

AGNIESZKA BUKOWSKA, WIKTOR BUKOWSKI,  
HENRYK GALINA, ALICJA SZTYCHARZ

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Al. Powstańców W-wy 6, 35-959 Rzeszów  
e-mail: hgal@prz.rzeszow.pl.

## Kinetyka reakcji kwasu metakrylowego z dianową żywicą epoksydową

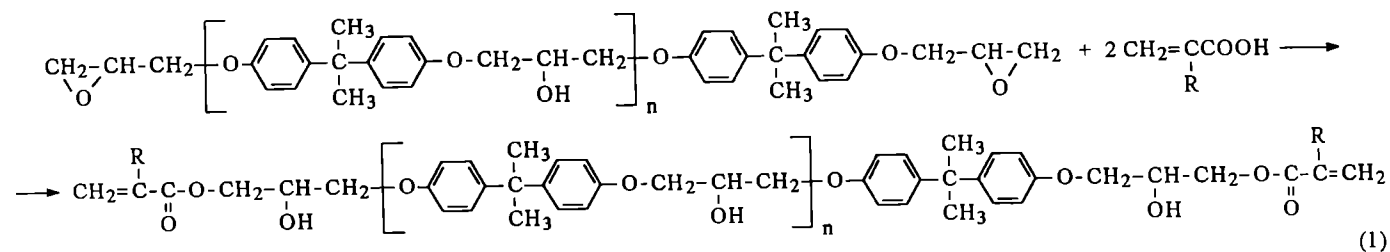
### THE KINETICS OF THE REACTION OF METHACRYLIC ACID WITH EPIDIAN 6

**Summary** — A kinetic study was carried out on the reaction of methacrylic acid with an epoxy bisphenol A resin ("Epidian 6®"), run in the presence of chromium (III) acetate used as catalyst. A kinetic model was suggested and reaction rate constants were calculated (Table 1). The mechanism of the reaction (eqns. (5)—(7)) was discussed. An illustrative temperature model is presented for the synthesis (Table 2). The methacrylic acid—"Epidian 6" adduct was used to prepare a number of vinyl ester resins of low styrene contents (25 wt.%); density, viscosity and reactivity were determined for these resins (Table 3).

**Key words:** vinyl ester resins, reaction of methacrylic acid with epoxy resin, chromium (III) acetate as catalyst, kinetics and mechanism of the reaction, modelling of synthesis, resin property data.

W wyniku addycji kwasu (met)akrylowego do dianowych żywic epoksydowych otrzymuje się diestry:

zwiększona odporność chemiczna po utwardzeniu w porównaniu z odpornością klasycznych nienasyconych



które można utwardzać w wyniku polimeryzacji rodnikowej występujących w nich wiązań nienasyconych. Dobre właściwości fizyczne i mechaniczne oraz duża szybkość utwardzania sprawiają, że produkty tego typu znajdują liczne zastosowania w praktyce przemysłowej. Wykorzystuje się je m.in. do produkcji kształtek oraz odpornych na korozję farb i lakierów utwardzanych katalitycznie, termicznie lub fotochemicznie. Znajdują także zastosowanie w charakterze środków wiążących jako podstawa klejów, farb drukarskich oraz różnych kompozycji (wykorzystywanych m.in. do wytwarzania światłowodów). Po rozcieńczeniu styrenem stanowią one również zamiennik nienasyconych żywic poliestrowych, np. w produkcji laminatów wzmacnianych włóknem szklanym. W tej postaci są one znane jako żywice winyloestrowe; ich podstawową zaletą jest

zwiększona odporność chemiczna po utwardzeniu w porównaniu z odpornością klasycznych nienasyconych żywic poliestrowych. Zwłaszcza ta właśnie cecha, a także możliwość zastosowania identycznych technik przetwórstwa jak w wypadku żywic poliestrowych sprawiają, że żywice winyloestrowe są oferowane przez większość producentów nienasyconych żywic poliestrowych, np. Dow Chemical Co., Shell Chemical Co., Bakelite Co. lub DSM. W Polsce żywice tego typu wytwarzają Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna pod nazwą "Polimal VE 2MM".

Alternatywną metodą syntezy analogicznych estrów zawierających fragment cząsteczki bisfenolu A jest reakcja tego ostatniego z (met)akrylanem glicydydu lub reakcja (met)akrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu z solą disodową bisfenolu A. Dostępność substratów oraz łatwość przeprowadzenia reakcji przyczyniają się jednak do tego, że żywice winyloestrowe otrzymuje się

przede wszystkim wg równania (1) z kwasu (met)akrylowego i małowzasteczkowych dianowych żywic epoksydowych.

Konieczność ograniczenia emisji styrenu do otoczenia podczas przetwórstwa nienasyconych żywic poliestrowych powoduje, że tradycyjne żywice coraz częściej modyfikuje się, aby tę emisję ograniczyć. Jedną z metod jest tu również stosowanie żywic o małej zawartości styrenu. Podstawę takich żywic mogą właśnie stanowić addukty kwasu (met)akrylowego z małowzasteczkowymi żywicami epoksydowymi. Ich roztwory styrenowe mają zwykle znacznie mniejszą lepkość niż roztwory klasycznych żywic poliestrowych zawierających w cząsteczce fragmenty glikoli oraz kwasów ftalowych, kwasu maleinowego (fumarowego), adypinowego i ich halogenowych pochodnych [1, 2].

Literatura na temat syntezy żywic winyloestrowych to głównie patenty [1–6], choć opublikowano też kilka prac dotyczących kinetyki reakcji nienasyconych kwasów karboksylowych z żywicami epoksydowymi [7–12]. Pojawiły się także prace poświęcone właściwościom utwardzonych żywic winyloestrowych [13–18].

Reakcje żywic epoksydowych z kwasem (met)akrylowym bez udziału katalizatora przebiegają z niewielką szybkością (nawet w temperaturze przekraczającej 100°C) i małą selektywnością. Podobnie jak w wypadku addycji kwasów karboksylowych do małowzasteczkowych oksiranów (np. tlenku etylenu, tlenku propylenu lub epichlorohydryny), w charakterze katalizatorów rozpatrywanej reakcji można stosować związki zarówno o charakterze kwasowym, zasadowym, jak i kompleksy metali przejściowych. Obszerny przegląd i charakterystykę poszczególnych układów katalitycznych zawiera praca [19].

W praktyce, addycję kwasu (met)akrylowego do żywic epoksydowych prowadzi się najczęściej w obecności amin trzeciorzędowych. Tego typu układy katalityczne mają jednak wiele wad, jak np. katalizowanie ubocznych reakcji polimeryzacji epoksydów, co w wypadku żywic epoksydowych może prowadzić do żelowania układu reakcyjnego. Ponadto, stosunkowo mała aktywność katalityczna sprawia, że proces addycji w obecności amin należy prowadzić w temp. >100°C.

Prowadzone w naszym zespole od kilku lat badania reakcji kwasów monokarboksylowych z epichlorohydryną w obecności związków trójwartościowego chromu [20–22] wykazały, że tego typu katalizatory charakteryzują się dużą aktywnością katalityczną, a zarazem znaczną selektywnością i regioselektywnością; mogą więc one okazać się przydatne w syntezie żywic winyloestrowych [23]. Potwierdzają to wyniki przedstawione w niniejszej pracy, dotyczące kinetyki reakcji kwasu metakrylowego (KM) z małowzasteczkową żywicą epoksydową "Epidian 6" w obecności octanu chromu (III).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Kwas metakrylowy (Aldrich, Niemcy);
- małowzasteczkowa żywica epoksydowa "Epidian 6" o liczbie epoksydowej  $LE = 0,54$  (Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna, atest PZH 2/B-846/94);
- octan chromu (III) (Reachim, Rosja).

### Badania kinetyki reakcji

Badania kinetyki reakcji KM z "Epidianem 6" w obecności octanu chromu (III) prowadzono w szklanych reaktorach pojemności 150 cm<sup>3</sup>, wyposażonych w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne oraz zbiornik z azotem. Wymaganą temperaturę reakcji utrzymywano za pomocą termostatu, z dokładnością  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Substraty, katalizator i hydrochinon jako inhibitor, w sumarycznej ilości ok. 120 g, odważano na wadze półanalitycznej. Katalizator rozpuszczano w części kwasu metakrylowego ogrzanego do założonej temperatury reakcji. Resztę KM mieszano z "Epidianem 6" oraz hydrochinonem i wprowadzono do reaktora. Po upływie 3 minut od wprowadzenia mieszaniny reakcyjnej do reaktora osiągała ona założoną temperaturę. Chwilę tę przyjmowano za początkowy czas reakcji. Przebieg reakcji śledzono, mierząc zmiany stężenia kwasu i grup epoksydowych w układzie.

### Synteza żywicy winyloestrowej

W celu uzyskania próbek do oceny niektórych właściwości żywicy epoksydowej z KM i "Epidianu 6", prowadzono syntezę tej żywicy w kolbie trójstronnej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne, termometr i zbiornik z azotem. Do kolby wprowadzono odważone ilości katalizatora, substratów oraz inhibitora (łącznie również ok. 120 g) i całość doprowadzono do założonej temperatury reakcji. Syntezy prowadzono, stosując programowane zmiany wartości temperatury oraz zmienne stężenie katalizatora. Postęp reakcji obserwowano tak jak w badaniach kinetycznych. Po zakończeniu syntezy produkt reakcji ochładzano do temp. 70°C i rozcieńczano styrenem. Oznaczano gęstość, lepkość, trwałość i reaktywność żywicy.

### Metody analityczne

— Zmiany stężenia kwasu metakrylowego oznaczano w wyniku miareczkowania tych grup karboksylowych 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu wobec błękitu bromotymolowego. Próbkę mieszaniny reakcyjnej rozpuszczano uprzednio w 10 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego lub acetonu.

— Zmiany stężenia grup epoksydowych oznaczano znormalizowaną metodą wg [24].

— Gęstość żywicy określano areometrem.

— Dynamiczny współczynnik lepkości,  $\eta$ , produktu mierzono za pomocą lepkościomierza Höpplera w temp. 25°C.

— Czas żelowania żywicy winyloestrowej wyznaczano zgodnie z normą [25].

— Reaktywność żywicy określano za pomocą tzw. *gel-timer'a*. W tym celu próbki do badań przygotowywano wg normy [25], mieszając ze sobą 25 g żywicy, 0,2 cm<sup>3</sup> 1-proc. roztworu naftenianu kobaltowego w styrenie i 0,5 cm<sup>3</sup> 50-proc. roztworu wodoronadtlenku ketonu etylowo-metylowego we ftalanie dibutylovym. Po dokładnym wymieszaniu składników, próbkę przelewano do próbówki, którą następnie wkładano do termostатовanej komory pomiarowej o temp. 25°C. W próbówce umieszczano termoparę pomiarową z zamocowaną stemblownicą (elementem metalowym poruszającym się w próbówce ruchem posuwisto-zwrotnym i służącym do kontroli przebiegu żelowania próbki). Zmiany temperatury w czasie rejestrowano automatycznie do chwili zatrzymania ruchu stemblownicy. Reaktywność ( $R$ ) żywicy oznaczano według wzoru [26]:

$$R = \frac{T_{max} - 35}{t_{max} - t_{35}} \quad [^{\circ}\text{C} / \text{s}] \quad (2)$$

gdzie:  $T_{max}$  — temperatura szczytu egzotermicznego,  $t_{max}$  — czas osiągnięcia temperatury maksymalnej,  $t_{35}$  — czas osiągnięcia temp. 35°C.

— Trwałość żywicy winyloestrowej wyznaczano zgodnie z normą [27].

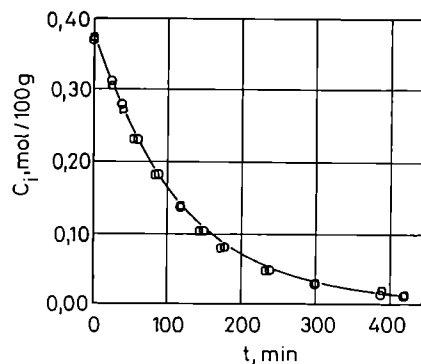
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Kinetyka reakcji

Badania kinetyczne prowadzono, stosując równomolewowe wyjściowe ilości kwasu metakrylowego i grup epoksydowych w "Epidianie 6" ( $C_{O,KM} = C_{O,GE}$ ), w zakresie temp. 60–90°C, zmienianej co 10°C oraz w warunkach różnych stężeń katalizatora z przedziału 0,15–1,12 mmola/100 g żywicy.

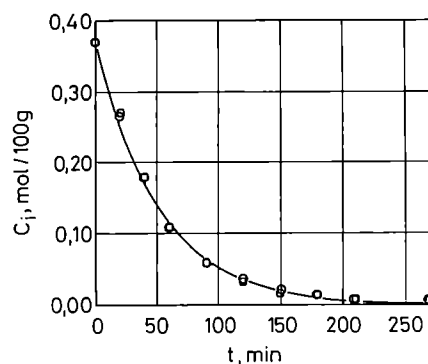
Rysunki 1 i 2 przedstawiają typową zależność zmian stężenia kwasu (KM) i grup epoksydowych (GE) w toku reakcji prowadzonej w temperaturze, odpowiednio, 70 i 90°C. Porównywalne zmiany stężeń obu substratów wskazują na znikomy udział reakcji ubocznych z udziałem grup epoksydowych w wybranych warunkach reakcji.

Logarytmowanie pierwotnych krzywych kinetycznych prowadzi do liniowych zależności  $\ln C_{KM} = f(t)$  i  $\ln C_{GE} = f(t)$ . W odniesieniu do temp. 90°C zależności te ilustrują odpowiednio rys. 3 i 4, wskazujące na pierwszy sumaryczny rząd reakcji względem substratów. Współczynniki kierunkowe prostych przedstawionych



Rys. 1. Przebieg zmian stężenia ( $C_1$ ) kwasu metakrylowego (KM) (□) i grup epoksydowych (GE) (O) w toku reakcji KM z "Epidianem 6" w obecności octanu chromu (III); początkowy stosunek molowy KM:GE = 1:1,  $C_{kat} = 0,90$  mmol/100 g; temp. 70°C

Fig. 1. Variation in methacrylic acid (KM) concentration ( $C_1$ ) (□) and epoxy group (GE) concentration (O) with time ( $t$ ) of the reaction of methacrylic acid with "Epidian 6" run in the presence of chromium (III) acetate used as catalyst; initial mole ratio [KM]:[GE] = 1:1; catalyst concentration, 0.90 mmol/100 g; temperature, 70°C



Rys. 2. Przebieg zmian stężenia ( $C_1$ ) kwasu metakrylowego (KM) (□) i grup epoksydowych (GE) (O) w temp. 90°C; pozostałe warunki jak na rys. 1

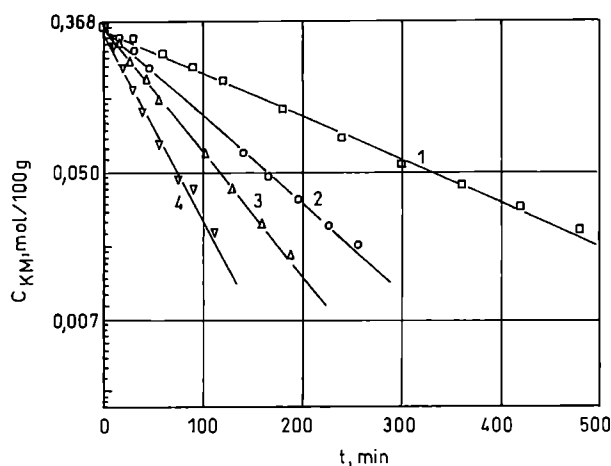
Fig. 2. Variation in methacrylic acid concentration ( $C_1$ ) (□) and epoxy group concentration (O) with time ( $t$ ) of the reaction run at 90°C; for other conditions see Fig. 1

na rys. 3 i 4 korelują liniowo ze stężeniem katalizatora (rys. 5), co dowodzi monomolekularności reakcji względem jonów chromu (III). Linie proste na rys. 5 wychodzą z początku układu współrzędnych, co świadczy o pomijalnie małym wpływie reakcji niekatalitycznych w badanym zakresie temperatury.

Do opisu rozpatrywanej reakcji KM z "Epidianem 6" zastosowano równanie różniczkowe pierwszego rzędu względem katalizatora i GE oraz zerowego rzędu względem KM. Wybór był podyktowany charakterem otrzymanych zależności graficznych oraz znanymi danymi dotyczącymi kinetyki reakcji związków epoksydowych z kwasami karboksylowymi prowadzonych w obecności octanu chromu (III) [20, 22].

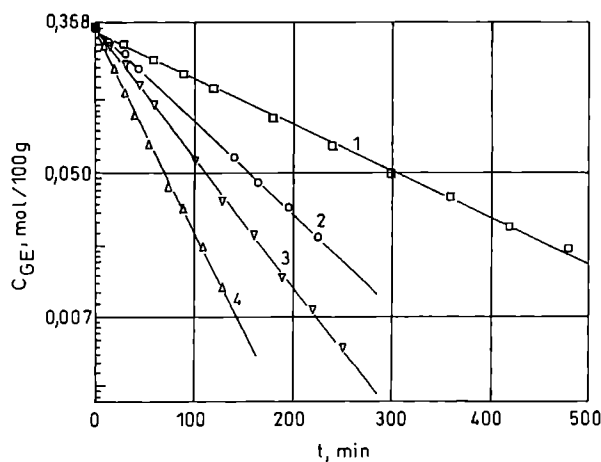
$$-\frac{dC_{KM}}{dt} = -\frac{dC_{GE}}{dt} = kC_{kat}C_{GE} \quad (3)$$

gdzie:  $C_{KM}$ ,  $C_{kat}$  i  $C_{GE}$  — stężenie, odpowiednio, kwasu metakrylowego, katalizatora i grup epoksydowych.



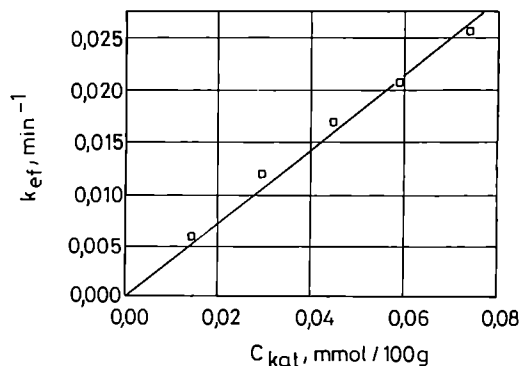
Rys. 3. Wpływ stężenia katalizatora na przebieg zmian stężenia kwasu metakrylowego ( $C_{KM}$ ) w reakcji z "Epidianem 6" prowadzonej w temp. 90°C w obecności octanu chromu (III);  $C_{0,KM} = C_{0,GE}$ ;  $C_{kat}$  (mmol/100 g): 1 — 0,15, 2 — 0,30, 3 — 0,45, 4 — 0,74

Fig. 3. Methacrylic acid concentration ( $C_{KM}$ ) in the reaction with "Epidian 6" run at 90°C in relation to chromium (III) acetate catalyst concentration;  $C_{0,KM} = C_{0,GE}$ ; catalyst concentration: 1 — 0,15, 2 — 0,30, 3 — 0,45, 4 — 0,74 mmol/100 g



Rys. 4. Wpływ stężenia katalizatora na przebieg zmian stężenia grup epoksydowych ( $C_{GE}$ ) w reakcji "Epidianu 6" z kwasem metakrylowym prowadzonej w temp. 90°C w obecności octanu chromu (III);  $C_{0,KM} = C_{0,GE}$ ; oznaczenia prostych jak na rys. 3

Fig. 4. Epoxy group concentration ( $C_{GE}$ ) in the reaction of methacrylic acid with "Epidian 6" run at 90°C in the presence of chromium (III) acetate as catalyst in relation to catalyst concentration;  $C_{0,KM} = C_{0,GE}$ ; for line designations see Fig. 3



Rys. 5. Zależność efektywnej stałej szybkości ( $k_{ef}$ ) — wyznaczonej na podstawie zmian stężenia kwasu metakrylowego z rys. 3 — od stężenia katalizatora ( $C_{kat}$ ); temp. 90°C

Fig. 5. The effective reaction rate constant ( $k_{ef}$ ), evaluated from methacrylic acid concentration variations (Fig. 3), in relation to catalyst concentration; temperature, 90°C

T a b e l a 1. Wpływ temperatury na wartości stałych szybkości ( $k$ ) reakcji kwasu metakrylowego z "Epidianem 6" katalizowanej octanem chromu (III) (stosunek molowy KM:GE = 1:1, reakcję prowadzono w obecności 0,02% hydrochinonu)

T a b l e 1. The methacrylic acid—"Epidian 6" reaction rate constants with chromium (III) acetate used as catalyst ([KM]:[GE] = 1:1) and 0.02% hydroquinone added

Temperatura, °C	$C_{kat}$ , mmol/100 g	$k$ , 100 g · mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
60	0,72—1,12	5,70±0,32
70	0,75—1,04	14,60±1,18
80	0,72—1,05	26,00±2,80
90	0,15—0,74	65,43±5,59

Obliczone na podstawie równania (3) wartości stałych szybkości  $k$  w przedziale temperatury 60—90°C zawiera tabela 1. Dane zawarte w tabeli 1 posłużyły do wyznaczenia zależności stałej szybkości  $k$  od temperatury ( $T$ ). Wyraża się ona wzorem:

$$k = 1,59 \cdot 10^{13} e^{\frac{-9556}{T}} \quad (4)$$

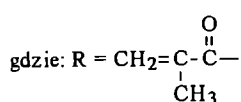
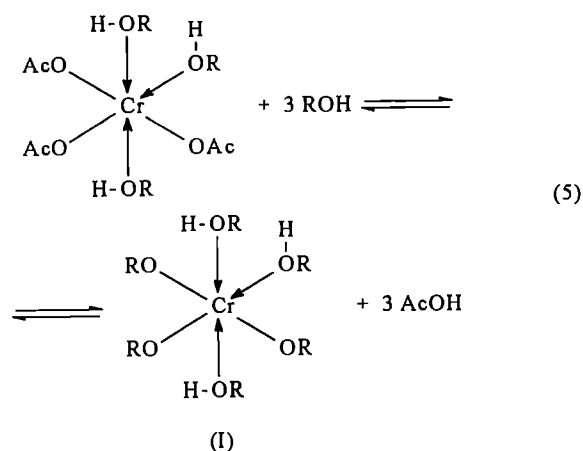
Obliczono także wartość energii aktywacji badanej reakcji. Wynosi ona 79,45 ± 5,15 kJ/mol.

### Mechanizm reakcji

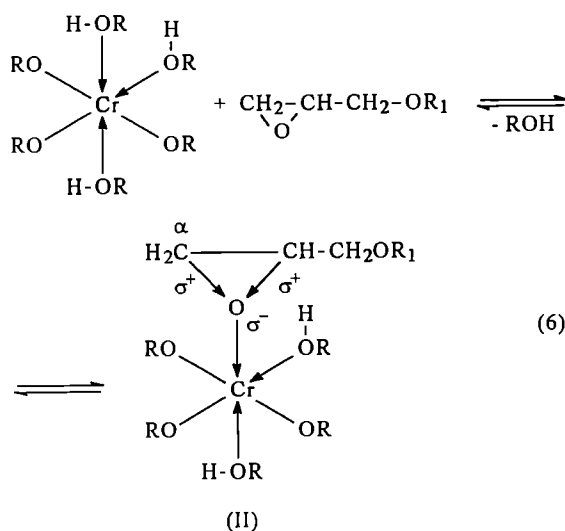
Przedstawione zależności kinetyczne dotyczące reakcji KM z "Epidianem 6" w obecności octanu chromu (III) odpowiadają modelowi kinetycznemu wyznaczonemu wcześniej w odniesieniu do reakcji epichlorohydryny z kwasem octowym [20] i kwasami akrylowymi [22]; świadczy to o tym, że badana reakcja przebiega według analogicznego mechanizmu.

Jony  $Cr^{3+}$  w trakcie rozpuszczania w mieszaninie reakcyjnej są szybko solwatowane przez cząsteczki kwasu metakrylowego. Duże stężenie tego kwasu w stosunku do stężenia katalizatora powoduje, że jony octa-

nowe zostają wyparte ze sfery koordynacyjnej jonu chromu (III) przez jony metakrylowe.

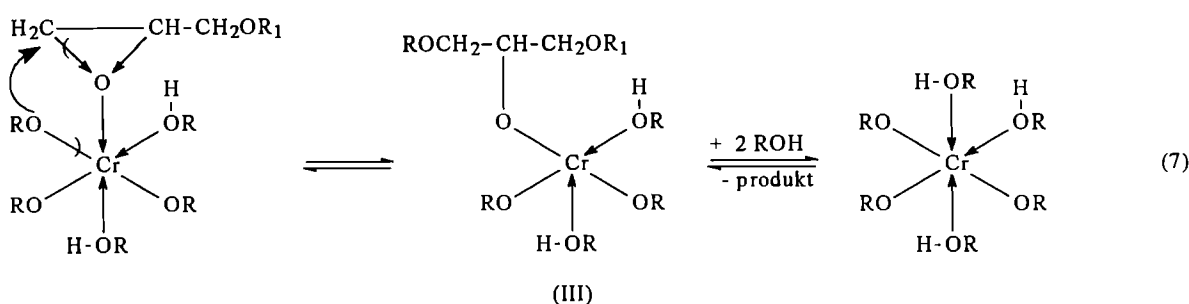


Donorowy charakter tlenu grupy epoksydowej stwarza możliwość podstawienia jednego z ligandów przez cząsteczkę oksiranu:



Etap ten zachodzi znacznie powolniej niż opisana równaniem (5) solwatacja jonów chromu przez cząsteczki kwasu metakrylowego.

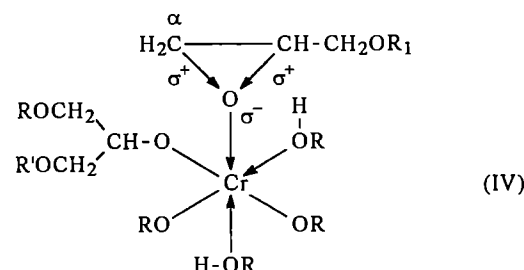
Utworzenie wiązania koordynacyjnego pomiędzy "epoksydowym" atomem tlenu a atomem chromu powoduje silną aktywację pierścienia oksiranowego, co



ułatwia jego otwarcie wskutek nukleofilowego ataku jonu metakrylowego w obrębie sfery koordynacyjnej. Prowadzi to do utworzenia kompleksu (III), który szybko rozkłada się pod wpływem nowej cząsteczki kwasu, z wytworzeniem produktu — równanie (7).

Zawada przestrzenna ogranicza możliwość otwarcia pierścienia epoksydowego wskutek ataku cząsteczki kwasu na atom węgla o wyższym stopniu podstawienia. Jest to źródłem pożądanej regioselektywności tej reakcji.

Dużą selektywność addycji kwasu metakrylowego do żywic epoksydowych w obecności jonów chromu (III) zapewnia ponadto znaczna różnica kwasowości grup karboksylowych substratu i hydroksyestru tworzącego się w procesie. Różnica ta sprawia, że dopóki w mieszaninie reakcyjnej obecny jest kwas, kompleks (III) rozpada się głównie w kierunku tworzenia produktu. Natomiast mało prawdopodobne jest tworzenie kompleksu IV:



który sprzyjałby następczej reakcji produktu z grupami epoksydowymi substratu.

#### Modelowanie reakcji kwasu metakrylowego z Epidianem 6 w obecności octanu chromu (III)

Addycja kwasu metakrylowego do "Epidianu 6" przebiega z wydzielaniem znacznej ilości ciepła, co wiąże się z koniecznością jego skutecznego odbioru. Duża ilość ciepła wydzielona w jednostce czasu, utrudnia w warunkach znacznej lepkości układu reakcyjnego jego skuteczne odprowadzenie i w efekcie może być przyczyną lokalnego przegrzania mieszaniny reakcyjnej. Może to prowadzić do zwiększenia globalnej szybkości reakcji, a zatem i ilości ciepła przypadającego na jednostkę czasu, co grozi utratą kontroli nad przebiegiem procesu.

W wypadku reakcji prowadzonych w fazie ciekłej efektywny odbiór ciepła jest możliwy wówczas, gdy

zostaje spełniony jeden z dwóch następujących warunków:

— układ charakteryzuje się wystarczająco dużą pojemnością cieplną wobec znacznej szybkości reakcji (charakterystyczne dla układów rozcieńczonych);

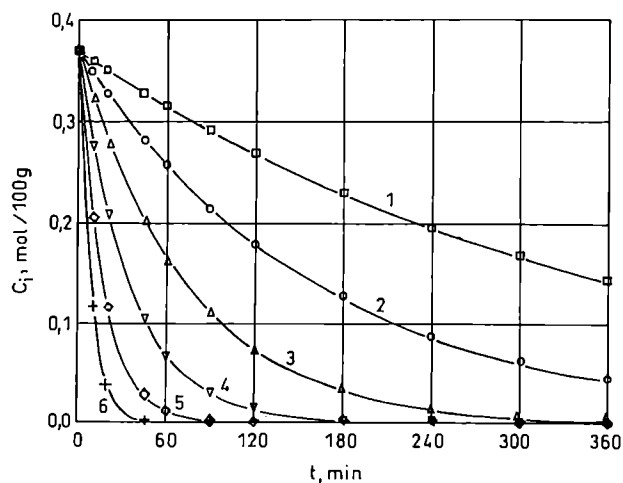
— szybkość reakcji nie jest zbyt duża, zwłaszcza na jej początkowym etapie (proces prowadzi się podwyższając stopniowo temperaturę).

W wypadku reakcji kwasu metakrylowego z "Epidianem 6" rozcieńczenie układu reakcyjnego jest niekorzystne, ze względu na kłopotliwe późniejsze usuwanie rozpuszczalnika. Wygodniej jest zatem prowadzić reakcję w masie, w warunkach dużego stężenia substratów, stosując za to regulowany profil zmiany temperatury. Określenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia reakcji umożliwia znajomość modelowego równania kinetycznego. Jak wynika z równań (3) i (4), w wypadku badanej reakcji ma ono następującą postać:

$$-\frac{dC_i}{dt} = 1,59 \cdot 10^{13} e^{\frac{-9556}{T}} C_{kat} C_{GE} \quad (8)$$

gdzie:  $i = KM$  lub  $GE$ .

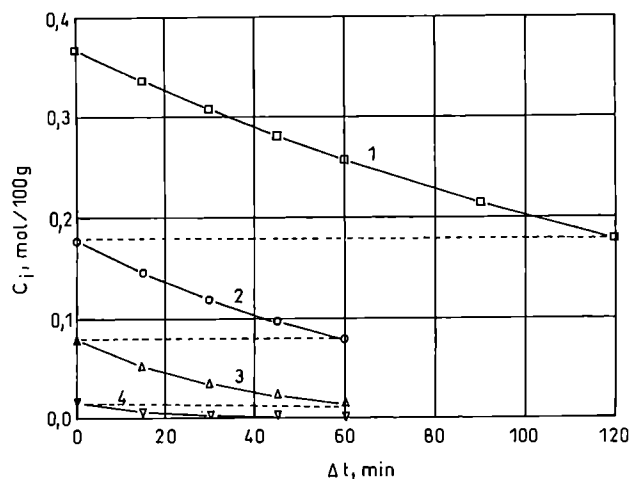
Rysunek 6 przedstawia przykłady przebiegów kinetycznych wygenerowanych na podstawie równania (8) w odniesieniu do wybranego stężenia katalizatora w warunkach różnej temperatury reakcji. Jak widać, stopień przereagowania substratów po upływie określonego czasu szybko zwiększa się ze wzrostem temperatury. Na przykład, w reakcji prowadzonej w temp. 80°C (krzywa 3) konwersja przekracza 50% już po upływie



Rys. 6. Wpływ temperatury na przebieg zmian stężenia ( $C_i$ ) kwasu metakrylowego (i grup epoksydowych) w reakcji KM z "Epidianem 6", obliczony na podstawie równania (8) ( $C_{kat} = 0,75$  mmol/100 g); temperatura: 1 — 60°C, 2 — 70°C, 3 — 80°C, 4 — 90°C, 5 — 100°C, 6 — 110°C

Fig. 6. Variation in methacrylic acid concentration ( $C_i$ ) and epoxy group concentration with time ( $t$ ) of the reaction of the acid with "Epidian 6", evaluated from eqn. (8) ( $C_{cat} = 0.75$  mmol/100 g) in relation to temperature: 1 — 60°C, 2 — 70°C, 3 — 80°C, 4 — 90°C, 5 — 100°C, 6 — 110°C

godziny, co oznacza, że w tym czasie wydziela się ponad 50% całkowitej ilości ciepła. W temp. 70°C (krzywa 2) taką samą konwersję osiąga się po ok. dwóch godzinach, tym samym szybkość wydzielania ciepła jest więc tu dwukrotnie mniejsza. Całkowite przereagowanie substratów w temp. 80°C następuje po sześciu godzinach. Zastosowanie zmiennego profilu temperatury pozwala na skrócenie tego czasu, nawet jeśli reakcję rozpoczyna się w niższej temperaturze, np. 70°C (rys. 7).



Rys. 7. Przebieg zmian stężenia ( $C_i$ ) kwasu metakrylowego (i grup epoksydowych) w reakcji KM z "Epidianem 6" [obliczony na podstawie równania (8)] w warunkach zadanego profilu zmian temperatury ( $C_{kat} = 0,75$  mmol/100 g): 1 — 70°C, 2 — 80°C, 3 — 90°C, 4 — 100°C

Fig. 7. Variation in methacrylic acid (and epoxy group) concentration ( $C_i$ ) in the reaction of methacrylic acid with "Epidian 6" [evaluated from eqn. (8)], under the conditions of programmed temperature profile ( $C_{cat} = 0.75$  mmol/100 g) in relation to temperature: 1 — 70°C, 2 — 80°C, 3 — 90°C, 4 — 100°C

Wyniki modelowania posłużyły do zaplanowania syntezy żywic winyloestrowych z kwasu metakrylowego i "Epidianu 6". Proces prowadzono stosując różne programy zmian temperatury oraz zmienne stężenie katalizatora. Po zakończonej syntezie uzyskany produkt chłodzono do temp. 70°C i rozcieńczano styrenem w ilości 25% mas. Szczegółowe warunki syntez oraz charakterystykę produktów zawierają tabele 2 i 3.

Lepkość uzyskanych kompozycji zawierała się więc w przedziale ok.  $(380-420) \cdot 10^{-3}$  Pa · s i zwiększała się nieznacznie ze wzrostem temperatury reakcji. Wpływ maksymalnej temperatury addycji KM do "Epidianu 6" na czas żelowania żywic nie jest jednoznaczny. Zaobserwowano natomiast zwiększenie reaktywności żywicy ze zwiększeniem stężenia octanu chromu (III).

Żywice winyloestrowe otrzymane z produktu przyłączenia kwasu metakrylowego do "Epidianu 6" metodą opisaną w niniejszej pracy mają jasnozielone zabarwienie pochodzące od jonów chromu.

T a b e l a 2. Warunki prowadzenia reakcji kwasu metakrylowego z "Epidianem 6" z zastosowaniem programowanych zmian temperatury ( $C_{O,KM} = C_{O,GE}$ )

T a b l e 2. The conditions of the methacrylic acid—"Epidian 6" reaction run at programmed temperatures ( $C_{O,KM} = C_{O,GE}$ )

Lp.	$C_{km}$ , mmol/ /100 g	Tempera- tura, °C	Czas, h	LK <sup>1)</sup> pro- duktu, g KOH/g	LE <sup>2)</sup> pro- duktu, val/100 g
1	0,75	60	2	1,96	0,004
		70	1		
		80	1		
		90	1		
		10	1		
2	0,75	60	2	9,80	0,012
		70	1		
		80	1		
		90	1		
3	0,75	70	2	3,84	0,005
		80	1		
		90	1		
4	0,15	80	2	3,58	0,005
		90	1		
		100	1		
		110	1		
		120	1		
5	0,07	80	2	7,06	0,008
		90	1		
		100	1		
		110	1		
		120	1		

<sup>1)</sup> LK — liczba kwasowa; <sup>2)</sup> LE — liczba epoksydowa.

T a b e l a 3. Właściwości kompozycji uzyskanych po rozcieńczeniu styrenem (25% mas.) produktów z tabeli 2

T a b l e 3. Property data for the reaction products (Table 2) diluted with styrene (25 wt.%)

Lp. (wg tabeli 2)	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Lepkość kompozycji x 10 <sup>3</sup> , Pa · s	Czas żelo- wania, s	Reaktyw- ność R [wg równania (2)], °C/s
1	1,093	399	675	0,487
2	1,094	389	726	—
3	1,094	383	820	0,375
4	1,093	408	602	0,265
5	1,091	420	707	—

#### WNIOSKI

— Zastosowanie octanu chromu (III) jako katalizatora umożliwia efektywną syntezę produktu przyłączenia kwasu metakrylowego do żywicy epoksydowej (w wypadku równomolowego stosunku reagentów).

— Reakcja KM z "Epidianem 6" jest reakcją pierwszego rzędu względem stężenia zarówno grup epoksydowych, jak i katalizatora oraz reakcją zerowego rzędu względem stężenia kwasu.

— Znajomość kinetyki reakcji pozwala na modelowanie sposobu jej prowadzenia; przykład takiego postępowania stanowi programowanie profilu zmian tempera-

tury, co umożliwi prowadzenie procesu z niewielkim ryzykiem przegrzania zawartości reaktora i jednocześnie w krótszym czasie.

— Żywice winyloestrowe otrzymywane z adduktów KM i "Epidianu 6" mają dobre właściwości przetwórcze, charakteryzują się bowiem dużą reaktywnością i małą lepkością w warunkach niewielkiej zawartości styrenu wynoszącej zaledwie 25% mas.

— Wpływ obecności niewielkiej ilości chromu na właściwości utwardzonych żywic winyloestrowych, zwłaszcza na ich odporność chemiczną, wymaga przeprowadzenia dalszych badań. Konieczne jest także zbadanie właściwości mechanicznych tych żywic.

#### LITERATURA

1. Pat. USA 3 256 226 (1966).
2. Pat. polski 171 308 (1993).
3. Pat. Bryt. 1 006 578 (1965).
4. Zgł. pat. WO98/26003 (1998).
5. Europejskie zgł. pat. 081 6412 A2.
6. Pat. polski 170 614 (1993).
7. Battalov E. M., Sugrobov V. I., Lerianii G. V.: *Plast. Massy* 1990, nr 5, 75.
8. Molotkov R. V., Levitskaya O. M., Shragina D. I., Golyunkina V. B.: *Plast. Massy* 1969, nr 8, 18.
9. Morozova T. V., Selakova V. A., Sineokov A. P.: *Osnov. Org. Sint. Neftekhim.* 1977, 8, 45.
10. Gorbaneva O. I., Bratychak M. N., Mokryj E. N., Pikh Z. G., Samarik V. Ya.: *Plast. Massy* 1989, nr 1, 42.
11. Dukh O. I., Simonenko V. V., Medvedevskikh Yu. G., Bratychak M. N.: *Ukr. Khim. Zh.* 1993, 59, 96.
12. Bratychak M. W., Dukh O. I., Brzozowski Z. K.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1997, A34, 389.
13. Brzozowski K., Reda Z.: *Polimery* 1974, 19, 617.
14. Penczek P., Kicko-Walczak E., Smółowik E.: *Plast. Massy* 1977, nr 6, 11.
15. Matynia T., Konarzewski Z.: *Polimery* 1980, 25, 180.
16. Matynia T., Nowakowski G.: *Polimery* 1990, 35, 14.
17. Matynia T., Gawdzik B., Zarębska E.: *Polimery* 1998, 43, 738.
18. Matynia T., Kutyla R., Księżopolski J., Kurys K.: *Przemysł Chemiczny* 1999, 78, 97.
19. Bukowska A., Bukowski W., Galina H.: *Wiad. Chem.* 1997, 51, 217.
20. Bukowska A., Bukowski W.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1996, 67, 176.
21. Bukowska A., Bukowski W.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1998, 73, 341.
22. Bukowska A., Bukowski W.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* w druku.
23. *Polskie zgł. pat.* P-321 921 (1997).
24. PN-87 C-89085/13.
25. PN-87 C-89082/15.
26. Paauw M., Pizzi A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 50, 1287.
27. PN-86 C-89082/09.

Otrzymano 18 II 1999 r.