

EUGENIUSZ HAŁASA, MACIEJ HENECZKOWSKI

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

Utwardzanie ciekłych dianowych żywic epoksydowych adduktami poliamin z 2-merkaptobenzotiazolem i synteza tych adduktów

CURING OF BISPHENOL A-BASED LIQUID EPOXY RESINS WITH POLYAMINE—2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ADDUCTS AND SYNTHESIS OF THE ADDUCTS

Summary — Polyaddition of triethylenetetraamine (TETA) to 2-mercaptobenzothiazole (MBT) carried out in the melt at 70–75°C gave novel adducts (TM) which were liquids of low toxicity, low volatility and faint amine-like odor, insensitive to moisture, infusible (<15°C) and well miscible with epoxy resins (Table 1). When used to cure (at 20–100°C) epoxy resins, the adducts proved to be more reactive than TETA, because of the catalytic effect of the -SH groups in MBT. The TM-cured epoxy resins exhibited satisfactory mechanical properties and good resistance to chemicals, heat and water (Tables 4–6). Crystalline adducts (MM), m.p. 78–84°C, of methylenedianiline (MDA) to MBT were also prepared (Table 2). At 55°C, the pot life of the MM-cured epoxy resin compositions was much shorter than that of the compositions with MDA only. The MM-cured compositions showed better mechanical and thermal properties as compared with those cured with MDA (Table 4). They can be used as adhesives, wet lay-up laminates.

Key words: polyamines, 2-mercaptobenzothiazole, adducts, curing of epoxy resins, mechanical and thermal properties of cured compositions.

Żywice epoksydowe z dianu i epichlorohydryny są oligomerami o ciężarze cząsteczkowym (M) w przedziale od 340 do ok. 4000. W zależności od ciężaru cząsteczkowego mają one postać lepkich cieczy lub kruchych ciał stałych. Żywice te zawierają dwa rodzaje grup funkcyjnych (grupy epoksydowe oraz drugorzędowe grupy hydroksylowe) zdolnych do reakcji sieciowania. Po utwardzeniu stanowią materiały o cennych właściwościach użytkowych zależnych m.in. od polidispersyjności, defektów funkcyjności, topologii sieci, a przede wszystkim od rodzaju utwardzacza i parametrów utwardzania, z których najważniejszym jest temperatura [1–5].

Do utwardzania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych stosuje się zwykle poliaminy alifatyczne lub aromatyczne, czyste albo modyfikowane. Te ostatnie często mają postać adduktów z eterami glicydylowymi lub ciekłymi żywicami epoksydowymi [6–8].

Poszukując nowych utwardzaczy żywic epoksydowych postanowiliśmy wykorzystać do tego celu addukty cząsteczkowe poliamin alifatycznych lub aromatycznych z 2-merkaptotiazolami. Do ich syntezy wybraliś-

my z grupy poliamin alifatycznych trietylenotetraaminę (TETA), z grupy amin aromatycznych metylenodianilinę (MDA) oraz z grupy tiazoli 2-merkaptobenzotiazol (MBT). Ważną przesłanką takiego wyboru była dostępność i niska cena tych substratów. Ponadto MBT, ze względu na obecność grupy tiolowej (SH), można zaliczyć do substratów aktywnych, tj. biorących udział w reakcji utwardzania. Wbudowanie pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych tiazolowych do makrocząsteczki powinno też spowodować poprawę odporności cieplnej, na działanie grzybów, promieniowanie jonizujące i na termooksydację materiałów epoksydowych utwardzonych omawianymi adduktami. W dostępnej literaturze fachowej nie znaleźliśmy informacji na temat stosowania tego typu adduktów do utwardzania żywic epoksydowych.

Naszym celem było opracowanie optymalnych warunków syntezy adduktów MBT z TETA lub MDA, procesu utwardzania nimi ciekłych dianowych żywic epoksydowych oraz uzyskanie materiałów epoksydowych o polepszonych właściwościach użytkowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Żywica epoksydowa „Epidian 5” (producent Z. Ch. Organika-Sarżyna) o liczbie epoksydowej 0,506 mol/100 g, lepkości w temp. 25°C 26 000 mPa·s, $M_w = 413$, $M_n = 375$, średnioliczbowej funkcyjności $\bar{f} = 1,908$.

— Żywica epoksydowa „Epidian 6” (producent Z. Ch. Organika-Sarżyna) o liczbie epoksydowej 0,54 mol/100 g, lepkości w temp. 25°C 12 000 mPa·s, $M_w = 383$, $M_n = 362$, średnioliczbowej funkcyjności $\bar{f} = 1,958$.

— Trietylenotetraamina (producent Union Carbide, USA) — oleista, o przykrym zapachu ciecz, zawierająca co najmniej 95% głównego składnika, o temperaturze wrzenia 260—290°C.

— 2-Merkaptobenzotiazol (producent Z. Ch. Organika w Żarowie) o nazwie handlowej „Vulkafil MBT/proszek” i o następującej charakterystyce: temperatura topnienia co najmniej 173°C, zawartość głównego składnika co najmniej 96%, zawartość żelaza < 0,1%, rozpuszczalny w acetonie.

— Metylenodianilina (producent BASF, Niemcy) — granulki, o zabarwieniu jasnożółtym, temperaturze topnienia 93°C, liczbie aminowej 104.

Otrzymywanie adduktów

Addukty TETA z MBT

Do reaktora wprowadza się 100 cz. mas. trietylenotetraaminy i ogrzewa w temp. 65—70°C. Mieszając wprowadza się małymi porcjami 60 cz. mas. 2-merkaptobenzotiazolu w postaci proszku w ciągu 90 minut, utrzymując temp. 70—75°C. MBT jako słaby kwas szybko reaguje z silnie zasadową TETA; w miarę postępu reakcji wzrasta lepkość mieszaniny reakcyjnej. Po wprowadzeniu ok. 40 cz. mas. MBT może nastąpić niepożądane jego zbrzylenie. Aby temu zapobiec, podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 75—80°C i przedłuża czas wprowadzania pozostałych 20 cz. mas MBT. Po zakończeniu dozowania MBT mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu 30 minut w temp. 70—75°C, a następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i pozostawia na 144 h (dojrzwianie). Tak otrzymany addukt ma symbol 60 TM.

Otrzymując addukty o symbolach 50 TM, 70 TM i 80 TM postępuje się jak wyżej, lecz stosuje się na 100 cz. mas. TETA odpowiednio 50, 70 albo 80 cz. mas. MBT. Wszystkie te addukty są lepkiemi cieczami, słabo rozpuszczalnymi w wodzie.

Addukty MDA z MBT

Mieszaninę o składzie 100 cz. mas. rozdrobnionej metylenodianiliny i 17 cz. mas. 2-merkaptobenzotiazolu umieszcza się w reaktorze i ogrzewa do temp. 90—95°C, do jej stopienia. Następnie miesza się ją w tej temperaturze i wylewa na folię polietylenową. Powstające łuski adduktu o symbolu 17 MM rozdrabnia

się w celu ułatwienia ich rozpuszczenia się w żywicy epoksydowej.

Postępując podobnie jak w przypadku otrzymywania adduktu 17 MM, lecz stosując na 100 cz. mas. MDA 34 cz. mas. MBT otrzymuje się addukt o symbolu 34 MM. Addukty 17 MM i 34 MM są krystalicznymi ciałami stałymi.

Sporządzanie kompozycji epoksydowych

Kompozycje A

Kompozycje epoksydowe A (z adduktami 60 TM i 70 TM) przygotowuje się w wyniku dokładnego wymieszania w temperaturze pokojowej:

— 100 cz. mas. „Epidianu 5” z 18 cz. mas. adduktu 60 TM lub z 19 cz. mas. adduktu 70 TM, albo

— 100 cz. mas. „Epidianu 6” z 19 cz. mas. adduktu 60 TM lub z 20 cz. mas. adduktu 70 TM.

Kompozycje te na początkowym etapie mieszania są niejednorodnie; mają one wówczas lepkość w zakresie 6000—8000 mPa·s. Wskutek reakcji egzotermicznej z udziałem składników kompozycji ich temperatura wzrasta do 35—40°C, stają się one jednorodne, przejrzyste, a ich lepkość maleje do 3000—4000 mPa·s. Odlane próbki utwardza się w następujących warunkach: 24 h w temp. 23°C, 2 h w temp. 70°C i 3 h w temp. 100°C.

Kompozycje B

Kompozycje epoksydowe B (z adduktami 17 MM i 34 MM) sporządza się w następujący sposób: 100 cz. mas. „Epidianu 5” ogrzewa się do temp. 90°C i do gorącej żywicy wprowadza 28 cz. mas. adduktu 17 MM lub 32 cz. mas. adduktu 34 MM.

Całość miesza się w tej temperaturze aż do całkowitego rozpuszczenia adduktów. Następnie kompozycję chłodzi się do temp. 55°C i odlewa próbki, które utwardza się w ciągu 16 h w temp. 55°C, 2 h w temp. 125°C i 2 h w temp. 175°C.

Kompozycje epoksydowe A i B sporządzano stosując addukty (w przeliczeniu na czyste aminy) w ilości mniejszej o ok. 8% od stechiometrycznej w stosunku do zawartości grup epoksydowych. Uzupełnienie do stosunku stechiometrycznego stanowił 2-merkaptobenzotiazol zawarty w adduktach.

Metody oceny produktów

— Lepkość ciekłych adduktów typu TM określano w temp. 25°C za pomocą wiskozymetru Höpplera wg PN-86/C-89082/04.

— Liczbę aminową adduktów typu TM i MM oznaczano rozpuszczając próbki w alkoholu izopropylowym i miareczkując 0,2 N kwasem solnym.

— Temperaturę mięknienia oznaczano metodą P i K wg PN-73/C-04021.

— Strukturę adduktów TM i MM oraz konwersję grup epoksydowych w trakcie utwardzania żywic tymi adduktami analizowano metodą IR za pomocą spektro-

fotometru model "Specord M-80", Carl Zeiss Jena. Próbkę samego adduktu i żywicy z adduktem do tych badań sporządzano w postaci błony między foliami z polietylenu, w roztworze benzenu lub w postaci pastylek z KBr.

Właściwości żywic utwardzonych adduktami TM i MM badano zgodnie z następującymi normami:

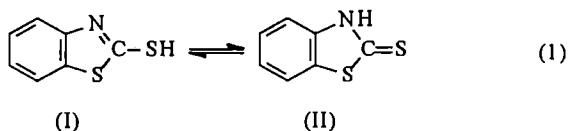
- wytrzymałość na zginanie wg PN-79/C-89027;
- udarność bez karbu metodą Charpy wg PN-81/C-89029;
- twardość metodą wgniotu kulki wg PN-93/C-89090;
- temperaturę ugięcia metodą Martensa wg PN-90/C-89025;
- oporność powierzchniową właściwą wg PN-71/E-04405;
- oporność właściwą skrośną wg PN-86/E-04405;
- współczynnik stratności dielektrycznej wg PN-86/E-0443;
- przenikalność dielektryczną ($f = 1$ kHz) wg PN-86/E-0443;
- wytrzymałość dielektryczną wg PN-96/IEC-243-1.

Chłonność wody i odporność chemiczną określano stosując próbki w postaci krążków średnicy 50 mm i grubości 3 mm po ekspozycji w wodzie w ciągu 24 h lub po ekspozycji w wodzie i roztworach chemicznych po 14 dobach.

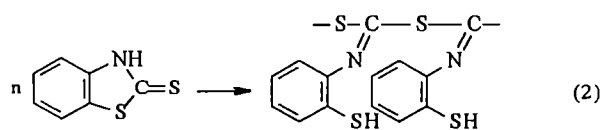
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka adduktów TM i MM

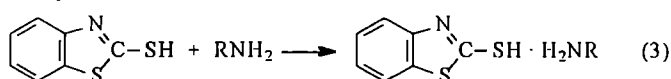
Użyty do syntezy omawianych adduktów 2-merkaptobenzotiazol może istnieć w dwóch tautometrycznych postaciach: tiolowej (I) i tionowej (II) [9]:



Postać tionowa (tiokarbonylowa) zawierająca wiązanie C=S w pewnych warunkach może polimeryzować [10]:



natomiast postać tiolowa łatwo tworzy z aminami addukty cząsteczkowe (sole):



Addukty tego rodzaju otrzymuje się wieloma metodami i z różnymi aminami. Jak wynika z części do-

świadczałnej, addukty typu TM otrzymaliśmy w masie w reakcji TETA z MBT w temp. 70–75°C. Charakterystykę tych adduktów zawiera tabela 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne adduktów trietylenotetraaminy z 2-merkaptobenzotiazolem (TM)

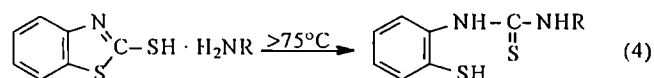
Tabela 1. Physicochemical property data on triethylenetetraamine—2-mercaptobenzothiazole adducts (TM)

Właściwości	Rodzaj adduktu				Sama TETA
	50 TM	60 TM	70 TM	80 TM	
Lepkość w temp. 25°C, mPa·s	2000	3500	12 000	26 000	0,98
Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	1,29	1,30	1,32	1,38	
Liczba aminowa bezpośrednio po syntezie, mgKOH/g	724	717	710	718	
Liczba aminowa po 30 dobach, mgKOH/g	713	—	720	—	
Czas żelowania żywicy w temperaturze pokojowej ^{*)} , min	70	72	80	120	

^{*)} Czas żelowania próbki 20 g.

Dane zawarte w tej tabeli wskazują, że lepkość adduktów typu TM zależy od wzajemnego stosunku MBT:TM. Są one stabilne, o czym świadczy mała zmienność ich liczby aminowej w funkcji czasu; ponadto, jak wynika z równania (3), w trakcie syntezy adduktów nie maleje zawartość czynnych atomów wodoru.

Korzystna temperatura syntezy omawianych adduktów zawiera się w przedziale 70–75°C. W niższej temperaturze szybkość addycji między TETA i MBT jest zbyt mała oraz tworzą się grudki nieprzereagowanego MBT, zwłaszcza wówczas, gdy stosuje się znaczne ilości MBT w stosunku do TETA. W wyższej temperaturze istnieje zaś obawa, że może nastąpić reakcja otwarcia pierścienia tiazolowego w addukcie:



Addukty TM są mało wrażliwe na wilgoć, mało toksyczne, o małej prężności par i słabym zapachu amin. Nie krzepną nawet wtedy, gdy udział w nich MBT jest duży (addukt 80 TM) oraz nie krystalizują. W temperaturze pokojowej są słabo rozpuszczalne w wodzie i TETA, natomiast w temp. 70–80°C rozpuszczają się w TETA. Łatwo mieszają się z ciekłymi żywicami epoksydowymi.

Addukty te mogą zawierać trzy rodzaje ugrupowań:

- wolne nieprzereagowane grupy SH z MBT,
- wiązania grup SH z pierwszorzędowymi grupami aminowymi NH₂,
- wiązania grup SH z drugorzędowymi grupami aminowymi NH.

W widmie IR badanych adduktów nie obserwuje się jednak pasma absorpcji przy częstotliwości 2530 cm⁻¹

układu żywica/MBT znacznie się skraca. Jest on nieco krótszy w przypadku układu z „Epidianem 6” niż z „Epidianem 5”.

W efekcie addycji otrzymuje się kruche, termoplastyczne, przezroczyste produkty, całkowicie rozpuszczalne w acetonie, o temperaturze mięknięcia zależnej od temperatury tej reakcji (tabela 3). Zatem nie ma tu żadnych oznak sieciowania żywic.

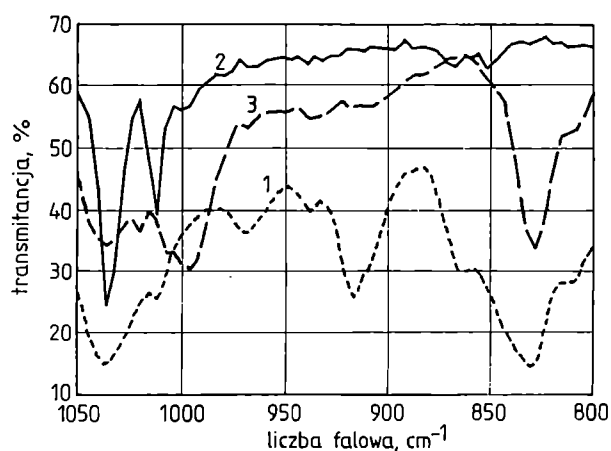
T a b e l a 3. Wpływ temperatury addycji samego 2-merkaptobenzotiazolu do ciekłych żywic epoksydowych na temperaturę mięknięcia produktów addycji¹⁾

T a b l e 3. The softening points of adducts in relation to the temperature of addition of 2-mercaptobenzothiazole alone to liquid epoxy resins

Rodzaj żywicy	Temperatura mięknięcia, °C
„Epidian 5”	20—31
	35—42
	40—46
	48—57
„Epidian 6”	21—29
	38—46
	43—52
	50—59

¹⁾ Próbką: 10 g żywicy „Epidian 5” + 8,5 g MBT lub 10 g żywicy „Epidian 6” + 8,7 g MBT.

W widmie IR produktu addycji z MBT pasmo absorpcji przy częstotliwości 916 cm^{-1} , charakterystyczne dla grup epoksydowych [11, 12], zupełnie zanika (rys. 2).



Rys. 2. Widma IR ciekłej żywicy epoksydowej (1), 2-merkaptobenzotiazolu (MBT) (2) oraz produktu ich addycji w temp. 80°C w warunkach stosunku molowego MBT: żywica = 2:1 (3)

Fig. 2. IR spectra of (1) liquid epoxy resin, (2) 2-mercaptobenzothiazole (MBT), and (3) the (2:1 by mole) MBT—resin adduct at 80°C

Należy przypuszczać, że w temp. 70—90°C zmienia się stosunek tautomerycznych postaci MBT na korzyść

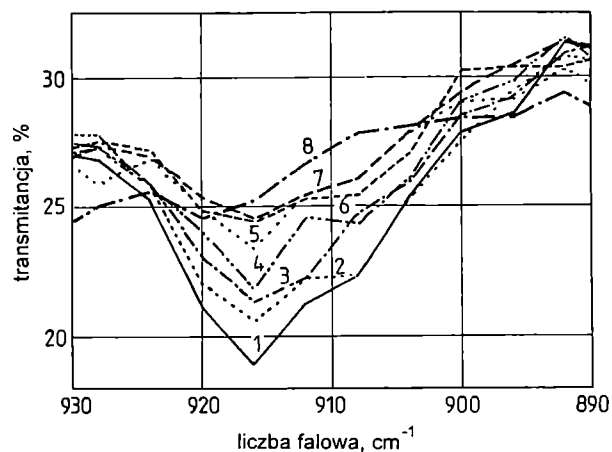
struktury tiolowej, biorącej czynny udział w procesie addycji z grupami epoksydowymi, ponieważ w postaci tiolowej brak reaktywnych atomów, które mogłyby ulegać addycji z tymi grupami.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 można stwierdzić, że w kompozycjach epoksydowych z adduktami TM szybkość addycji między grupami SH i epoksydowymi w temperaturze pokojowej jest nieporównywalnie mniejsza niż szybkość addycji między grupami aminowymi i epoksydowymi. Natomiast w temperaturze przekraczającej 70°C szybkość addycji wyrównuje się.

Szybkość addycji między grupami SH i epoksydowymi w kompozycjach z adduktami MM w temp. > 55°C jest znacznie większa niż szybkość addycji między grupami aminowymi amin aromatycznych i grupami epoksydowymi.

Przetwórstwo kompozycji epoksydowych z adduktami TM komplikuje ich duża lepkość w temperaturze pokojowej. Utrudnia to odlewanie, a zwłaszcza skuteczne odpowietrzanie kompozycji. Warunki przetwórstwa można polepszyć dzięki zastosowaniu do sporządzania kompozycji „Epidianu 6” lub „Epidianu 5” zawierającego eter fenyloglicydylowy jako rozcieńczalnik.

Jak wynika z rys. 3, mimo działania katalitycznego



Rys. 3. Widma IR przedstawiające przebieg utwardzania ciekłej żywicy epoksydowej adduktem 60 TM w temp. 23°C. Czas utwardzania: 1 — 0,1 h, 2 — 0,5 h, 3 — 1 h, 4 — 1,5 h, 5 — 4 h, 6 — 54 h, 7 — 144 h; krzywa 8 — próbka dotwardzana w temp. 80°C w ciągu 2 h

Fig. 3. IR spectra describing the course of curing of liquid epoxy resin with 60TM at 23°C; curing time: 1 — 0.1 h, 2 — 0.5 h, 3 — 1 h, 4 — 1.5 h, 5 — 4 h, 6 — 54 h, 7 — 144 h, 8 — specimen cured up at 80°C for 2 h

MBT i silnego egzotermicznego efektu reakcji utwardzania kompozycji w temperaturze pokojowej, nawet po wielu godzinach nie przebiega ona do końca. Otrzymuje się produkt o charakterystycznej różowej barwie i małej wytrzymałości. Dopiero do dodatkowym dotwardzeniu w temp. 80°C produkt ten zmienia barwę z różowej na białą.

zowej na złotawą i staje się sprężysty, wytrzymały oraz w dużym stopniu przezroczysty, co odróżnia go od produktu utwardzonego samą TETA. Zmiany te mogą być skutkiem występowania obszarów o różnym stopniu poliaddycji, tj. wytworzenia się początkowo układów dwufazowych powstałych z aglomeratów utwardzonych aminą, a następnie aglomeratów będących wynikiem addycji z MBT. Są to przypuszczalnie sieci typu semi-IPN złożone z żywicy usieciowanej adduktem TM i nieusieciowanego liniowego produktu addycji żywicy i samego MBT [13].

Przetwórstwo kompozycji epoksydowych zawierających addukt MM realizuje się podobnie jak w przypadku przetwórstwa kompozycji z samą aminą MDA, tj. do gorącej żywicy wprowadza się addukt i po jego rozpuszczeniu prowadzi przetwórstwo.

Właściwości mechaniczne i cieplne żywic utwardzonych adduktami TM albo MM przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Wpływ składu żywic epoksydowych utwardzonych adduktami TM lub MM na ich właściwości

T a b l e 4. The property data of TM- or MM-cured epoxy resins in relation to resin composition

Właściwości i skład kompozycji	Jednostka	Rodzaj żywicy					
		„Epidian 6”		„Epidian 5”		„Epidian 5”	
Żywica	cz. mas.	100	100	100	100	100	100
Addukt 60 TM	phr	19		18			
Addukt 70 TM	phr		20		19		
Addukt 17 MM	phr					28	
Addukt 34 MM	phr						32
Wytrzymałość na zginanie	MPa	98	97	100	106	124	120
Udarność bez karbu metodą Charpy	kJ/m ²	13	12	12	12	15	14
Twardość metodą wgniotu kulki	MPa	120	128	115	126	125	132
Temperatura ugięcia metodą Martensa	°C	111	113	108	110	152	156
Chłonność wody po 14 dobach ekspozycji	%	0,07	0,06				

TETA z „Epidianem 5” lub eterem fenyłowoglicydylo- wym) [14], natomiast wytrzymałość cieplna jest wyraź- nie większa [15]. Wprowadzenie do makrocząsteczki żywicy ugrupowań MBT powoduje jej usztywnienie i w konsekwencji poprawę doraźnej odporności cieplnej materiału epoksydowego. Pewne wątpliwości budzi tu fakt, że energia dysocjacji wiązania C—S jest mniejsza od energii dysocjacji wiązania C—O (odpowiednio 260 kJ/mol i 352 kJ/mol) [16].

Ponadto, żywice utwardzone adduktami MM wyka- zują polepszone właściwości mechaniczne i cieplne w stosunku do żywicy utwardzonej aminą MDA [8].

Odporność chemiczna żywic utwardzonych addukta- mi TM jest nieco większa niż utwardzonych adduktem ET; dotyczy to zwłaszcza odporności na ług sodowy i wodę (tabela 5).

Dobra odporność na ług sodowy w pewnym stopniu dowodzi, że MBT jest całkowicie wbudowany w ma- krocząsteczkę.

Właściwości dielektryczne (tabela 6) żywic utwardzo- nych adduktami TM są niemal identyczne z właściwo-

Tabela 6. Porównanie właściwości dielektrycznych żywic „Epidian 6” utwardzonej adduktem 60 TM lub TETA

T a b l e 6. Dielectric property data of 60TM-cured or TETA-cu- red Epidian 6 resins

Właściwości	Jednostka	Żywica utwar- dzona adduk- tem 60 TM ¹⁾	Żywica utwar- dzona TETA [15]
Oporność powierzch- niowa właściwa	Ω	4,2·10 ¹⁵	1·10 ¹⁶
Oporność właściwa skrośna	Ω·cm	2,7·10 ¹⁶	1·10 ¹⁶
Współczynnik strat dielektrycznych, f = 50 Hz	—	0,0033	0,015
Przenikalność dielek- tryczna, f = 1 kHz	—	3,95	4,2
Wytrzymałość dielek- tryczna	kV/mm	21,9	21

¹⁾ Skład kompozycji: 100 cz. mas. żywicy, 19 phr adduktu 60 TM; tem- peratura i czas utwardzania 23°C/24 h + 70°C/2 h + 100°C/3 h.

Tabela 5. Porównanie odporności chemicznej żywicy „Epidian 6” utwardzonej adduktem 60 TM lub ET [14, 17]

T a b l e 5. Chemical resistance of 60TM-cured or ET-cured Epidian 6 resins [14,17]

Substancja chemiczna	Rodzaj adduktu										
	Woda	NaOH 10-proc.	NaOH 30-proc.	HCl 36-proc.	HCl 10-proc.	H ₂ SO ₄ 20-proc.	HNO ₃ 10-proc.	CH ₃ COOH 35-proc.	Ksilen	Etanol	
„Epidian 6” utwardzony ad- duktem 60 TM	0,43	0,3	0,03	1,5	0,7	1,2	0,9	7,5	0,8	0,8	
„Epidian 6” utwardzony ad- duktem ET	0,45	0,35	0,09	1,8	1,1	1,6	0,9	4,8	0,8	0,8	

¹⁾ Ubytek ciężaru (%) po 14 dobach ekspozycji.

Wytrzymałość na zginanie żywic utwardzonych ad- dukdami 60 TM i 70 TM oraz udarność są lepsze lub po- dobne do odpowiednich właściwości żywic epoksydo- wych utwardzonych adduktami T lub ET (addukty

ściami żywic utwardzonych samą TETA, w przeciwień- stwie do żywic utwardzonych aminą z dodatkiem poli- sulfidów typu „Thiokoli” [8]. Jest to przypuszczalnie skutek większej konwersji grup tiolowych (SH) w MBT

niż w polisulfidach.

PODSUMOWANIE

Otrzymane przez nas produkty prowadzonej w masie reakcji addycji TETA z MBT (addukty typu TM) są to ciecze mało wrażliwe na wilgoć, mało toksyczne, mają niewielką prężność par, słaby zapach aminy, nie krystalizują, nie krzepną nawet w temp. $< 15^{\circ}\text{C}$, dobrze mieszają się z ciekłymi żywicami epoksydowymi. W temperaturze pokojowej nie rozpuszczają się w wodzie i w TETA. Są stabilne — ich liczba aminowa nie zmienia się w funkcji czasu. Ich różna lepkość (2000—26 000 mPa·s w temp. 25°C) zależy od zawartości MBT. Addukty TM ze względu na działanie katalityczne grup -SH są w kompozycjach epoksydowych bardziej reaktywne niż z samą TETA. Właściwości produktów otrzymanych w wyniku utwardzania żywic epoksydowych w temp. $20\text{--}100^{\circ}\text{C}$ adduktami TM są lepsze lub podobne do odpowiednich właściwości żywic utwardzonych handlowymi adduktami T lub ET albo samą TETA.

Uzyskane również w fazie stopionej addukty MDA z MBT (addukty typu MM) są ciałami stałymi o temperaturze topnienia $78\text{--}84^{\circ}\text{C}$, dobrze rozpuszczającymi się w gorącej żywicy. Kompozycje epoksydowe z adduktami MM są bardzo reaktywne; ich czas życia w zależności od temperatury ($55\text{--}80^{\circ}\text{C}$) wynosi od kilku do kilkunastu minut. Żywice utwardzone adduktami MM w temp. $125\text{--}175^{\circ}\text{C}$ charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością cieplną.

Kompozycje epoksydowe z samym MBT (bez udziału amin) nie wykazują żadnych oznak sieciowania — tworzą się wyłącznie liniowe produkty addycji, której szybkość w bardzo dużym stopniu zależy od temperatury; w temp. ok. 70°C przebiega ona całkowicie w ciągu kilku minut. Otrzymuje się kruche, termoplastyczne produkty dobrze rozpuszczalne w acetonie.

Addukty typu TM mogą znaleźć zastosowanie w technice jako ciekłe, tanie, mało wrażliwe na wilgoć,

mało toksyczne nowe utwardzacze żywic epoksydowych w temperaturze pokojowej. Addukty typu MM można natomiast zastosować w kompozycjach epoksydowych w celu uzyskania spoiwa o polepszonej przyczepności w produkcji laminatów wzmocnionych włóknem szklanym.

LITERATURA

1. Moshinsky L.: *Polimery* 1999, **44**, 533.
2. Kuzaev A. B.: *Vysokomol. Soed. A* 1980, **22**, 2082.
3. Larsen D. W.: *J. Polym. Sci.* 1973, B, **11**, 65.
4. Smekhow F. M., Chernin I. Z., Katukhina G. S.: *Lakokras. Mater.* 1984, nr 5, 34.
5. Larsen D. L., Strange J.: *Polym. Sci.* 1973, B, **11**, 449.
6. Boye J., Damont P.: *J. Polym. Sci.* 1994, B, **32**, 1359.
7. Sorokin M. F., Shode L. G.: *Lakokras. Mater.* 1985, nr 6, 20.
8. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: „Żywice epoksydowe”, WNT, Warszawa 1982, str. 159.
9. Blokh T. A.: „Organicheskie uskoriteli vulkanizatsii kauchukov”, Wyd. Khimiya, Moskwa-Leningrad 1964, str. 241.
10. Roberts J. D., Casseno M. C.: „Chemia organiczna” (tłum. z ang.), PWN, Warszawa 1969, str. 759.
11. Hummel D. O., Scholl F.: „Atlas der Kunststoff-Analyse”, C. Hanser Verlag, Monachium 1968, t.1., str. 173.
12. Cross A. D., Jones R. A.: „An Introduction to Practical IR Spectroscopy”, Butterworths, Londyn 1969, str. 84.
13. Penczek P.: *Polimery* 1981, **26**, 157.
14. Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna: prospekt „Utwardzacze”, 1998.
15. Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna: prospekt „Epidiany”, 1998.
16. Charlesworth J. M.: *J. Polym. Sci.* 1979, B, **17**, 329.
17. Dow Liquid Epoxy Resins, prospekt 1999.

Otrzymano 14 VI 2000 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawiają się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.