldrich, W. Brytania);
- butan-1-ol (Fluka, Szwajcaria);
- melamina cz.d.a. (Fluka, Szwajcaria);
- formalina 36-proc. (POCh, Gliwice);
- wodorotlenek sodowy cz. (POCh, Gliwice);
- kwas *o*-fosforowy cz.d.a. (Lachema, Czechy);
- naważki analityczne: 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH (POCh, Gliwice).

Otrzymywanie prepolimerów PUR-izo

Prepolimery otrzymano wg receptury opisanej w pracy [18] stosując TDI i dwa rodzaje oligoeteroli: dwufunkcyjny „Rokopol D-750” (RD750) i trójfunkcyjny „Rokopol M-12” (RM12). „Rokopole” przed syntezą odwadniano w następujących warunkach: $T = 110^\circ\text{C}$, $t = 2,5$ h, $p = 1,33$ kPa, atmosfera ochronna N_2 ; po odwodnieniu zawartość wody w tych oligoeterolach wynosiła ok. 0,02%.

Otrzymywanie butoksylowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszało, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczano 90 g (3 mole) formaldehydu w postaci 36-proc. formaliny i alkalizowano ją do $\text{pH} = 8,2$ za pomocą 10-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Zawartość kolby ogrzewano do temp. 60°C , po czym wprowadzano do niej (w 3 porcjach) 126 g (1 mol) melaminy. Po całkowitym jej rozpuszczeniu mieszaninę ogrzewano w temp. 75°C w ciągu 15 min i przez chłodnicę zwrotną w 3 porcjach wlewano 222 g (3 mole) butan-1-olu zakwaszonego do $\text{pH} = 5$ za pomocą 75-proc. roztworu kwasu fosforowego. Zawartość kolby ogrzewano następnie w temp. 85°C przez 30 min, schładzano do temperatury pokojowej i wlewano do rozdzielacza, gdzie w ciągu 2 h nastę-

powoła rozdzielanie układu na warstwę wodną oraz żywiczną. Z tak otrzymanego produktu oddestylowywano wodę pod ciśnieniem 1,33 kPa w temp. $60\text{--}65^\circ\text{C}$ przez 75 min.

Charakterystyka produktów

Określono następujące właściwości butoksylowanej żywicy melaminowo-formaldehdowej (BMF) i prepolimerów PUR-izo:

- gęstość (za pomocą piknometru) wg PN-ISO 1183:1987,
 - lepkość mierzona wiskozymetrem „Rheotest RV 2”,
 - zawartość suchej masy w BMF wg normy [19],
 - zawartość wolnego formaldehydu w BMF metodą siarczynową [20],
 - zawartość grup hydroksymetylowych w BMF metodą jodometryczną [20],
 - zawartość grup izocyjanianowych w PUR-izo [21].
- Budowę chemiczną żywicy BMF i prepolimerów PUR-izo potwierdzono na podstawie widm IR i ^1H NMR.

Widma IR rejestrowano w zakresie $600\text{--}4000$ cm^{-1} stosując spektrometr „FT-IR PARAGON 1000” i technikę HATR; próbki w postaci błony nanoszono na kryształy ZnSe. Widma ^1H NMR rejestrowano za pomocą aparatu „TESLA 587A” (80 MHz); jako rozpuszczalnik stosowano deuterowany sulfotlenek dimetylowy (DMSO- d_6), a wzorcem wewnętrznym był tetrametylosilan (TMS).

Przygotowanie kompozycji BMF/PUR-izo i sporządzanie powłok

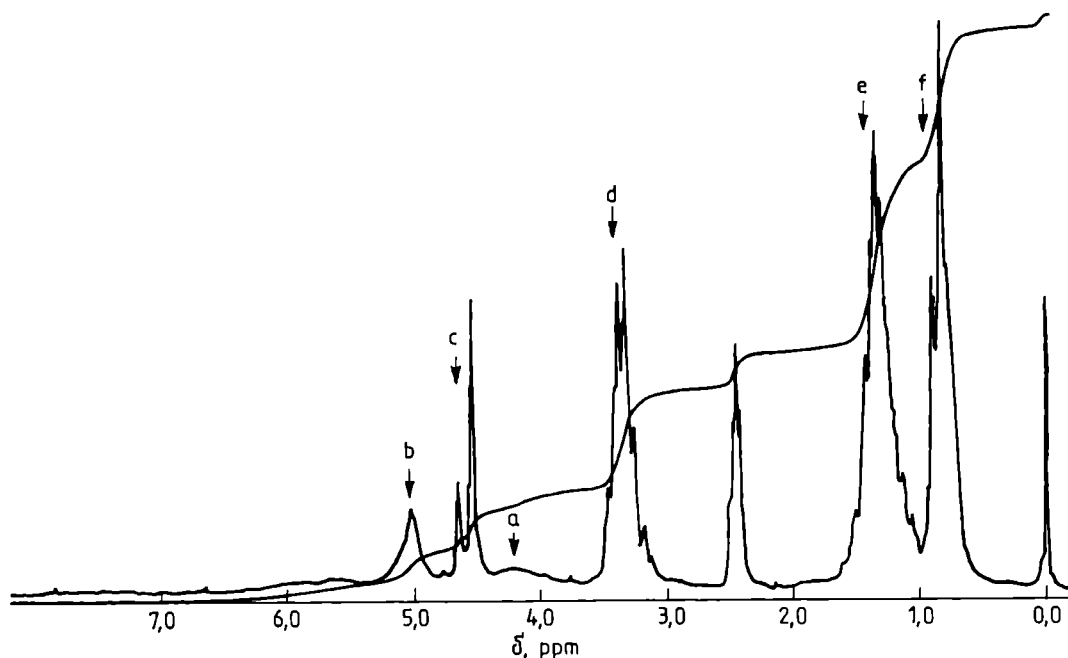
Na podstawie BMF i obu rodzajów prepolimerów PUR-izo sporządzano kompozycje polimerowe zawierające odpowiednio: 3, 5, 7 lub 10 cz. mas. prepolimeru w 100 cz. mas. kompozycji. Składniki odważano z dokładnością do 0,01 g, przez 3 min dokładnie mieszano bagietką szklaną w celu ujednoczenia kompozycji i w ciągu 15 min odpowietrzano w eksykatorze.

Z tak otrzymanych kompozycji wykonano powłoki lakiernicze na znormalizowanych płytkach szklanych i stalowych przygotowywanych zgodnie z wymogami normy [22]. Kompozycje nanoszono na płytki aplikatorem (warstwa grubości 60 μm), po czym powłoki utwardzono przez 1,5 h w temp. 110°C .

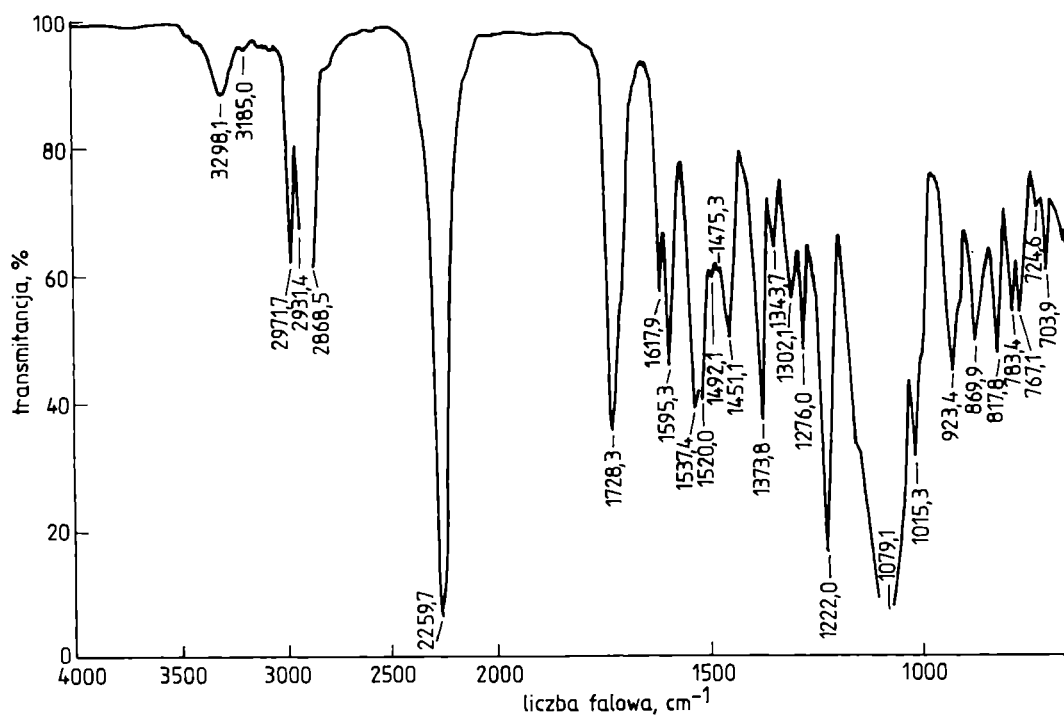
Ocena właściwości powłok lakierniczych

Określano następujące właściwości utwardzonych powłok:

- twardość względną za pomocą wahadła Persoza wg normy [23],
- przyczepność do podłoża metodą nacięć wg normy [24],
- elastyczność wg normy [25],



Rys. 2. Widmo ^1H NMR butoksyloowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej [por. wzór (I)]
 Fig. 2. ^1H NMR spectrum of butoxylated melamine-formaldehyde resin [compare the formula (I)]



Rys. 3. Widmo IR prepolimeru izocyjanianowego RD750/TDI
 Fig. 3. IR spectrum of isocyanate prepolymer RD750/TDI

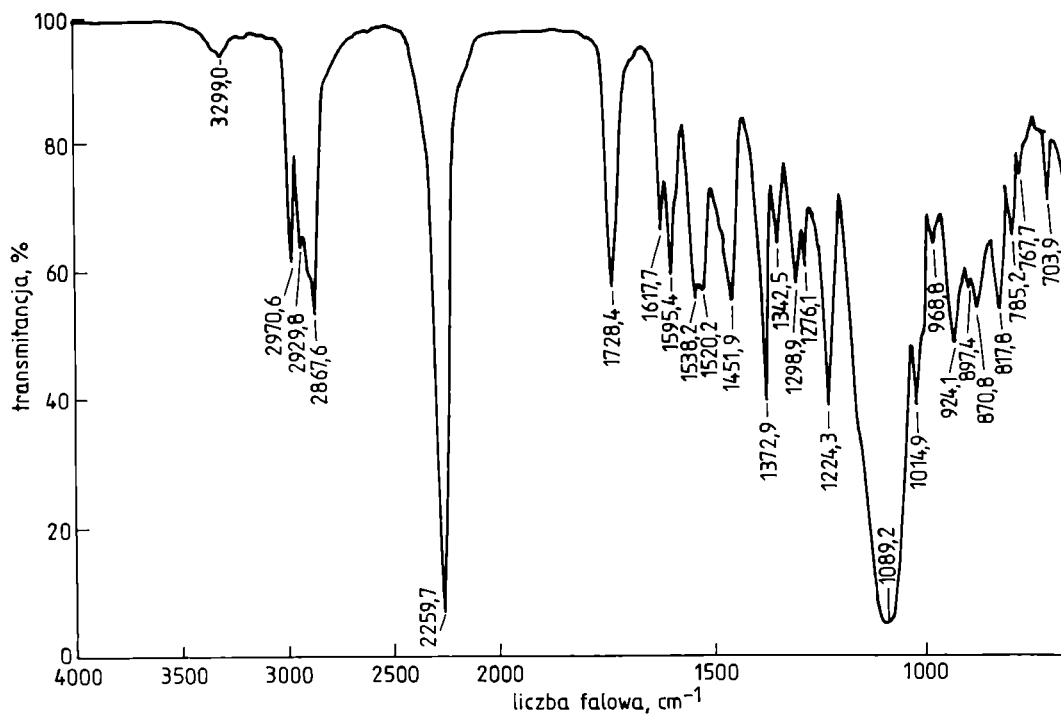
szerokie pasmo przy 4,2 ppm (a), singlet przy 5,0 ppm (b), dublet przy ok. 4,5 ppm (c), multiplet przy 3,4 ppm (d), heptaplet przy 1,5 ppm (e) oraz triplet przy 0,7 ppm (f).

Prepolimery uretanowe

Porównując przedstawione w tabeli 2 właściwości fizykochemiczne prepolimerów PUR-izo można stwier-

dzić, że prepolimer na podstawie dwufunkcyjnego oligoeterolu (RD750/TDI) ma większą gęstość i mniejszą lepkość niż jego odpowiednik z trójfunkcyjnego oligoeterolu (RM12/TDI). Zawartość końcowych grup izocyjanianowych jest porównywalna (5,37% i 5,20%).

W widmach IR przedstawionych na rys. 3 i 4 zauważa się bardzo duże podobieństwo w występowaniu pasm absorpcji charakterystycznych dla obu rodzajów prepolimerów i dlatego zostaną one omówione wspólnie.



Rys. 4. Widmo IR prepolimeru izocyjanianowego RM12/TDI

Fig. 4. IR spectrum of isocyanate prepolymer RM12/TDI

T a b e l a 2. Właściwości fizykochemiczne prepolimerów uretanowych (PUR-izo)

T a b l e 2. Physicochemical properties of urethane prepolymers (PUR-izo)

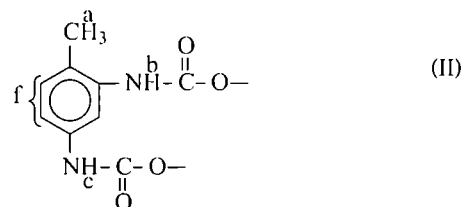
| Rodzaj prepolimeru | Gęstość g/cm ³ | Lepkość mPa · s | Oznaczona zawartość grup -NCO, % |
|--------------------|---------------------------|-----------------|----------------------------------|
| RD750/TDI | 1,42 | 1980 | 5,37 |
| RM12/TDI | 1,16 | 2200 | 5,20 |

Na obecność grup izocyjanianowych w tych produktach wskazuje pasmo absorpcyjne przy 2260 cm⁻¹. Występowanie ugrupowań uretanowych potwierdzają: I pasmo amidowe przy ok. 1731 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C=O oraz II pasmo amidowe przy 1539 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań deformacyjnych N-H i pasma drgań rozciągających N-H przy 3298 cm⁻¹.

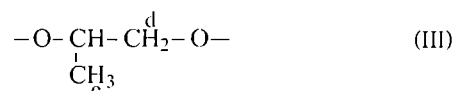
Obecność pierścienia benzenowego podstawionego w położeniu 2,4- udowadniają pasma przy 924 cm⁻¹ i 868 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań C-H w pierścieniu oraz pasmo przy 756 cm⁻¹ charakterystyczne dla podstawienia 2,6-. Pasma przy 1617 cm⁻¹ i 1595 cm⁻¹ pochodzą od drgań rozciągających C=C w pierścieniu.

O obecności ugrupowań eterowych pochodzących od oligoeteroli świadczą pasma w zakresie 1089–1079 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań rozciągających C-O-C. Pasma absorpcyjne przy 2931 cm⁻¹ i 2868 cm⁻¹, a także przy 1451 cm⁻¹ i 1374 cm⁻¹ wskazują na obecność ugrupowań -CH₂- i -CH₃ w segmentach polieterolowych.

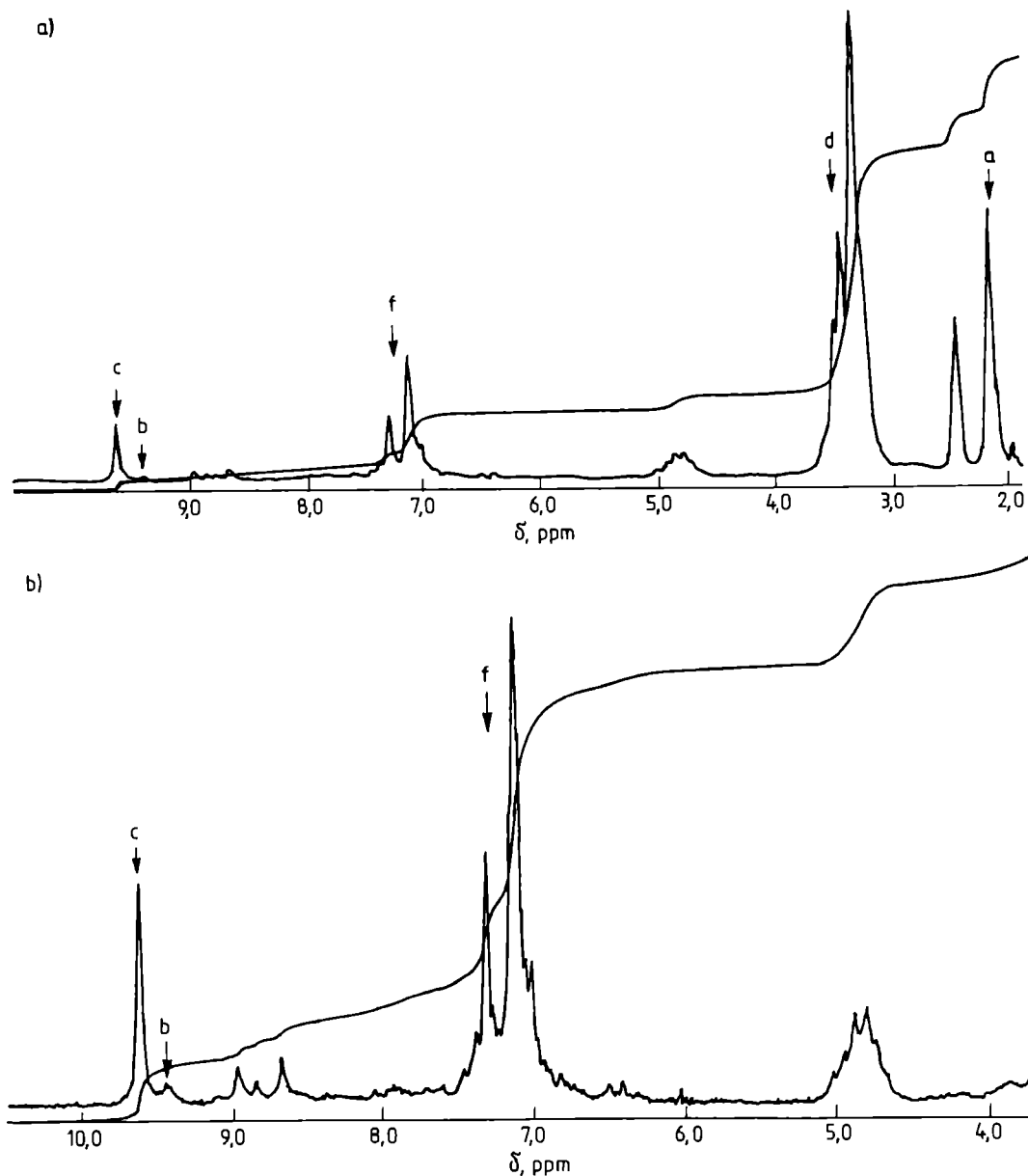
W widmach ¹H NMR prepolimerów uretanowych (rys. 5 i 6) występują sygnały pochodzące od następujących ugrupowań:



Protony grupy -NH- ugrupowania uretanowego dały dwa charakterystyczne singlety: przy 9,48 ppm (b) oraz przy 9,66 ppm (c). Singlet pochodzący od grupy -CH₃ (a) diizocyjanianu pojawia się przy ok. 2,15–2,50 ppm. Multiplet przy 6,5–7,5 ppm (f) jest charakterystyczny dla protonów pierścienia aromatycznego. Singlet przy ok. 1,9 ppm może pochodzić od protonów grupy metylenowej położonej w sąsiedztwie grupy karbonylowej. Na obecność fragmentów polioksypropylenodiolu:



w omawianych prepolimerach wskazuje dublet przy 1,0 ppm odpowiadający protonom grupy -CH₃ połączonej z ugrupowaniem metinowym (e) oraz dublet przy ok. 3,4 ppm odpowiadający protonom ugrupowania metylenowego (d). Na obecność protonu ugrupowania metinowego wskazuje singlet przy 3,6 ppm.



Rys. 5. Widmo ^1H NMR prepolimeru izocyjanianowego RD750/TDI [por. wzory (II) i (III)]; δ : 0–10 ppm (a), 4–10 ppm (b)
 Fig. 5. ^1H NMR spectrum of isocyanate prepolymer RD750/TDI [compare the formulas (II) and (III)]; δ : (a) 0–10 ppm, (b) 4–10 ppm

Właściwości powłok na podstawie kompozycji BMF-PUR-izo

T a b e l a 3. Właściwości powłok lakierniczych na podstawie kompozycji z BMF-PUR-izo

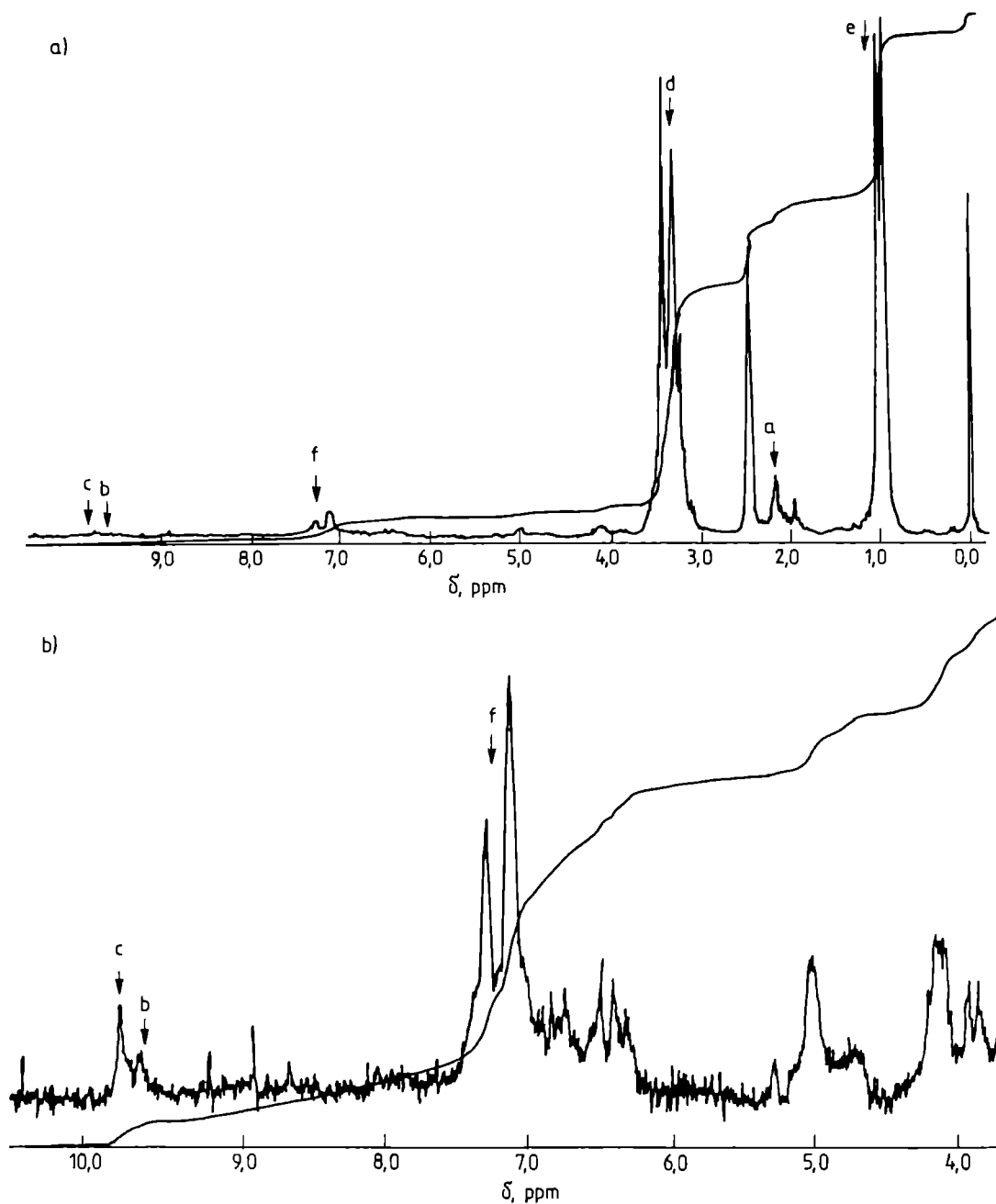
T a b l e 3. Properties of varnish coatings prepared from BMF-PUR-izo compositions

| Symbol kompozycji ^{*)} | Właściwości badanych powłok: | | | |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------------|
| | odporność na uderzenie cm | elastyczność mm | przyczepność do podłoża, stopnie | twardość względna wg Persoza |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| BMF-RD750/TDI (3) | 50 | 2 | 1. | 0,70 |
| BMF-RD750/TDI (5) | 50 | 2 | 1. | 0,58 |
| BMF-RD750/TDI (7) | 50 | 4 | 1. | 0,39 |

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------|---|----|---|----|------|
| BMF-RD750/TDI (10) | | 40 | 4 | 1. | 0,45 |
| BMF-RM12/TDI (3) | | 50 | 2 | 1. | 0,75 |
| BMF-RM12/TDI (5) | | 50 | 4 | 1. | 0,68 |
| BMF-RM12/TDI (7) | | 50 | 4 | 1. | 0,52 |
| BMF-RM12/TDI (10) | | 35 | 6 | 1. | 0,65 |
| BMF | | 50 | 6 | 1. | 0,41 |

^{*)} Liczby w nawiasach oznaczają zawartość prepolimeru w cz. mas. na 100 cz. mas kompozycji.

Z tabeli 3 przedstawiającej właściwości powłok na podstawie kompozycji BMF-PUR-izo wynika, że z reguły charakteryzują się one bardzo dobrą odpornością na uderzenie, wynoszącą 50 cm. Wyjątek stanowią kompozycje zawierające 10 cz. mas. prepolimeru uretanowego, w przypadku których wartość ta jest mniejsza i mieści



Rys. 6. Widmo ¹H NMR prepolimeru izocyjanianowego RM12/TDI [por. wzory (II) i (III)]; δ: 0—10 ppm (a), 4—10 ppm (b)
 Fig. 6. ¹H NMR spectrum of isocyanate prepolymer RM12/TDI [compare the formulas (II) and (III)]; δ: (a) 0—10 ppm, (b) 4—10 ppm

się w przedziale 35—40 cm. Powłoki ze wszystkich badanych kompozycji mają maksymalną przyczepność do podłoża (1. stopień) oraz bardzo dobrą elastyczność (2—6 mm). Bardziej elastyczne są powłoki na podstawie dwufunkcyjnego oligoeterolu (seria RD750) niż z trójfunkcyjnego (seria RM12).

Zwiększenie udziału prepolimeru w kompozycji z 3 cz. mas. do 7 cz. mas. powoduje zmniejszenie twardości względnej powłok, jednakże powłoki z kompozycji zawierających 10 cz. mas. PUR-izo wykazują wyraźny wzrost twardości. Prawdopodobnie wiąże się to z tworzeniem większej ilości wiązań poprzecznych mię-

dzy matrycą żywicy BMF a prepolimerem uretanowym, co zwiększa sztywność powłoki. Potwierdza to jednocześnie zmniejszenie odporności na uderzenie. Powłoki z serii RM12 charakteryzują się większą twardością względną niż powłoki z serii RD750.

Zbadano również stabilność termiczną niektórych kompozycji BMF-PUR-izo (tabela 4). Tak więc kompozycje BMF-PUR-izo wykazują mniejszą odporność termiczną niż niemodyfikowana żywica BMF. Dodatek prepolimeru RM12/TDI w ilości 7 cz. mas. obniża przy tym tę odporność w znacznie mniejszym stopniu niż dodatek 7 cz. mas. prepolimeru RD750. Podobną zależność

obserwowano w odniesieniu do wszystkich pozostałych kompozycji.

T a b e l a 4. Wyniki badań derywatograficznych usieciowanych kompozycji BMF-PUR-izo

T a b l e 4. Results of TG measurements of cured BMF-PUR-izo compositions

| Symbol kompozycji ^{*)} | T_p , °C | $T_{5\%}$, °C | $T_{50\%}$, °C |
|---------------------------------|------------|----------------|-----------------|
| BMF-RD750/TDI (7) | 160 | 170 | 280 |
| BMF-RM12/TDI (7) | 190 | 195 | 305 |
| BMF | 195 | 200 | 360 |

^{*)} Por. przypis pod tabelą 3.

T a b e l a 5. Odporność chemiczna usieciowanej kompozycji BMF-RM12/TDI (5) po 1-tygodniowej ekspozycji w wybranych środowiskach korozyjnych w temp. $20\pm 1^\circ\text{C}$

T a b l e 5. Chemical resistance of cured MF-RM12/TDI (5) composition after a week exposition to the selected corrosive media at temperature $20\pm 1^\circ\text{C}$

| Środowisko korozyjne | Woda destylowana | HCl 10% | NaOH 1% | NaOH 5% | H ₂ SO ₄ 3% | NH ₃ aq 10% | NaCl 10% |
|-------------------------|------------------|---------|---------|---------|-----------------------------------|------------------------|----------|
| Średni przyrost masy, % | +0,41 | +1,69 | +1,81 | +0,56 | +0,88 | +1,26 | +0,45 |

Wyniki badania odporności chemicznej jednej z kompozycji BMF-PUR-izo na działanie wybranych środowisk korozyjnych (tabela 5) świadczą o niewielkich (ok. 1–1,5%) przyrostach masy próbek po 1-tygodniowej ekspozycji. Podobnie zachowywały się próbki pozostałych kompozycji, co świadczy o ich bardzo dobrej odporności chemicznej w środowiskach zarówno kwaśnych, jak i zasadowych.

PODSUMOWANIE

W wyniku modyfikacji chemicznej butoksyloowanej żywicy MF wybranymi prepolimerami uretanowymi z końcowymi grupami izocyjanianowymi otrzymano kompozycje polimerowe, które posłużyły do wykonania powłok lakierniczych. Efektem modyfikacji był wzrost elastyczności oraz twardości względnej powłok w stosunku do ich odpowiedników bez modyfikatorów. Po-

nadto powłoki modyfikowane charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża i odpornością na uderzenie, a tylko nieco gorszą termostabilnością. Bardzo dobra odporność chemiczna kompozycji BMF-PUR-izo pozwala na stosowanie ich w charakterze powłok ochronnych w środowiskach korozyjnych.

LITERATURA

- Wirpsza Z., Brzeziński J.: „Aminoplasty”, WNT, Warszawa 1970.
- Szlezynghier W.: „Tworzywa sztuczne”, Ofic. Wyd. P. Rz., Rzeszów 1996.
- Spychaj T., Spychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
- Żmihorska-Gotfryd A.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, 566.
- Pat. jap.* 8 535 060 (1985); *C.A.*, **102**, 222 287n.
- Wirpsza Z.: *Polimery* 1996, **41**, 265.
- Pat. niem.* 4 202 972 (1993).
- Pat. jap.* 0 966 583 (1997); *C.A.*, **126**, 294 433a.
- Pat. W. Brytanii* 2 177 405 (1987).
- Pat. jap.* 06 166 860 (1994); *C.A.*, **121**, 282 151r.
- Pat. franc.* 2 592 382 (1987).
- Pat. jap.* 01 193 367 (1989); *C.A.*, **112**, 141 452s.
- Pat. jap.* 05 25 431 (1993); *C.A.*, **119**, 141 329b.
- Pat. USA* 4 794 147 (1988).
- Pat. USA* 4 791 168 (1988).
- Pat. europ.* 394 737 (1990).
- Pat. jap.* 09 194 769 (1997); *C.A.*, **127**, 222 041u.
- Król P., Żmihorska-Gotfryd A.: *Polimery* 2000, **45**, 775.
- BN-80/6321-05.
- Kastierina Ł. S., Kalinina T. N.: „Chemiczna analiza tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1965.
- Wirpsza Z.: „Poliuretany — chemia, technologia i zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
- PN-ISO-514.
- PN-80/C-81530.
- PN-EN/ISO 2409.
- PN-EN/ISO 1519.
- PN-54/C-81526.
- Penczek P., Rudnik E., Arczewska B., Ostrysz R.: *Polimery* 1995, **40**, 464.
- Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P.: *Polimery* 1992, **37**, 212.
- PN-78/C-89067.

Otrzymano 11 III 2002 r.