

Reakcja małowcząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej z poli(1,3-fenyleno metylofosfonianem)

Barbara Szczepaniak^{1,*}, Piotr Jankowski¹, Joanna Sołtysiak¹

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.293

Streszczenie: Zbadano możliwość wykorzystania poli(1,3-fenyleno metylofosfonianu) (PMP), wstępnie przereagowanego z małowcząsteczkową dianową żywicą epoksydową, do otrzymywania trudnopalnych żywic epoksydowych. Stosunki molowe reagentów dobrano tak, aby zawartość fosforu w produkcie końcowym wynosiła 2,00 lub 2,17 % mas. Zbadano wpływ ilości i rodzaju katalizatora (stosowano tri-fenylofosfinę, 2-metyloimidazol, trietanolaminę i bromek tetrabutylfosfoniowy) na przebieg reakcji. Syntezę prowadzono w stopie. Postęp reakcji kontrolowano, oznaczając wartości liczb epoksydowych próbek mieszaniny reakcyjnej, pobieranych podczas syntezy. Oznaczano również lepkości oraz średnie ciężary cząsteczkowe i ich rozkłady. Oceniano wpływ chloru jonowego zawartego w małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej na bieg reakcji. W przypadku wybranych próbek rejestrowano widma ³¹P NMR. Dobrano warunki syntezy, pozwalające uniknąć żelowania produktu w trakcie procesu. Zastosowanie otrzymanych w ten sposób żywic w trudnopalnych układach epoksydowych będzie wkrótce opublikowane.

Słowa kluczowe: poli(1,3-fenyleno metylofosfonian), małowcząsteczkowa dianowa żywica epoksydowa, chlor jonowy, trudnopalne układy epoksydowe.

Reaction of low molecular weight bisphenol A epoxy resin with poly(1,3-phenylene methylphosphonate)

Abstract: The possibility of using poly(1,3-phenylene methylphosphonate) (PMP) pre-reacted with low molecular weight bisphenol A epoxy resin for the preparation of flame retardant epoxy resins has been investigated. The molar ratio of the reactants was adjusted to obtain a phosphorus content in the end product of 2.00 or 2.17 %. Triphenylphosphine, 2-methyl imidazole, triethanolamine and tetrabutylphosphonium bromide were used as catalysts. The effects of type and concentration of catalyst on the reaction course were investigated. The synthesis was carried out in the melt and the reaction progress was followed by determination of the epoxy values of the samples taken during the reaction. The viscosity of the samples and their molecular weight distribution were determined as well. The influence of an ionic chlorine present in the epoxy resin on the course of the reaction was investigated. For selected samples ³¹P NMR spectra were recorded. The reaction conditions were chosen in such a way to avoid a gelation during the process. The application of the resins prepared in this way in the flame retardant epoxy systems will be reported soon.

Keywords: poly(1,3-phenylene methylphosphonate), Bisphenol A low molecular epoxy resin, ionic chlorine, flame retardant epoxy systems.

Żywice epoksydowe, ze względu na swoje bardzo dobre właściwości, są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu [1–4]. Bardzo ważnym parametrem jest palność kompozycji epoksydowych. Spośród wielu trudnopalnych żywic epoksydowych znaczenie praktyczne zyskały jedynie żywice z tetrabromobisfenolu A, gdyż tylko w nich związanie bromu jest na tyle trwałe w wysokiej temperaturze, że nie następuje odszczepienie bromowodoru. Stopień uniepalnienia bromowanych żywic

epoksydowych jest wystarczający, problem natomiast stanowi powstawanie toksycznych i korozyjnych gazów, takich jak: dibenzo-*p*-dioksyna i dibenzofuran, bromowodór i oksybromek węgla, podczas spalania w wysokiej temperaturze (ok. 600 °C). Ze względu na szkodliwe produkty spalania tego typu tworzyw oraz – uwzględniając to – restrykcyjne prawodawstwo europejskie, coraz częściej używa się antypirenów niezawierających halogenów [5–10]. Do ograniczania palności epoksydów są stosowane dodatki fosforowe zarówno addytywne, jak i reaktywne. Korzystniejsze jest chemiczne związanie dodatku uniepalniającego, małowcząsteczkowe dodatki zmniejszające palność żywic epoksydowych mogą

¹ Instytut Chemii Przemysłowej, 01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8.

* Autor do korespondencji; e-mail: Barbara.Szczepaniak@ichp.pl

bowiem pogarszać właściwości mechaniczne a także migrować w żywicach epoksydowych lub parować z ich powierzchni. Jednym z najbardziej znanych reaktywnych związków fosforoorganicznych, używanych do uniepalniania żywic epoksydowych, jest 10-oksy-9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfanten (DOPO). W publikacji Levchika [11], oprócz DOPO i jego pochodnych, omówiono zastosowanie szeregu innych reaktywnych związków fosforoorganicznych. Po raz pierwszy zaprezentowano też nowy reaktywny związek fosforoorganiczny – poli(3,5-fenyleno-metylofosfonian) (PMP).

Reakcję utwardzania żywicy epoksydowej z poli(3,5-fenyleno-metylofosfonianem) badał Wu i współpr. [12]. Na tej podstawie autorzy zaproponowali mechanizm reakcji utwardzania, polegający na otwarciu pierścienia epoksydowego i włączeniu epoksydu w wiązanie fosfoniowe. W innej pracy [13], Levchik i Wang porównali działanie DOPO i PMP. Obydwa związki wykazują bardzo wysoką efektywność uniepalniającą. W obu przypadkach przy zawartości 1 % mas. fosforu w kompozycji można uzyskać stopień V-0 w teście UL-94. Właściwości elektryczne laminatów otrzymanych z udziałem obu związków są podobne. Żywice epoksydowe utwardzane za pomocą PMP wykazują bardzo wysoką temperaturę zeszklenia, umożliwiającą wytwarzanie laminatów typu FR-5. Laminaty z PMP charakteryzują się nieznacznie większą absorpcją wody. Autorzy [13] uważali, że można zmniejszyć chłonność wody w wyniku właściwego utwardzania, powodującego lepsze wprowadzenie fosforu do sieci epoksydowej.

W przypadku użycia poli(1,3-fenyleno-metylofosfonianu) reakcja utwardzania zachodzi w temperaturze wyższej niż 150 °C i w relatywnie wąskim przedziale temperatury [14]. To ogranicza jego stosowanie do układów utwardzanych w wyższej temperaturze i może być problemem na etapie otrzymywania preimpregnatów w procesie produkcji laminatów – zbyt duże wycieki w za niskiej temperaturze utwardzania lub zbyt mocne usieciowanie preimpregnatów w wyższej temperaturze i związane z tym problemy z połączeniem poszczególnych warstw laminatu. Celem naszej pracy było zbadanie reakcji małowcząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej z poli(1,3-fenyleno-metylofosfonianem), ocena możliwości modyfikacji handlowej żywicy epoksydowej za pomocą tego związku na drodze wstępnego przereagowania obu surowców.

Zmodyfikowane żywice wykorzystano do otrzymywania trudnopalnych odlewów i laminatów epoksydowych. Przygotowano układy o różnej zawartości fosforu.

W przypadku odlewów uzyskano indeks tlenowy 26,5 przy zawartości 2 % mas. fosforu w żywicy. Układ odniesienia bez fosforu miał indeks tlenowy 22,2. Wyznaczony stopień uniepalnienia laminatów w teście UL-94 wynosił V-0, przy zawartości fosforu w żywicy 2,5 % mas. Wstępne przereagowanie żywicy epoksydowej z poli(1,3-fenyleno-metylofosfonianem) umożliwiło utwardzanie żywic epoksydowych w temperaturze niższej niż 150 °C i zmniejszenie wycieków podczas wytwarzania preimpregnatów.

Szczegółowe informacje dotyczące tych badań zostaną wkrótce opublikowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

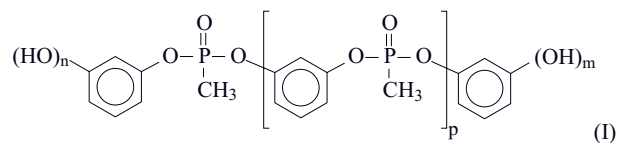
Materiały

– Epidian 6 (Ep 6/7) produkcji Z.Ch. „Organika-Sarzyna”, o liczbie epoksydowej 0,520 mola/100 g i zawartości chloru jonowego 0,0007 %.

– Epidian 6 (Ep 6/20) produkcji Z.Ch. „Organika-Sarzyna”, o liczbie epoksydowej 0,519 mola/100 g i zawartości chloru jonowego 0,0020 %.

– Epidian 6 (Ep 6/40) produkcji Z.Ch. „Organika-Sarzyna”, o liczbie epoksydowej 0,523 mola/100 g i zawartości chloru jonowego 0,0040 %.

– Poli(1,3-fenyleno-metylofosfonian) (PMP), znany pod nazwą handlową Fyrol PMP, produkcji ICL Industrial Products, o zawartości fosforu 17,5 % i temperaturze topnienia 50–60 °C. PMP jest związkiem wielofunkcyjnym. Zgodnie z danymi literaturowymi [13], do obliczeń przyjęto gramorównoważnik PMP równy 90. Strukturę związku przedstawia wzór (I).



gdzie: $m, n = 0$ lub 1 , p – liczba całkowita o wartości odpowiadającej średniemu ciężarowi cząsteczkowemu związku równemu ok. 1400.

– W charakterze katalizatorów reakcji zastosowano: trietanolaminę (TEA) ($M = 149,19$ g/mol), trifenylofosfinę (TFF) ($M = 262,29$ g/mol), 2-metyloimidazol (2-MI) ($M = 82,10$ g/mol), bromek tetrabutylfosfoniowy (BTBF) ($M = 339,34$ g/mol), wszystkie produkcji firmy Aldrich, użyto bez oczyszczania.

Prowadzenie syntez

W reaktorze umieszczano 200 g żywicy epoksydowej i katalizator, ogrzewano do temp. 80 °C, a następnie dodawano nadmiar PMP, tzn. taką ilość, aby zawartość fosforu w produkcie reakcji wynosiła, odpowiednio, 2,00 lub 2,17 % mas., co odpowiada 11,4 lub 12,4 % PMP w masie reakcyjnej. Ilość katalizatora obliczano, przyjmując ilość moli danego katalizatora na 90 g PMP. Reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Postęp reakcji określano, oznaczając liczby epoksydowe próbek pobieranych w trakcie syntezy. W następstwie zachodzącej reakcji wartość liczby epoksydowej się zmniejsza. Różnica między liczbą epoksydową mieszaniny reakcyjnej i otrzymaną liczbą epoksydową, w stosunku do różnicy między liczbą epoksydową mieszaniny reakcyjnej a liczbą epoksydową oczekiwaną,

świadczy o przereagowaniu danego układu reakcyjnego. Wprowadzono pojęcie stopnia przereagowania (SP), obliczanego wg równania (1):

$$SP = \frac{LEp_{MR} - LEp_{OZ}}{LEp_{MR} - LEp_{OC}} \quad (1)$$

gdzie: SP — stopień przereagowania, LEp_{MR} — liczba epoksydowa mieszaniny reakcyjnej na początku syntezy, LEp_{OZ} — liczba epoksydowa oznaczona, LEp_{OC} — liczba epoksydowa oczekiwana.

Metody badań

— Liczbę epoksydową (LEp) (mol/100 g) oznaczano wg PN-87/C-89085.13, stosując metodę miareczkowania chlorowodorem w dioksanie.

— Chlor jonowy (Cl⁻) (%) oznaczano wg PN-87/C-89085.14.

— Lepkość stopu oznaczono metodą „stożek-płytką”, przy użyciu wiskozymetru Brookfield CAP 2000.

— Średni ciężar cząsteczkowy i rozrzut ciężarów cząsteczkowych (metodą GPC) — wyznaczano za pomocą aparatu Shimadzu LC-6. We wszystkich analizach GPC zastosowano układ HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Tetrahydrofuran (THF) służył jako faza ruchoma, szybkość przepływu 1 cm³/min w temp. 40 °C. W charakterze wzorców użyto standardów polistyrenowych o różnych ciężarach cząsteczkowych.

— Widma ³¹P NMR rejestrowano za pomocą spektrometru VARIAN NOVA 500 (499,8 MHz). Próbkę do oznaczeń rozpuszczano w CDCl₃.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg reakcji żywicy epoksydowej z PMP obrazują zestawione w tabeli 1 wartości liczb epoksydowych i lepkości próbek pobieranych w trakcie syntez prowadzonych przy użyciu wybranych katalizatorów. W celach porównawczych realizowano też syntezy bez katalizatora. Oceniono również wpływ temperatury i czasu na wydajność reakcji. Stopień przereagowania obliczano w przypadku próbek, których lepkość nie przekraczała 100 Pa · s w temp. 60 °C (w tabelach wyróżnione wartości czcionką pogrubioną). Duża wartość lepkości świadczy o tym, że w znacznym stopniu zachodzi proces rozgałęziania, którego następstwem jest żelowanie produktu. Reakcje przerywano, tzn. wyłączano ogrzewanie i wylewano zawartość reaktora na tacę, gdy lepkość mieszaniny reakcyjnej była większa niż 100 Pa · s lub nie można było jej oznaczyć w warunkach pomiaru.

Reakcja prowadzona w temp. 120 °C zachodzi bardzo wolno. Po 6 h syntezy stopień przereagowania wynosił 16 %. W temp. 140 °C po 3 h syntezy nastąpiło żelowanie. Najbardziej korzystną dla prowadzenia reakcji była temp.

T a b e l a 1. Zmiany liczby epoksydowej i lepkości podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od rodzaju katalizatora oraz temperatury i czasu reakcji

T a b l e 1. Changes of epoxy value and viscosity in the reaction of epoxy resin and PMP depending on the type of catalyst, temperature and reaction time

Nr	Katalizator Stężenie, mol/90 g PMP	Liczba epoksydowa, mol/100 g Lepkość (60 °C), Pa · s						Stopień przereago- wania, %
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	
1	Bez katalizatora	<u>0,455</u>	<u>0,445</u>	<u>0,442</u>	<u>0,439</u>	<u>0,397</u>	0,383	59,2
		2,3	2,6	2,7	3,3	6,2	25,2	
2	Bez katalizatora ^{a)}	<u>0,458</u>	<u>0,449</u>	<u>0,447</u>	<u>0,444</u>	<u>0,440</u>	0,439	16,2
		2,1	2,9	3,6	4,1	4,5	5,1	
3	Bez katalizatora ^{b)}	<u>0,424</u>	0,372	<u>0,326</u>	żel	—	—	67,7
		2,4	16,4	*)				
4	2-MI 0,002	<u>0,443</u>	0,391	<u>0,337</u>	—	—	—	53,1
		2,9	11,7	129,3				
5	TFF 0,002	<u>0,455</u>	<u>0,409</u>	0,378	0,349	—	—	63,1
		2,6	7,1	30,2	*)			
6	BTBF 0,002	<u>0,449</u>	0,388	<u>0,354</u>	—	—	—	55,4
		2,3	14,4	*)				
7	TEA 0,002	<u>0,448</u>	<u>0,451</u>	<u>0,450</u>	<u>0,428</u>	<u>0,409</u>	0,366	76,4
		2,4	2,8	2,9	3,3	9,0	66,4	

Zastosowana żywica epoksydowa o: $LEp = 0,523$ mola/100 g, chlor jonowy — 0,0040 %, zawartość fosforu w produkcie reakcji — 2,0 % mas., temperatura reakcji — 130 °C; a) reakcja prowadzona w temp. 120 °C; b) reakcja prowadzona w temp. 140 °C, *) lepkość nieoznaczalna w warunkach pomiaru. LEp mieszaniny reakcyjnej 0,46 mol/100 g, LEp oczekiwana po reakcji — 0,33 mol/100 g.

Epoxy resin used: epoxy value 0.523 mol/100 g, ionic chlorine 0.0040 %, the content of phosphorus in the product 2.0 wt %, reaction temperature 130 °C; a) reaction temperature 120 °C; b) reaction temperature 140 °C; *) viscosity undetectable in measurement conditions. Epoxy value of reaction mixture 0.46 mol/100 g, desired epoxy value 0.33 mol/100 g. Bolded values were used to calculate the degree of conversion.

T a b e l a 2. Zmiany liczby epoksydowej i lepkości podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od ilości katalizatora i czasu reakcji

T a b l e 2. Changes of epoxy value and viscosity in the reaction of epoxy resin with PMP depending on the content of catalyst and reaction time

Nr	Katalizator Stężenie, mol/90 g PMP	Liczba epoksydowa, mol/100 g Lepkość (60 °C), Pa · s						Stopień przereago- wania, %
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	
1	Bez katalizatora	<u>0,455</u>	<u>0,445</u>	<u>0,442</u>	<u>0,439</u>	<u>0,397</u>	0,383	59,2
		2,3	2,6	2,7	3,3	6,2	25,2	
2	TEA 0,002	<u>0,448</u>	<u>0,451</u>	<u>0,450</u>	<u>0,428</u>	<u>0,409</u>	0,366	72,3
		2,4	2,8	2,9	3,3	9,0	66,4	
3	TEA 0,004	<u>0,438</u>	<u>0,435</u>	<u>0,429</u>	<u>0,414</u>	<u>0,385</u>	0,355	80,8
		2,3	2,5	2,4	2,2	8,4	52,8	
4	TEA 0,010	<u>0,433</u>	<u>0,416</u>	<u>0,398</u>	<u>0,371</u>	0,343	<u>0,331</u>	90,0
		2,3	2,6	3,8	9,5	48,0	*)	
5	TEA 0,030	<u>0,418</u>	<u>0,384</u>	<u>0,361</u>	0,337	<u>0,324</u>	—	94,6
		2,6	6,2	18,2	69,3	*)	—	
6	TEA 0,048	0,350	<u>0,299</u>	—	—	—	—	84,6
		9,5	103,1	—	—	—	—	

Warunki prowadzenia syntez i oznaczenia por. tabela 1.

The reaction conditions and description: see Table 1.

T a b e l a 3. Zmiany średnich ciężarów cząsteczkowych i ich rozkładów podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od ilości katalizatora i czasu reakcji

T a b l e 3. Changes in the average molecular weight and its distribution in the reaction of epoxy resin with PMP depending on the amount of catalyst and reaction time

Nr	Katalizator/czas reakcji <i>LEp</i> (mol/100 g)/Lepkość w 60 °C, (Pa · s)	Czas retencji/frakcja min/%	Badania GPC				
			\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	TEA 0,002/6 h 0,366/79,4	15,15/16,97	4372	5415	7009	1,2386	1,2945
		16,08/11,91	1601	1650	1701	1,0308	1,0308
		16,45/13,73	705	775	841	1,0995	1,0851
		17,82/57,39	248	254	259	1,0258	1,0215
		liczone jako całość	465	1861	5600	4,0002	3,0091
2	TEA 0,030/3 h 0,361/18,2	15,24/12,58	3932	4357	4903	1,1080	1,1252
		16,38/14,24	1194	1339	1504	1,1218	1,1226
		16,72/10,76	573	586	598	1,0230	1,0209
		17,81/62,42	255	258	262	1,0141	1,0136
		liczone jako całość	429	1242	3297	2,8946	2,6552
3	TEA 0,030/4 h 0,337/69,3	15,15/17,18	4336	5446	7087	1,2561	1,3114
		16,08/10,93	1500	1551	1604	1,0339	1,0339
		16,45/12,58	693	747	798	1,0775	1,0679
		17,82/59,31	235	238	241	1,0131	1,0123
		liczone jako całość	441	1913	5820	4,3422	3,0417

Warunki prowadzenia reakcji por. tabela 1.

The reaction conditions as in Table 1.

130 °C. Po pierwszej godzinie syntezy wartości liczb epoksydowych i lepkości były zbliżone w przypadku wszystkich użytych katalizatorów. Po dwóch godzinach syntezy z udziałem 2-metyloimidazolu (2-MI) lub bromku tetrabutylfosfoniowego (BTBF), stopień przereagowania przekroczył 50 %, a lepkości były zbliżone. Po następnej godzinie

syntezy, stopnie przereagowania wynosiły, odpowiednio, 94,6 % i 81,5 %, można było jednak zaobserwować drastyczny wzrost lepkości w przypadku użycia obydwu katalizatorów. Świadczy to, o zachodzących w znacznym stopniu, reakcjach rozgałęziania. W odniesieniu do trifenylofosfiny, podobny wzrost lepkości następował po 4 h synte-

zy, czemu towarzyszył stopień przereagowania równy 85,4 %. Najbardziej efektywna okazała się trietanolamina (TEA); jej zastosowanie umożliwiło uzyskanie, po sześciu godzinach syntezy, stopnia przereagowania równego 76,4 %, przy lepkości 66,4 Pa · s.

W tabeli 2 zestawiono syntezy prowadzone w warunkach różnych stężeń TEA. Najwyższy stopień przereagowania uzyskano w przypadku stężenia równego 0,03 mola/90 g PMP. Na uwagę zasługuje fakt, że większe lepkości – świadczące o zachodzących procesach rozgałęzienia – obserwuje się w odniesieniu do dłuższego czasu reakcji. W warunkach większych stężeń katalizatora, szybciej osiąganey, założonej liczbie epoksydowej towarzyszą mniejsze wartości lepkości. W przypadku stężenia katalizatora równego 0,002 mola/90 g PMP, po upływie 6 h syntezy, próbka o LEp 0,366 mol/100 g wykazuje lepkość 66,4 Pa · s, podczas gdy w przypadku stężenia katalizatora 0,030 mola/90 g PMP, próbka o zbliżonej wartości liczby epoksydowej (0,361 mola/100 g) po 3 h

syntezy ma lepkość 18,2 Pa · s. Korzystniejsze zatem jest prowadzenie syntezy z udziałem większej ilości katalizatora, ale w krótszym czasie. Obserwacje te potwierdzają wyniki GPC zestawione w tabeli 3.

Z analizy GPC próbek o zbliżonych liczbach epoksydowych (nr 1 i 2 w tabeli 3) wynika, że ilość frakcji o największych ciężarach cząsteczkowych (czas retencji ok. 15 min) próbki syntezowanej przy użyciu mniejszej ilości katalizatora i w dłuższym czasie, wynosi 17 %, a udział większej ilości katalizatora i krótszy czas syntezy skutkuje zawartością takiej frakcji równą ok. 12,5 %. Większe wartości \bar{M}_z w przypadku próbki nr 1 sugerują, że reakcje rozgałęziania zachodzą w większym stopniu. Wartości średnich ciężarów cząsteczkowych, zbliżone do wartości odpowiadającej próbce nr 1 wykazuje próbka nr 3 otrzymana po 4 h syntezy, przy użyciu TEA w ilości 0,03 mola/90 g PMP. Liczba epoksydowa próbki nr 3 wynosi 0,337 mola/100 g, co odpowiada stopniowi przereagowania 95 %, w porównaniu z wartością 72 % – próbka nr 1.

T a b e l a 4. Zmiany liczb epoksydowych, lepkości oraz średnich ciężarów cząsteczkowych i ich rozkładów podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od czasu reakcji

T a b l e 4. Changes of epoxy value, viscosity, average molecular weight and its distribution in the reaction of epoxy resin with PMP depending on the reaction time

Nr	Czas reakcji	Czas retencji/frakcja min/%	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
<i>LEp</i> , mol/100 g Lepkość (60 °C), Pa · s							
1	0,5 h	16,42/4,99	1230	1279	1337	1,0392	1,0458
		16,74/16,87	601	630	659	1,0477	1,0455
		17,75/78,14	246	254	259	1,0342	1,0175
	0,396 6,8	liczone jako całość	287	372	564	1,2947	1,5171
2	1,0 h	16,31/11,46	1352	1536	1967	1,1360	1,2804
		16,77/19,48	561	598	635	1,0668	1,0610
		17,77/69,06	239	248	252	1,0389	1,0135
	0,348 9,8	liczone jako całość	326	541	1155	1,6615	1,1333
3	1,5 h	15,32/8,40	4119	5973	14 671	1,4502	2,4561
		16,33/17,43	1275	1398	1535	1,0971	1,0976
		16,75/15,39	515	547	577	1,0620	1,0553
	0,304 59,5	liczone jako całość	236	247	250	1,0428	1,0129
4	2,0 h	15,21/13,19	394	1064	6806	2,6877	6,3990
		16,35/18,52	4086	10 314	257 405	2,5241	24,9579
		16,64/13,71	1228	1341	1459	1,0922	1,0873
	0,288 122,0	liczone jako całość	500	528	554	1,0557	1,0501
		17,77/54,58	236	247	250	1,0428	1,0229
		liczone jako całość	439	2166	188 231	4,9336	96,8830

Zastosowana żywica epoksydowa: $LEp = 0,523$ mola/100 g, $Cl = 0,0040$ %, $TEA = 0,048$ mola/90 g PMP, zawartość fosforu w produkcie reakcji 2,17 % mas., temperatura reakcji 130 °C, LEp mieszaniny reakcyjnej 0,453 mol/100 g, LEp oczekiwana 0,315 mola/100 g.

Epoxy resin used: epoxy value 0.523 mol/100 g, $Cl = 0,0040$ %, $TEA = 0.048$ mol/90 g PMP, the content of phosphorus in the product 2.17 wt %, reaction temperature 130 °C, epoxy value of reaction mixture 0.453 mol/100 g, desired epoxy value 0.315 mol/100 g.

W tabeli 4 zestawiono wyniki oznaczeń GPC próbek pobieranych w trakcie syntezy. Zawartości PMP w masie reakcyjnej i ilość użytego katalizatora były większe niż w wyżej omówionych syntezach.

Po upływie 0,5 h syntezy stopień przereagowania wynosił 41 %, a po upływie 1 h — 76 %. W przypadku próbek nr 1 i 2 obserwujemy 3 frakcje. Po 1,5 h syntezy wartość liczby epoksydowej jest mniejsza od wartości oczekiwanej, a na chromatogramach GPC pojawia się czwarta frakcja o czasie retencji 15,32 min. Średnia wartość \bar{M}_z obliczona dla wszystkich frakcji znacznie rośnie, od ok. 560 — próbki nr 1, 1100 — próbki nr 2 do ponad 6000 — próbki nr 3. W przypadku następnej próbki, po 2 h syntezy średnia wartość \bar{M}_z wynosiła 188 000. Świadczy to o tym, że reakcje rozgałęziania zachodzą w znacznym stopniu, a cały układ zbliża się do momentu żelowania. Fakt ten potwierdza również bardzo duża lepkość próbki nr 4.

Użyta w badaniach handlowa małowcząsteczkowa żywica epoksydowa zawiera pewną ilość chlorku sodu, który jest jednym z produktów reakcji otrzymywania żywicy. O jego zawartości w poszczególnych partiach świadczy oznaczony udział chloru jonowego. Wcześniejsze badania autorów [15] wykazały, że chlorek sodu zawarty w małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej wpływa na przebieg jej reakcji z Bisfenolem A. W innej pracy [16] stwierdzono, że chlorek sodu użyty w stężeniu większym niż określone minimalne stężenie, może być katalizatorem reakcji żywicy epoksydowej z Bisfenolem A.

Oceniano wpływ zawartości chloru jonowego w Epidianie 6 na przebieg reakcji tej żywicy z poli(1,3-fenyleno metylofosfonianem). Do syntez wytypowano Epidian 6, pochodzący z trzech partii produkcyjnych, o zbliżonych liczbach epoksydowych i różnych zawartościach chloru jonowego. W tabeli 5 zestawiono, oznaczane podczas syntezy, wartości liczb epoksydowych i lepkości.

Możemy zaobserwować wpływ zawartości chloru jonowego na przebieg badanej reakcji. W przypadku, gdy zawartość chloru jonowego wynosi 0,0007 %, liczba epoksydowa maleje wolniej niż w przypadku syn-

tezy, w których użyto żywicy zawierającej 0,0020 i 0,0040 % chloru jonowego. Wartość liczby epoksydowej równą 0,350 mola/100 g, w przypadku najmniejszej zawartości chloru jonowego, osiągnięto po 1,5 h syntezy, w przypadku dwóch pozostałych — po 1 h. Lepkości badanych próbek są wyraźnie różne. Próbkę o większych zawartościach chloru jonowego, pobrane po 1 h syntezy, mają lepkości zbliżone, natomiast lepkość próbki o mniejszej zawartości chloru jonowego (0,0007 %), pobrana po 1,5 h reakcji, ma lepkość o ok. 45 % większą. Różnice w lepkościach widać również w przypadku próbek o liczbach epoksydowych równych ok. 0,309; 0,306 i 0,304 mol/100 g (w tabeli wyróżnione czcionką pogrubioną). Po 3 h syntezy nr 1 wartość lepkości przekraczała 100 Pa · s, co świadczy o znacznym rozgałęzieniu układu i niebezpieczeństwie żelowania. W przypadku syntezy nr 2 i nr 3 próbki osiągnęły liczbę epoksydową równą ok. 0,306 i 0,304 mola/100 g po 1,5 h syntezy, jednak lepkość próbki z syntezy nr 3 (zawartości chloru jonowego 0,004 %) była o 78 % większa niż lepkość próbki z syntezy nr 2. Po następnych 30 min syntezy nr 3, liczba epoksydowa próbki była o 3,8 % mniejsza, lepkość natomiast o 18 % większa niż wartości odpowiadające próbce z syntezy nr 2 (zawartości chloru jonowego 0,002 %). Świadczy to o wpływie zawartości chloru jonowego, a także czasu syntezy na oznaczane właściwości produktów. W odniesieniu do takich samych czasów reakcji, przy większej zawartości chloru jonowego powstają produkty wykazujące mniejsze liczby epoksydowe i większe lepkości. Porównując jednak próbki o zbliżonych wartościach liczby epoksydowej stwierdzono, że dłuższy czas syntezy sprzyja powstaniu produktu bardziej rozgałęzionego.

Potwierdza to również analiza GPC próbek o zbliżonych liczbach epoksydowych i różnej zawartości chloru jonowego (tabela 6).

Różnice w wartościach \bar{M}_w , a przede wszystkim wartości \bar{M}_z (w wierszu „liczone jako całość”), świadczą o rozgałęzieniu układu. W przypadku pobranych po takim samym czasie próbek z syntezy nr 2 i nr 3 stwierdzono, że

T a b e l a 5. Zmiany liczby epoksydowej i lepkości podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od ilości chloru jonowego w żywicy epoksydowej i czasu reakcji

T a b l e 5. Changes of epoxy value and viscosity in the reaction of epoxy resin with PMP depending on the content of ionic chlorine in epoxy resin and reaction time

Nr	Zawartość chloru jonowego w żywicy epoksydowej %/LEp, mol/100 g	Liczba epoksydowa, mol/100 g Lepkość w 60 °C, Pa · s					
		0,5 h	1,0 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h	3,0 h
1	0,0007/0,520	<u>0,419</u>	<u>0,387</u>	<u>0,350</u>	<u>0,312</u>	<u>0,311</u>	0,309
		4,4	4,8	14,3	34,2	65,6	127,6
2	0,0020/0,519	<u>0,387</u>	<u>0,350</u>	0,306	<u>0,299</u>	—	—
		5,3	9,5	33,5	103,1	—	—
3	0,0040/0,523	<u>0,396</u>	<u>0,348</u>	0,304	<u>0,288</u>	—	—
		6,9	9,8	59,9	122,0	—	—

TEA — 0,048 mola/90 g PMP, zawartość fosforu w produkcie reakcji — 2,17 % mas., temperatura reakcji — 130 °C.

TEA — 0.048 mol/90 g PMP, the content of phosphorus in the product 2.17 wt %, reaction temperature 130 °C.

Tabela 6. Zmiany średnich ciężarów cząsteczkowych i ich rozkładów podczas syntezy żywicy epoksydowej z PMP, w zależności od ilości chloru jonowego w żywicy epoksydowej i czasu reakcji

Table 6. Changes in the average molecular weight and its distribution in the reaction of epoxy resin with PMP depending on the content of ionic chlorine in epoxy resin and reaction time

Nr	Czas syntezy/ chlor jonowy	Czas retencji/frakcja min/%	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
<i>LEp, mol/100 g/lepkość, Pa · s</i>							
1	3,0 h/0,0007 %	15,20/14,19	3979	14175	435 543	3,5625	30,7266
		16,16/14,22	1573	1606	1639	1,0205	1,0205
		16,44/18,10	692	787	870	1,1378	1,1053
		17,79/53,49	234	245	249	1,0493	1,0135
	0,309/104,6	liczone jako całość	436	3180	363 177	7,2949	114,1997
2	1,5 h/0,002 %	15,50/8,70	3847	4140	4510	1,0764	1,0893
		16,34/17,56	1202	1358	1545	1,1304	1,1377
		16,78/19,36	528	550	569	1,0400	1,0360
		17,80/54,38	239	243	247	1,0161	1,0152
	0,306/33,5	liczone jako całość	412	951	2371	2,3108	2,4933
3	1,5 h /0,0040 %	15,32/8,40	4119	5973	14671	1,4502	2,4561
		16,33/17,43	1275	1398	1535	1,0971	1,0976
		16,75/15,39	515	547	577	1,0620	1,0553
		17,77/58,78	236	247	250	1,0428	1,0129
	0,304/59,9	liczone jako całość	394	1064	6806	2,6877	6,3990

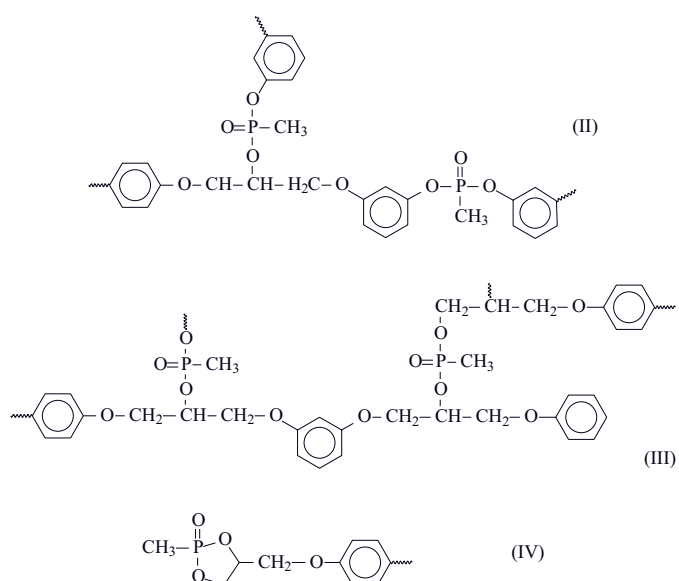
większa zawartość chloru jonowego w zastosowanej żywicy wpływa na wzrost wartości \bar{M}_z frakcji o czasie retencji ok. 15 min. Dla zawartości chloru jonowego 0,002 % wynosi ona zatem ok. 4500, a dla zawartości 0,004 % – powyżej 14 000, co potwierdza, że reakcje rozgałęziania zachodzą w takich warunkach w większym stopniu. Dane odnoszące się do próbek z syntezy nr 1 po najdłuższym czasie syntezy (3 h) wskazują, że to głównie czas trwania reakcji sprzyja powstaniu produktu bardziej rozgałęzionego. W tym przypadku wartość \bar{M}_z frakcji o czasie retencji ok. 15 min wynosi ponad 400 000, co potwierdza wcześniej sformułowane wnioski.

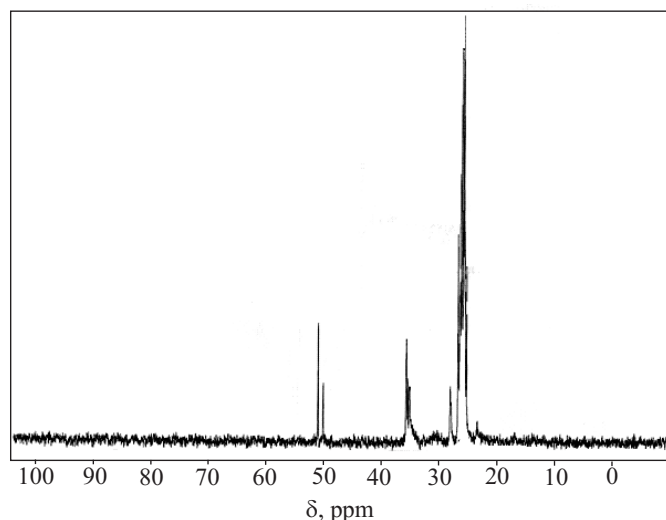
Do identyfikacji produktów reakcji żywicy epoksydowej z PMP wykorzystano spektroskopię ^{31}P NMR. Analizę otrzymanych wyników przeprowadzono na podstawie pracy Wu i współpr. [12], dotyczącej utwardzania żywicy epoksydowej z PMP. Autorzy prowadzili syntezę PMP z 1,2-epoksy-3-fenoksy propanem, w temp. 150 °C, w obecności 2-metyloimidazolu jako katalizatora. Widma ^{31}P NMR rejestrowane po 30, 60 i 120 min reakcji wskazują (wg autorów), że w reakcji powstają następujące struktury: metylofosfonian z dwiema grupami fenolowymi, fosfonian z grupą alkilową i fenylową oraz fosfonian z dwiema grupami alkilowymi, a ponadto fosfonian o strukturze cyklicznej [wzory (II)–(IV)].

Autorzy [12] uważają, że na początkowym etapie reakcji uprzywilejowane jest powstawanie struktury metylofosfonianu z jedną grupą alkilową i jedną fenylową. Wraz z postępowaniem reakcji, w coraz większym stopniu tworzą się struktury fosfonianu z dwiema grupami alkilowymi. Autorzy sugerowali mechanizm reakcji polegający na

otwarcu grupy epoksydowej i wprowadzeniu jej do wiązania fosfonianu.

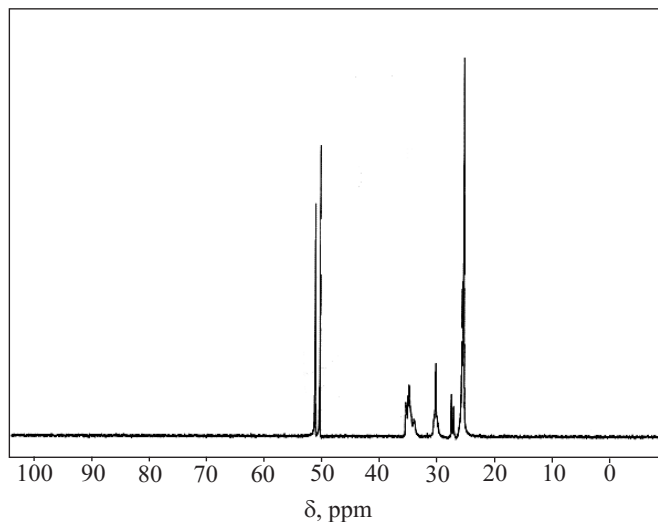
W widmach produktów, otrzymanych w wyniku prowadzonych przez nas syntez (temp. 130 °C wobec TEA jako katalizatora), można zaobserwować piki takie, jak w pracy Wu, co wskazuje że powstały podobne struktury, ale ich zmiany w czasie oraz intensywności są różne. Rys. 1–4 przedstawiają widma próbek scharakteryzowanych w tabeli 4. Rys. 5 przedstawia, dla porównania, widmo PMP. Tabela 7 zawiera dane otrzymane z wykonanych widm ^{31}P NMR.





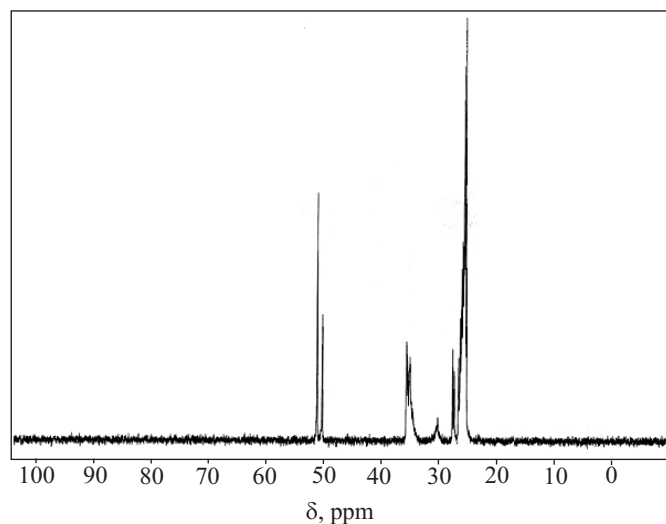
Rys. 1. Widmo ^{31}P NMR produktu reakcji PMP z żywicą epoksydową wobec TEA, po 0,5 h syntezy w $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. ^{31}P NMR spectrum of the product of reaction of PMP with epoxy resin in the presence of TEA after 0.5 h at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$



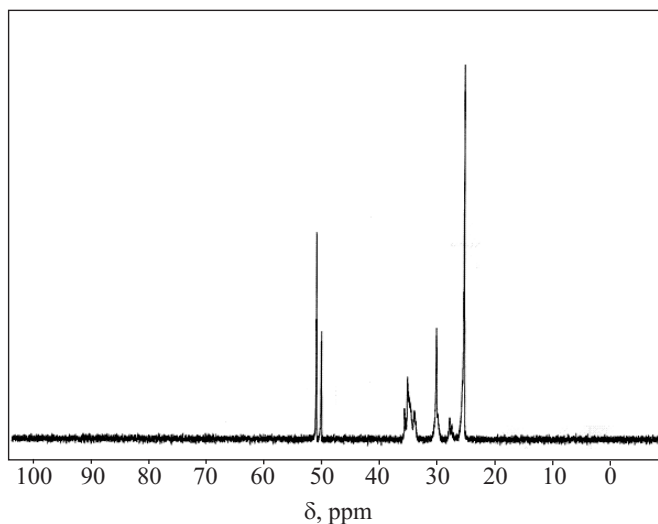
Rys. 3. Widmo ^{31}P NMR produktu reakcji PMP z żywicą epoksydową wobec TEA, po 1,5 h syntezy w $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. ^{31}P NMR spectrum of the product of reaction of PMP with epoxy resin in the presence of TEA after 1.5 h at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$



Rys. 2. Widmo ^{31}P NMR produktu reakcji PMP z żywicą epoksydową wobec TEA, po 1,0 h syntezy w $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. ^{31}P NMR spectrum of the product of reaction of PMP with epoxy resin in the presence of TEA after 1.0 h at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$



Rys. 4. Widmo ^{31}P NMR produktu reakcji PMP z żywicą epoksydową wobec TEA, po 2,0 h syntezy w $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

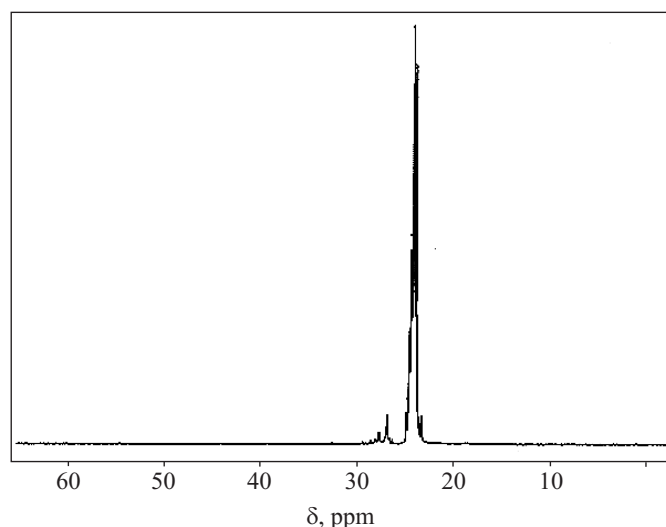
Fig. 4. ^{31}P NMR spectrum of the product of reaction of PMP with epoxy resin in the presence of TEA after 2.0 h at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

W przypadku próbki pobranej po 0,5 h syntezy (rys. 1), najbardziej intensywny sygnał w zakresie 24–26 ppm jest związany z obecnością nieprzereagowanego PMP, ale również powstającego metylofosfonianu z dwiema grupami fenylowymi. Słabo zaznaczony jest sygnał w zakresie 28–30 ppm, wyraźne natomiast są sygnały pochodzące od struktury fosfonianu z dwiema grupami alkilowymi (32–35 ppm) i sygnały pochodzące od struktury fosfonianu cyklicznego (49–50 ppm).

Po upływie 1 h syntezy (rys. 2) pojawia się słaby sygnał w zakresie 28–30 ppm, pochodzący od struktury zawierającej jedną grupę fenylową i jedną alkilową. Następuje spadek intensywności pasma związanego z obec-

nością PMP i wzrost intensywności dwóch pozostałych sygnałów. Podobną tendencję obserwujemy w widmie po upływie 1,5 h syntezy (rys. 3). Intensywność pasma w zakresie 28–30, pochodzącego od struktury fosfonianu z jedną grupą fenylową i jedną alkilową, wzrosła z 3,33 do 12,14.

Po dwóch godzinach syntezy produkt jest bardzo rozgałęziony, najsilniejszy sygnał w widmie (rys. 4) pochodzi od struktury metylofosfonianu z dwiema grupami fenylowymi. Porównanie widma w zakresie 24–26 ppm z widmem PMP (rys. 5) wskazuje, że PMP przereagowało całkowicie. Drugi pod względem intensywności jest sygnał pochodzący od struktury fosfonianu z dwiema gru-



Rys. 5. Widmo ^{31}P NMR poli(3,5-fenyleno metylofosfonianu)

Fig. 5. ^{31}P NMR spectrum of poly(3,5-phenylene methylphosphonate)

pami alkilowymi. Intensywność sygnału związanego ze strukturą cykliczną nieznacznie spada w porównaniu z intensywnością sygnału w widmie poprzedniej próbki. Najślabszy jest sygnał pochodzący od struktury fosfonianu z jedną grupą fenylową i jedną alkilową.

T a b e l a 7. Analiza widm ^{31}P NMR próbek zestawionych w tabeli 4

T a b l e 7. Data from ^{31}P NMR spectra of the samples described in Table 4

Położenie sygnału ppm	Przypisanie [12]	Integracja			
		0,5 h	1,0 h	1,5 h	2,0 h
24–26	Metylofosfonian z dwiema grupami fenylowymi, struktura PMP	81,11	64,09	45,47	38,25
28–30	Fosfonian z jedną grupą fenylową i jedną alkilową	śląd	3,33	12,14	16,70
32–35	Fosfonian z dwiema grupami alkilowymi	13,80	21,20	22,80	27,00
49–50	Struktura cyklicznych fosfonianów	5,11	11,38	19,16	18,05

WNIOSKI

— Poli(3,5-fenyleno metylofosfonian) można wykorzystać do otrzymywania trudnopalnych żywic epoksydowych, na drodze modyfikacji handlowej małowęg-

teczkowej żywicy. Warunki prowadzenia syntezy dobrze tak, by uniknąć żelowania w trakcie procesu.

— Najbardziej efektywnym katalizatorem reakcji PMP z żywicą epoksydową była trietanolamina.

— Zawarty w wyjściowej żywicy epoksydowej chlor jonowy wpływa na przebieg badanej reakcji.

— Widma ^{31}P NMR potwierdzają, zaproponowany przez Wu [12], mechanizm reakcji poli(3,5-fenyleno metylofosfonianu) z żywicą epoksydową, polegający na otwarciu pierścienia epoksydowego i wprowadzeniu grupy do wiązania fosfonianu.

Artykuł obejmuje wyniki prac związanych z realizacją projektu badawczo-rozwojowego NR08 0017 04 „Nowa generacja żywic epoksydowych o ograniczonej palności z zastosowaniem polimerowego układu utwardzającego”, finansowanego przez NCBiR.

LITERATURA

- [1] Czuba P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, PWT, Warszawa 2002, str. 287–459.
- [2] Urbaniak M.: *Polimery* **2011**, 56, 240.
- [3] Rudawska A.: *Polimery* **2008**, 53, 452.
- [4] Urbaniak M.: *Polimery* **2008**, 53, 537.
- [5] Oleksy M., Oliwa R., Heneczkowski M., Mossety-Leszczak B.: *Polimery* **2012**, 57, 228.
- [6] Półka M.: *Polimery* **2011**, 56, 736.
- [7] Hörold 3.: *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 64, 427, [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00163-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00163-3)
- [8] Toldy A., Anna P., Csontos I., Szabó A.: *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 2223, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.017>
- [9] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M.: *Materials* **2010**, 3, 4300, <http://dx.doi.org/10.3390/ma3084300>
- [10] Levchik S.V., Weil E.O.: *J. Fire Sci.* **2006**, 24, 345, <http://dx.doi.org/10.1177/0734904106068426>
- [11] Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q.: *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.019>
- [12] Wu T., Piotrowski A.W., Yao Q., Levchik S.V.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 4011, <http://dx.doi.org/10.1002/app.22966>
- [13] Levchik S., Wang C.S.: *On Board Technol.* **2007**, 04, 18.
- [14] *Zgłosz. pat.* WO 2010/051 182 A1 (2010).
- [15] Szczepaniak B., Sławecki M., Rejdych J.: *Polimery* **1983**, 28, 234.
- [16] Rejdych J., Szczepaniak B., Sławecki M.: *Polimery* **1986**, 31, 96.

Otrzymano 6 III 2013 r.