

# Sześcioczłonowe węglany cykliczne jako modyfikatory żywic epoksydowych

Gabriel Rokicki<sup>1), \*</sup>, Tomasz Kowalczyk<sup>2)</sup>, Marcin Kaczorowski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.2](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.2.2)

**Streszczenie:** Przedstawiono metodę modyfikacji żywic epoksydowych biskyclicznymi węglanami sześcioczłonowymi. Wykazano, że katalizowana kwasami Lewisa reakcja oksiranów z sześcioczłonowymi węglanami cyklicznymi przebiega głównie z wytworzeniem spiroortowęglanu pięcio-sześcioczłonowego. W jej wyniku powstają poli(etero-węglany), polietera i pięcioczłonowe węglany cykliczne. W niskiej temperaturze reakcja może ulec zahamowaniu na etapie spiroortowęglanu. Wykazano, że żywice epoksydowe zmodyfikowane dodatkiem 10 % mas. oligomeru uretanowego, zakończonego sześcioczłonowymi cyklicznymi węglanami lub biskyclicznym węglanem zawierającym resztę glikolu tri(oksyetylenowego), charakteryzują się udarnością o 66–83 % większą niż żywica niemodyfikowana, przy zachowanym poziomie wartości pozostałych cech wytrzymałościowych.

**Słowa kluczowe:** biskycliczne węglany sześcioczłonowe, modyfikacja żywicy epoksydowej, cykliczny węglan jako aktywny rozcieńczalnik, kationowa kopolimeryzacja oksiranów z sześcioczłonowymi cyklicznymi węglanami, polimeryzacja z otwarciem pierścienia.

## Six-membered cyclic carbonates – epoxy resins modifiers

**Abstract:** A method of epoxy resin modification by bicyclic six-membered carbonates was presented. It was demonstrated that the reaction of oxiranes with six-membered cyclic carbonates catalyzed by Lewis acids takes place mainly with formation of five-six-membered spiroorthocarbonate. As a result, polyethercarbonates, polyethers and five-membered cyclic carbonates are formed. At low temperatures the reaction may stop at spiroorthocarbonate stage. We demonstrated that epoxy resin modified with 10 wt % of urethane oligomer terminated with six-membered carbonates or bicyclic carbonate containing triethylene glycol moiety exhibited 66–83 % higher impact strength than unmodified epoxy resin, while other mechanical parameters were left intact.

**Keywords:** bicyclic six-membered carbonates, epoxy resin modification, active cyclic carbonate diluent, cationic copolymerization of oxiranes with six-membered cyclic carbonates, ring-opening polymerization.

Żywice epoksydowe charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, takimi jak: dobra adhezja, duża wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna, jednak ich mała udarność znacznie ogranicza możliwości zastosowania. W celu zwiększenia udarności żywice modyfikuje się najczęściej poliuretanami i kauczukami [1, 2]. Ciekłe kauczuki zakończone reaktywnymi grupami funkcyjnymi są kompatybilne z żywicą – po utwardzeniu tworzą fazę rozproszoną [3]. Udarność takiego materiału rośnie prawie o rząd wielkości dzięki zjawisku kawitacji pęknięcia rozchodzącego się na mikrodomenach kauczuku. Wspomniana modyfikacja obarczona jest również wadami: na skutek wprowadze-

nia miękkich wtrąceń do sztywnej osnowy zmniejszają się wartości granicy plastyczności i modułu sprężystości wzdłużnej. W odniesieniu do bardzo gęsto usieciowanej żywicy ta metoda jest nieskuteczna, poprawę udarności można wówczas osiągnąć w wyniku zmniejszenia gęstości usieciowania żywicy [4].

Żywice epoksydowe można modyfikować poliwęglanami oraz biskyclicznymi węglanami. Chen [5] badał mieszalność układów żywicy epoksydowej z poliwęglanem aromatycznym, utwardzanych dietylenotriaminą, a następnie ich pękanie. Autor obserwował zwiększenie udarności nawet o 30 % w stosunku do udarności żywicy niemodyfikowanej, ponieważ jednak amina alifatyczna powodowała degradację poliwęglanu, to efekt był mniejszy od oczekiwanego [6, 7]. Bucknall [8] badał mieszaniny żywicy epoksydowej z poliwęglanem utwardzane metylenodaniliną i również obserwował znaczną poprawę udarności. Jayle [9] badał mieszaniny termoplastycznych poliwęglanów i eteru diglicydylowego bisfe-

<sup>1)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

<sup>2)</sup> Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, ul. Pawińskiego 5B, 02-106 Warszawa.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [gabro@ch.pw.edu.pl](mailto:gabro@ch.pw.edu.pl)

nolu A i stwierdził, że dopiero dodatek kauczuku powodował wzrost szybkości uwalniania krytycznej energii naprężeń badanej kompozycji i zwiększenie jej udarności o 60 %.

Martuscelli [10] stwierdził, że podczas tworzenia mieszaniny poliwęglanu (20 %) z żywicą epoksydowo-novolakową, w temp. 220 °C dochodziło do rozrywania łańcuchów poliwęglanu w wyniku hydrolizy grup węglanowych. W reakcji powstawały łańcuchy poliwęglanowe zakończone grupami epoksydowymi. Taki poliwęglan wbudowywał się w sieć w trakcie utwardzania żywicy bezwodnikiem kwasu bicyklo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dikarboksylowego w obecności dimetylobenzyloaminy jako przyspieszacza i zwiększał jej odporność na pęknięcie 7-krotnie, natomiast udarność 5-krotnie. Don i Bell [11] wykazali, że w temp. 150 °C biegnie transestryfikacja między drugorzędowymi grupami hydroksylowymi żywicy epoksydowej a poliwęglanem aromatycznym, co prowadzi do degradacji poliwęglanu i utworzenia końcowych grup fenolowych. Autorzy ci nie zaobserwowali reakcji końcowych grup fenolowych z grupami epoksydowymi żywicy. W temp. 200 °C drugorzędowe grupy hydroksylowe z żywicy katalizowały dalszą transestryfikację z utworzeniem węglanów alifatyczno-aromatycznych i alifatyczno-alifatycznych. W tej temperaturze na skutek reakcji grup epoksydowych z fenolowymi następowała regeneracja drugorzędowych grup hydroksylowych. Tworzyła się sieć kopolimeru żywicy epoksydowej z poliwęglanem aromatycznym.

Na podstawie reakcji modelowej eteru fenylo-glicydyowego i węglanu difenyłu w obecności trzeciorzędowej aminy Li [12, 13] wykazał, że w zależności od temperatury i proporcji składników bieżącej reakcji transestryfikacji z utworzeniem liniowych węglanów i pięcioczłonowych węglanów cyklicznych, przy czym te ostatnie są głównym produktem reakcji prowadzonej przy 8-krotnym nadmiarze grup epoksydowych w stosunku do grup węglanowych.

Huang [14] stwierdził, że dodatek 17 % mas. poli(węglanu propylenu) do żywicy epoksydowej zwiększał o 45 % udarność kompozycji utwardzonej bezwodnikiem tetrahydroftalowym.

Ze względu na łatwość, z jaką grupy epoksydowe reagują z CO<sub>2</sub>, żywicę dianową modyfikowano, przekształcając część grup epoksydowych w węglany cykliczne [15]. Znaczne zwiększenie lepkości żywicy wraz ze wzrostem stężenia polarnych grup węglanowych ograniczało konwersję do 15 %. Z dianowych żywic epoksydowych tworzono oksyetylenowe oligomery zakończone pierścieniami 1,3-dioksolan-2-onowymi [16]. Niewielki wzrost lepkości umożliwił całkowitą konwersję grup epoksydowych w eterach diglicydydowych glikoli di- i trietylenowych. Kompozycje żywic epoksydowych z cyklicznymi węglanami, utwardzane kationowo za pomocą kwasu Lewisa (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>), charakteryzowały się kilkakrotnie większą udarnością niż kompozycja utwardzana trietylenotetraminą, z zachowaniem pozostałych cech wytrzy-

małościowych [17, 18]. Zwiększenie udarności wynikało z obecności polarnych grup karbonylowych, biorących udział w tworzeniu wiązań wodorowych oraz z mniejszej gęstości usieciowania kompozycji. Cykliczne grupy węglanowe modyfikatora reagowały z grupami epoksydowymi i ulegały częściowemu przeniesieniu do żywicy epoksydowej, co wpływało na zmniejszenie gęstości usieciowania chemicznego. Cząsteczki tak zmodyfikowanej żywicy pełniły rolę aktywnego rozcieńczalnika. Obserwowano jedynie niewielki stopień wbudowania cyklicznych węglanów pięcioczłonowych w sieć utwardzonej żywicy. Dodatek oleju sojowego zawierającego cykliczne węglany pięcioczłonowe zwiększał udarność żywic epoksydowych nawet o 150 % [19]. W celu zwiększenia odporności mechanicznej i udarności żywic epoksydowych stosowano też hiperrozgałęzione polietera zawierające pięcioczłonowe węglany cykliczne [20]. Otrzymane materiały charakteryzowały się nawet o 30 % większą wytrzymałością na rozciąganie i o 180 % większym wydłużeniem przy zerwaniu.

Sześcioczłonowe węglany cykliczne, w odróżnieniu od pięcioczłonowych, homopolimeryzują i kopolimeryzują z różnymi heterocyklicznymi monomerami, w tym z oksiranami [5, 21]. Ze względu na nietoksyczność, biodegradowalność i biokompatybilność poliwęglanów alifatycznych prowadzi się liczne badania nad ich otrzymywaniem i modyfikacją [22, 23]. Sześcioczłonowe węglany cykliczne mogą polimeryzować wg mechanizmu kationowego, dlatego zastosowano je do modyfikacji żywic epoksydowych sieciowanych na drodze polimeryzacji kationowej i oczekiwano zwiększonego stopnia wbudowania liniowych węglanów w strukturę usieciowanej żywicy.

Celem niniejszej pracy była synteza nowych bicyklicznych węglanów sześcioczłonowych, a następnie wykorzystanie otrzymanych związków oraz węglanów (mono)cyklicznych do modyfikacji utwardzanej kationowo żywicy epoksydowej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Żywica epoksydowa Epidian 5 o liczbie epoksydowej 0,5 mol/100 g (Zakłady Chemiczne Organika-Sarżyna, Polska);
- BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (Fluka AG, Szwajcaria) i kompleks BF<sub>3</sub>·amina aromatyczna zawieszona w glikolu poli(oksyetylenowym) 300 (PEG 300);
- Anchor 1973 (Anchor Chemical, Wielka Brytania);
- węglan dietylu, 1,3-propanodiol, 2-metylo-1,3-propanodiol, 2,2-dimetylo-1,3-propanodiol, trietyloamina, chlorek metylenu, benzen, toluen, chlorobenzen, ksylen, keton metylo-etylowy (wszystkie dostarczone przez Aldrich, USA) oczyszczano na drodze destylacji;
- trimetylopropan, glikol tri(oksyetylenowy), 1,2-etanodiol, eter fenylo-glicydydowy, glikol poli(oksy-1,2-

-propylenowy) 2000,  $K_2CO_3$ , stearynian cyny, 1,4-diaza-bicyklo[2.2.2]oktan, tlenek dibutylocyny, diizocyjanian tolueno-2,4-diyłu, diizocyjanian heksametylenu, węglan etylenu (wszystkie dostarczone przez Aldrich, USA) oraz fotoinicjator UV – 1-hydroksycykloheksylofenyloketon (Irgacure 184, Ciba-Geigy, obecnie Novartis, Szwajcaria) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

#### Synteza 5-metylo-1,3-dioksan-2-onu (A)

5-Metylo-1,3-dioksan-2-on otrzymywano z 2-metylo-1,3-propanodiolu i węglanu dietylu metodą dwustopniową opisaną w pracy [24]. Syntetyzowano 1,3-bis(etyloksykarbonyloksy)-2-metylopropan, który użyto następnie w reakcji z 2-metylo-1,3-propanodiolem katalizowanej stearynianem cyny(II). Wydajność 45 %.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,76 (d, 3H,  $CH_3$ ), 2,02–2,17 (m, 1H, CH), 3,77–3,85 i 4,09–4,15 (dd,  $H_c$ ,  $H_a$  4H,  $CH_2O$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11,86  $CH_3(e)$ , 26,20 CH, 73,30  $CH_2$ , 148,75 C=O.

FT-IR (KBr): 2920, 1746, 1465, 1400, 1218, 1155, 1109, 770  $cm^{-1}$ .

#### Synteza 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onu (B)

5,5-Dimetylo-1,3-dioksan-2-on otrzymywano z 2,2-dimetylo-1,3-propanodiolu i węglanu dietylu analogicznie, metodą dwustopniową opisaną w [24]. Syntetyzowano 1,3-bis(etyloksykarbonyloksy)-2,2-dimetylopropan, który użyto następnie w reakcji z 2,2-dimetylo-1,3-propanodiolem katalizowanej stearynianem cyny(II). Wydajność 50 %.

FT-IR (KBr): 2940, 1750, 1450, 1240, 1100, 775  $cm^{-1}$ .

#### Synteza 5-etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-onu (C)

5-Etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-on otrzymywano metodą opisaną przez Höckera [25] z trimetylolopropanu i węglanu dietylu, z użyciem stearynianu cyny(II) jako katalizatora depolimeryzacji. Wydajność 22 %.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,92 (t, 3H,  $CH_3$ ), 1,50 (q, 2H,  $CH_2CH_3$ ), 3,65 (d, 2H,  $CH_2OH$ ), 4,18–4,40 (m, 4H,  $CCH_2$ ).

#### Synteza bicyklicznego oligomeru uretanowego na bazie diizocyjanianu heksametylenu (D)

Do kolby trójzszyjnej poj. 200  $cm^3$  zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną przed dostępem wilgoci wprowadzano keton metylo-etylowy (100  $cm^3$ ), diizocyjanian heksametylenu (13,0 g, 0,077 mola), 5-etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-on [C, 24,7 g (0,155 mola)] oraz 1,4-diaza-bicyklo[2.2.2]oktan (0,03 g) w charakterze katalizatora. Zawartość mieszano i ogrzewano w temp. do 80 °C. Postęp reakcji śledzono na podstawie zawartości grup NCO w pobieranych próbkach, oznaczonej metodą spektrofotometrii w podczerwieni z użyciem krzywej

wzorcowej. Reakcję prowadzono do całkowitej konwersji grup izocyjanianowych. Następnie odparowywano rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano produkt o konsystencji lepkiej cieczy (26 Pa · s, temp. 20 °C).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,8–1,0 (2t,  $CH_2CH_3$ ), 1,2–1,8 (m,  $CH_2CH_3$ ,  $CH_2CH_2$ ), 3,4–3,8 (d,  $OCH_2$ ), 4,0–4,5 [m,  $CH_2OC(O)NH$ ,  $CH_2CH_2NH$ ], 4,8–6,4 (br, NH).

FT-IR (KBr): 3450, 1750, 1730, 1520, 1230  $cm^{-1}$ .

#### Synteza bicyklicznego oligomeru uretanowego na bazie glikolu oligo(oksy-1,2-propylenowego) 2000 i diizocyjanianu tolueno-2,4-diyłu (E)

Do kolby trójzszyjnej poj. 200  $cm^3$  zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną przed dostępem wilgoci wprowadzano keton metylo-etylowy (100  $cm^3$ ), diizocyjanian tolueno-2,4-diyłu (5,22 g, 0,030 mola) i glikol poli(oksy-1,2-propylenowy) 2000 (30,00 g, 0,015 mola). Zawartość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do chwili, gdy zawartość grup izocyjanianowych zmniejszyła się o 50 %. Następnie, stopniowo, przez 30 min dozowano 5-etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-on [C, 4,80 g (0,030 mola)], reakcję prowadzono do całkowitej konwersji grup izocyjanianowych. Po zakończeniu reakcji odparowywano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano produkt o konsystencji lepkiej cieczy (34 Pa · s, temp. 20 °C).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,85 (t,  $CH_2CH_3$ ), 1,25 (d,  $CHCH_3$ ), 1,4–1,5 (q,  $CH_2CH_3$ ), 1,9–2,2 (s,  $ArCH_3$ ), 3,2–3,7 [m,  $OCH_2$  i  $CH(CH_3)O$ ], 3,9–4,4 [m,  $C(O)OCH_2$  i  $CH_2OC(O)NH$ ], 4,7–5,3 (br, NH), 6,9–7,2 (m,  $ArH$ ).

FT-IR (KBr): 3450, 1750–1720, 1600, 1530, 1230, 1200–1000  $cm^{-1}$ .

#### Synteza 5-etylo-5-etyloksykarbonyloksymetylo-1,3-dioksan-2-onu (F)

5-Etylo-5-etyloksykarbonyloksymetylo-1,3-dioksan-2-on otrzymywano z wykorzystaniem trimetylolopropanu i węglanu dietylu według metody dwustopniowej opisaną w pracy [24] z wydajnością 30 %.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,82 (t, 3H,  $CH_3CH_2C$ ), 1,19 (t, 3H,  $CH_3CH_2O$ ), 1,43 (q, 2H,  $CCH_2CH_3$ ), 4,04 (s, 2H,  $CCH_2O$ ), 4,08 (q, 2H,  $OCH_2CH_3$ ), 4,11 (d, 2H,  $CH_2O$ ), 4,19 (d, 2H,  $CH_2O$ ).

FT-IR (KBr): 2910, 1750, 1470, 1400, 1250, 1165, 1100, 770, 752  $cm^{-1}$ .

#### Synteza bicyklicznego oligomeru estrowego na bazie glikolu trietylenowego i 5-etyloksykarbonyloksymetylo-5-etylo-1,3-dioksan-2-onu (G)

Bicykliczny węglan z liniowymi grupami węglanowymi otrzymywano w reakcji glikolu tri(oksyetylenowego) (7,5 g, 0,05 mola) z 5-etylo-5-etyloksykarbonyloksymetylo-1,3-dioksan-2-onem (F, 23,2 g, 0,1 mola), katalizowanej



$K_2CO_3$  (0,1 g) i prowadzonej w toluenie (200 cm<sup>3</sup>) jako rozcieńczalniku w temp. 70 °C. Z układu oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem etanol. Po odebraniu 3,6 g etanolu zawartość schładzano do temperatury pokojowej. Otrzymano ciecz o lepkości 26 Pa · s w temp. 20 °C.

FT-IR (KBr): 3500, 2912, 1745, 1470, 1410, 1252, 1165, 1100, 770, 750 cm<sup>-1</sup>.

### Synteza 5-etylo-5-alliloksymetylo-1,3-dioksan-2-onu (H)

W kolbie umieszczano 1,6 dm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oraz 56 g (0,32 mola) eteru monoallilowego trimetylopropanu, do którego dodawano następnie 68 g (0,63 mola) chloromrówczanu etylu. Nad powierzchnię mieszaniny reakcyjnej wprowadzano ciągły strumień suchego azotu. Mieszaninę schładzano do -20 °C i stale mieszając, w ciągu 1,5 h wkraplano 67 g (0,66 mola) trietyloaminy, przechowywanej nad stałym KOH. Układ utrzymywano w temp. ok. -20 °C przez dalsze 30 min, następnie usunięto łąźnię i pozostawiono układ w temperaturze pokojowej na noc. Po upływie tego czasu odparowywano rozpuszczalnik przy użyciu wyparki próżniowej. Mieszaninę przemywano 3 razy 50 cm<sup>3</sup> benzenu i odsączano nierozpuszczalną sól amoniową. Rozpuszczalnik usuwano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt otrzymano z wydajnością 93 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 5,81 (m, =CH, 1H), 5,15 (m, =CH<sub>2</sub>, 2H), 4,15 (dd, CH<sub>2</sub>, 4H), 3,90 (d, CH<sub>2</sub>, 2H), 3,30 (s, CH<sub>2</sub>, 2H), 1,50 (q, CH<sub>2</sub>, 2H), 0,86 (t, CH<sub>3</sub>, 3H).

FT-IR (KBr): 2880, 1750, 1160, 1100, 750 cm<sup>-1</sup>.

### Synteza bisklicznego węglanu zawierającego wiązania tioeterowe (I)

67 g (0,32 mola) 5-alliloksymetylo-5-etylo-1,3-dioksan-2-onu, 15,1 g (0,16 mola) 1,2-etanoditiolu oraz 0,32 g fotoinicjatora Irgacure 184 umieszczano w kolbie kwarcowej i naświetlano lampą kwarcową PLK Typ 5 (80 W). Postęp reakcji śledzono, obserwując w widmie IR zmiany intensywności pasma absorpcji grupy allilowej 910 i 3050 cm<sup>-1</sup>. Po 30 min naświetlania nastąpił całkowity zanik pasm absorpcji.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4,31–4,08 (dd, CH<sub>2</sub>, 8H), 3,49 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4H), 3,37 (s, OCH<sub>2</sub>C, 4H), 2,68 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, 4H), 2,58 (t, SCH<sub>2</sub>, 4H), 1,81 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4H), 1,48 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, 4H), 0,88 (t, CH<sub>3</sub>, 6H).

FT-IR (KBr): 2880, 1750, 1250, 1160, 1105, 750 cm<sup>-1</sup>.

### Reakcje modelowe cyklicznych węglanów z eterem fenylo-glicydydowym katalizowane BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (J)

Reakcje modelowe cyklicznego węglanu z eterem fenylo-glicydydowym prowadzono w termostатовanej kolbie. Do kolby wprowadzano 8,3 cm<sup>3</sup> chlorobenzenu, 8,5 mmola 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onu (B) i 8,1 g (54 mmoli) eteru fenylo-glicydydowego. Po termostatowaniu w założonej temperaturze (10, 25 lub 40 °C)

dodawano 0,02 cm<sup>3</sup> (0,16 mmoli) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> jako inicjatora polimeryzacji kationowej. Całość mieszano w zadanej temperaturze. W toku reakcji z mieszaniny pobierano próbki o objętości 0,5 cm<sup>3</sup>. Po rozcieńczeniu próbki chlorkiem metylenu do 10 cm<sup>3</sup> dodawano do niej 0,01 cm<sup>3</sup> N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> w celu zahamowania reakcji, umieszczano w kuwecie o grubości warstwy 0,123 mm i rejestrowano widmo IR. Krzywą wzorcową, za pomocą której określano zmiany stężenia grup karbonylowych przygotowywano, rejestrując zmiany powierzchni pasma absorpcji grup karbonylowych (1750–1755 cm<sup>-1</sup>) w roztworach o znanym stężeniu tych grup.

### Metody badań

– Widma <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru Varian VXR 300 MHz. Stosowano deuterowane rozpuszczalniki i tetrametylosilan jako wzorzec wewnętrzny.

– Widma IR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Biorad FT-IR z zastosowaniem próbek w postaci pastylek z KBr i roztworów w kuwecie z kryształów NaCl o grubości warstwy 0,123 mm.

– Lepkość dynamiczną żywic oznaczano za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Mettler RM-180.

– Czasy żelowania próbek o masie 10 g określano zgodnie z normą PN-84/C-89085.

– Krzywe analizy przebiegu procesu sieciowania wyznaczano w odniesieniu do próbek żywicy o masie 50 g w szklanych probówkach o średnicy 2,5 cm. Badane kompozycje termostatowano w łąźni olejowej ogrzanej do temp. 50 °C i rejestrowano wzrost temperatury w czasie za pomocą termometru oporowego zanurzonego w utwardzanej kompozycji.

– Wytrzymałość na rozciąganie utwardzonych kompozycji badano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron TT-DM, z szybkością przesuwu szczęk 2 mm/min, zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1.

– Udarność wyznaczano za pomocą młota Charpy'ego wg normy ISO/R-180.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### 5-metylo-1,3-dioksan-2-on (A) – aktywny rozcieńczalnik żywicy epoksydowej

Cykliczny sześcioczłonowy węglan – 5-metylo-1,3-dioksan-2-on (A), będący mieszaniną dwóch konformerów (24 % a + 76 % e [4]), charakteryzuje się niską temperaturą topnienia (4–5 °C) i bardzo małą lepkością w temperaturze pokojowej (~ 1 mPa · s), co predestynuje go do stosowania w charakterze aktywnego rozcieńczalnika żywic epoksydowych. Na rys. 1 przedstawiono zależność temperaturową lepkości dynamicznej kompozycji dianowej żywicy epoksydowej Epidian 5 z różną zawartością A. Dodatek już 5 % mas. cyklicznego węglanu prowadzi do wyraźnego zmniejszenia lepkości dyna-

**T a b e l a 1.** Czasy żelowania, utwardzanej przy użyciu  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z cyklicznymi węglanami, w zależności od rodzaju i zawartości modyfikatora

**T a b l e 1.** Dependence of curing time on modifier type and content for compositions of Epidian 5 epoxy resin and cyclic carbonates cured with  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Cykliczny węglan	Zawartość modyfikatora % mas.	Zawartość $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ % mas.	Czas żelowania <sup>1)</sup> min	Zawartość Anchor 1973 % mas.	Czas żelowania <sup>2)</sup> min.
–	0	–	–	1,0	3
5-Metylo-1,3-dioksan-2-on (A)	5	–	–	1,0	4
	20	–	–	1,0	12
	30	–	–	1,0	15
Biscykliczny węglan z resztą glikolu tri(oksyetylenowego) (G)	10	–	–	1,5	5
	20	–	–	1,5	15
	30	–	–	1,5	18
Biscykliczny węglan z wiązaniami uretanowymi (D)	5	0,5	3,5	2,0	3
	15	0,5	17,5	2,0	23
	30	0,5	152,0	2,0	77
Biscykliczny węglan z wiązaniami tioeterowymi (I)	5	1,5	– <sup>3)</sup>	–	– <sup>3)</sup>
	5	5	– <sup>3)</sup>	–	– <sup>3)</sup>
	30	5	– <sup>3)</sup>	–	– <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Temperatura 25 °C.

<sup>1)</sup> Temperature 25 °C.

<sup>2)</sup> Temperatura 80 °C.

<sup>2)</sup> Temperature 80 °C.

<sup>3)</sup> Kompozycja nie żeluje nawet po ogrzaniu do temp. 120 °C.

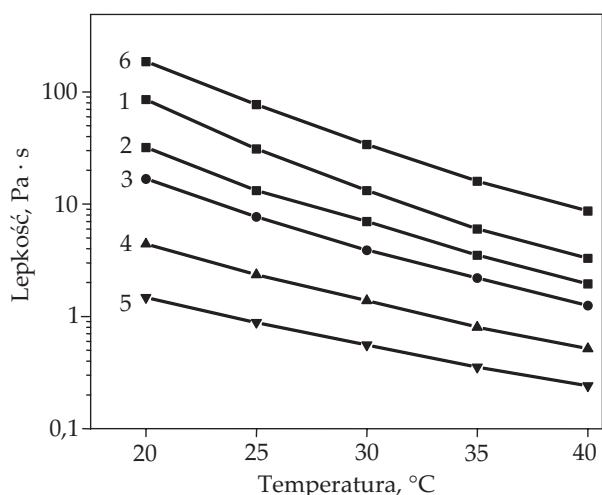
<sup>3)</sup> Composition does not gel even after heating to 120 °C.

micznej żywicy, z 85 do 32 Pa · s w temp. 20 °C. Podobny efekt wywołuje dodatek 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onu (B), jednak ze względu na jego wyższą niż A temperaturę topnienia (111 °C) kompozycja wymaga ogrzania

w celu homogenizacji. Stwierdziliśmy, że ogrzewanie żywicy epoksydowej z sześciocłonowymi węglanami cyklicznymi prowadzi do wyraźnego zwiększenia lepkości kompozycji Epidianu 5 z udziałem A, z 32 Pa · s do 50 Pa · s w 20 °C po 2 h ogrzewania w 120 °C.

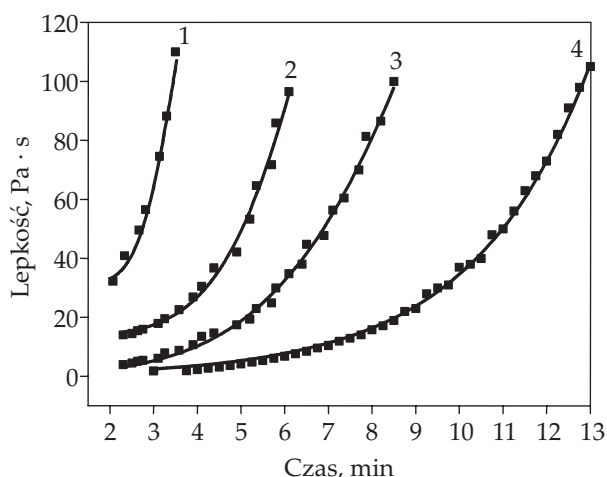
Przebieg procesu utwardzania (zależność lepkości dynamicznej od czasu reakcji) kompozycji Epidianu 5 z dodatkiem A z wykorzystaniem utwardzacza Anchor 1973 przedstawiają krzywe na rys. 2. Obecność w kompozycji cyklicznego węglanu sześciocłonowego (A) prowadzi do spowolnienia procesu utwardzania żywicy, wraz ze wzrostem zawartości A czasy żelowania próbek się wydłużają, z 4 min w wypadku próbki niezawierającej węglanu do 15 min – próbki zawierającej 30 % mas. A (tabela 1).

Na podstawie przebiegu zmian temperatury w czasie utwardzania kompozycji żywicy epoksydowej z dodatkiem cyklicznego węglanu (szczyty temperaturowe), przedstawionego na rys. 3 i 4 można stwierdzić, że dodatek mniej niż 30 % mas. cyklicznych węglanów sześciocłonowych wpływa na wzrost maksymalnych wartości temperatury utwardzania kompozycji żywicy Epidian 5. W trakcie utwardzania zwiększa się również ilość wydzielonego ciepła. W przypadku większych zawartości cyklicznego węglanu maksymalne wartości temperatury kompozycja osiągała po upływie dłuższego czasu. Niemodyfikowana żywica Epidian 5, utwardzana dodatkiem 0,5 % mas. Anchor 1973, osiągała szczyt temperaturowy



**Rys. 1.** Zależność lepkości dynamicznej kompozycji żywicy Epidian 5 z 5-metylo-1,3-dioksan-2-onem (A) od temperatury: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 % mas. A, 6 – 30 % mas. A, próbka wygrzewana 20 h w temp. 120 °C

**Fig. 1.** Temperature dependence of dynamic viscosity of compositions of Epidian 5 and 5-methyl-1,3-dioxan-2-one (A): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 wt % A, 6 – 30 wt % A, sample heated at 120 °C for 20 h



Rys. 2. Zmiany lepkości dynamicznej kompozycji Epidianu 5 z 5-metylo-1,3-dioksan-2-onem (A) utwardzanych przy użyciu 0,75 % mas. Anchor 1973, temp. 25 °C: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 % mas. A

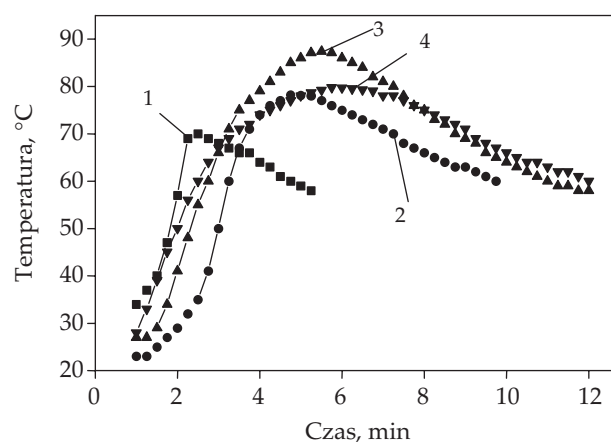
Fig. 2. Changes of dynamic viscosity for compositions of Epidian 5 and 5-methyl-1,3-dioxan-2-one (A) cured with 0.75 wt % Anchor 1973, temperature 25 °C: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 wt % A

70 °C po upływie 2 minut, a kompozycja z 20 % mas. dodatku A – szczyt temperaturowy wynoszący 87 °C po upływie 4,5 minuty (rys. 3). Taki przebieg utwardzania (większy efekt cieplny) świadczy o zwiększonej konwersji grup epoksydowych i tym samym o ograniczeniu reakcji terminacji związanych z tworzeniem się stabilnych kationów oksoniowych powstałych w wyniku przeniesienia łańcucha na cząsteczkę liniowego polieteru. Badania porównawcze szczytów temperaturowych kompozycji Epidian 5 z pięciocząłowym 4-metylo-1,3-dioksan-2-onem (rys. 5) wskazują na większy efekt egzotermiczny w porównaniu z efektem towarzyszącym utwardzaniu kompozycji zawierających takie same ilości cyklicznego węglanu sześciocząłowego (A) i utwardzacza (Anchor 1973) (rys. 3). W wypadku kompozycji zawierającej 20 % mas. 4-metylo-1,3-dioksan-2-onu uzyskano maksymalną temperaturę 115 °C, a w wypadku kompozycji z 5-metylo-1,3-dioksan-2-onem (A) – maksymalną temperaturę 87 °C. Podobny przebieg procesu utwardzania obserwowano w odniesieniu do żywicy epoksydowej modyfikowanej biskyklicznymi węglanami pięciocząłowymi [18, 24].

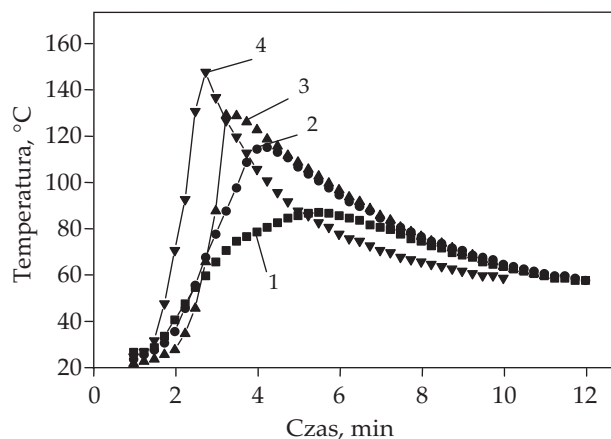
W odróżnieniu od kompozycji z udziałem pięciocząłowych węglanów cyklicznych badanych kompozycji żywicy Epidian 5 z sześciocząłowymi węglanami cyklicznymi nie można utwardzać za pomocą  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Ze względu na możliwość homopolimeryzacji sześciocząłowego cyklicznego węglanu nie można go też wstępnie zmieszać z  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  i następnie dodawać do żywicy, z kolei dodanie  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  do kompozycji żywicy epoksydowej i cyklicznego węglanu prowadzi do zbyt gwałtownej reakcji i natychmiastowego sieciowania, co uniemożliwia dokładne wymieszanie utwardzanej kompozycji. Dlatego do utwardzania kompozycji Epidian 5 z sześciocząłowymi węglanami cyklicznymi można stosować jedynie mniej aktywne katalizatory, takie jak sole  $\text{BF}_3$  z aminami aromatycznymi (typu Anchor).

Na podstawie przebiegu reakcji modelowej 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onu (B) z eterem fenylowo-glicydylowym, katalizowanej  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , stwierdzono, że cykliczny węglan sześciocząłowy reaguje z oksiranem, tworząc spiroorto-węglan. O jego obecności świadczy pojawienie się dwóch pasm absorpcji 1080 i 1220  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla cyklicznych grup acetalowych, i zmniejszenie intensywności pasma absorpcji przy 1745  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznego dla grupy karbonylowej w węglanach (widmo b, rys. 6).

Po ogrzaniu badanej próbki obserwowano zwiększenie intensywności pasma absorpcji 1745  $\text{cm}^{-1}$  i pojawienie się nowego pasma absorpcji 1800  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla grupy karbonylowej cyklicznych węglanów pięciocząłowych.

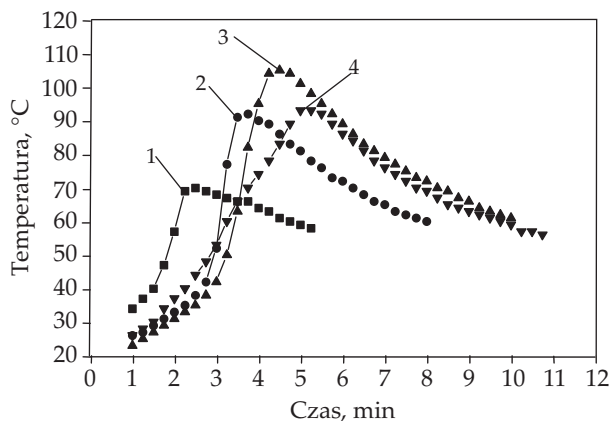


Rys. 3. Krzywe temperaturowe utwardzania za pomocą utwardzacza Anchor 1973 (0,5 % mas.) kompozycji Epidianu 5 z 5-metylo-1,3-dioksan-2-onem (A): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 % mas. A  
Fig. 3. Temperature curves for Epidian 5 and 5-methyl-1,3-dioxan-2-one (A) compositions: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 wt % A; curing agent – Anchor 1973 (0.5 wt %)



Rys. 4. Krzywe temperaturowe utwardzania Epidianu 5 modyfikowanego dodatkiem 20 % mas. 5-metylo-1,3-dioksan-2-onu (A) za pomocą różnych ilości utwardzacza: 1 – 0,50, 2 – 0,75, 3 – 1,0, 4 – 2,0 % mas. Anchor 1973

Fig. 4. Temperature curves for Epidian 5 modified with 20 wt % 5-methyl-1,3-dioxan-2-one (A) at various amount of curing agent: 1 – 0.50, 2 – 0.75, 3 – 1.0, 4 – 2.0 wt % Anchor 1973

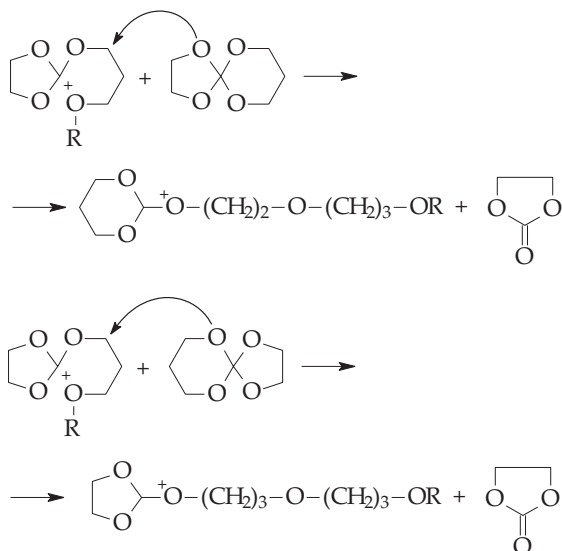


Rys. 5. Krzywe temperaturowe utwardzania za pomocą utwardzacza Anchor 1973 (0,5 % mas.) żywicy Epidian 5 modyfikowanej cyklicznym węglanem pięciocłonowym: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 % mas. 4-metylo-1,3-dioksolan-2-onu

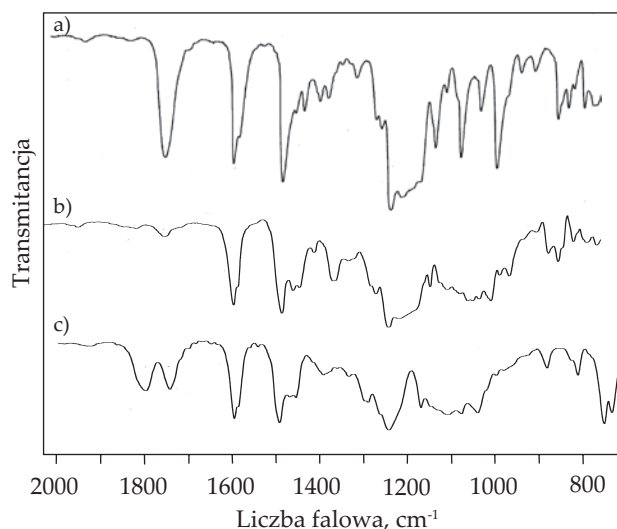
Fig. 5. Temperature curves for Epidian 5 modified with five-membered cyclic carbonate (4-methyl-1,3-dioxolan-2-one); curing agent – Anchor 1973 (0.5 wt %): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 wt % 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one

wych, oraz pasma  $750\text{ cm}^{-1}$  – charakterystycznego dla pierścieni cyklicznego węgla (widmo c, rys. 6).

W reakcji 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onu (B) z eterem fenylo-glicydylowym, katalizowanej  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  w temperaturze pokojowej, obserwowano prawie całkowitą konwersję węgla (w widmie IR mieszaniny reakcyjnej brak pasm absorpcji w zakresie  $1745\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  charakterystycznych dla grupy karbonylowej wiązania węglanowego – liniowego i sześciocłonowego cyklicznego) i utworzenie spiroortowęglanu. Polimeryzacja z otwarciem obu pierścieni spiroortowęglanu następuje dopiero powyżej  $60\text{ °C}$  i w jej wyniku tworzy się poli(etero-węglan) oraz pięciocłonowy węglan cykliczny (schemat A). Zawartość wbudowanych liniowych wiązań węglanowych jest w tym wypadku znacznie



Schemat A



Rys. 6. Widmo IR produktu reakcji eteru fenylo-glicydylowego z 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onem (B) (4 : 1, mol : mol) katalizowanej  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (0,2 % mas.) prowadzonej w chlorobenzenu: a) bez katalizatora, b) po 3 h w temp.  $25\text{ °C}$ , c) po 20 min w temp.  $80\text{ °C}$

Fig. 6. IR spectrum of product of reaction between phenyl-glycidyl ether and 5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-one (B) (4 : 1, mol : mol) catalyzed by  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (0.2 wt %) conducted in chlorobenzene: a) no catalyst, b) after 3 h at  $25\text{ °C}$ , c) after 20 min at  $80\text{ °C}$

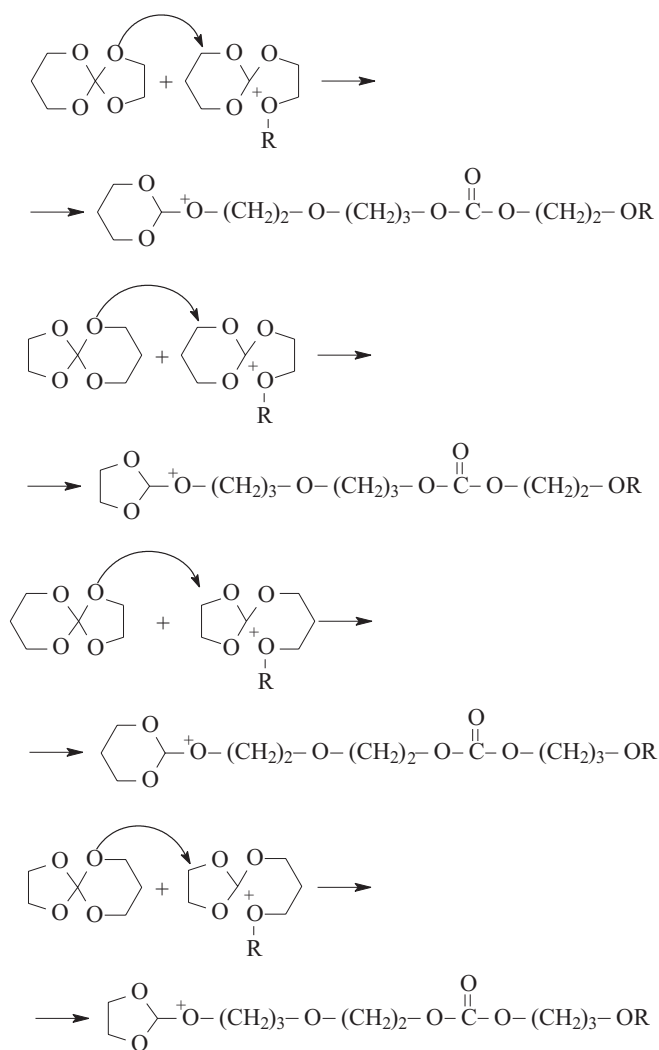
większa niż uzyskana w polimeryzacji spiroortowęglanów pięcio-pięciocłonowych, w których obserwowano jedynie kilkuprocentowe wbudowywanie się węgla w łańcuch polimeru [26]. W przypadku użycia do reakcji z oksiranami niepodstawionego cyklicznego węgla (1,3-dioksan-2-onu) biegnie ona w temperaturze pokojowej z niewielkim zahamowaniem na etapie tworzenia spiroortowęglanu.

Polimeryzacja spiroortowęglanów pięcio-sześciocłonowych może przebiegać z wytworzeniem dwu rodzajów kationów trioksokarbeniowych, zawierających pierścieni: dioksanowy (I) lub dioksolanowy (II) (schemat B). W zależności od rodzaju kationu powstają poli(etero-węgla) lub polieteru i węglany pięciocłonowe.

Tworzące się węglany pięciocłonowe (schemat A) mogą z kolei reagować z oksiranami, dając spiroortowęglany pięcio-pięciocłonowe (schemat C).

Podobnie, jak to wykazał Endo [27, 28], w trakcie polimeryzacji kationowej epoksydów w obecności symetrycznego spiroortowęglanu sześćo-sześciocłonowego w niskiej temperaturze nie obserwuje się włączania spiroortowęglanu w łańcuch polieteru. W polimeryzacji epoksydów w obecności sześciocłonowych węglanów następuje stopniowy zanik pasm absorpcji charakterystycznych dla grup karbonylowych ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ). Po konwersji węglanów stwierdzono dalsze zmniejszenie stężenia grup epoksydowych. W odniesieniu do kompozycji z 5,5-dimetylo-1,3-dioksan-2-onem (B) dopiero ogrzanie próbki do temperatury powyżej  $60\text{ °C}$  doprowadziło do ponownego pojawienia się w widmie pasm absorpcji pochodzących od grup karbonylowych liniowych wią-





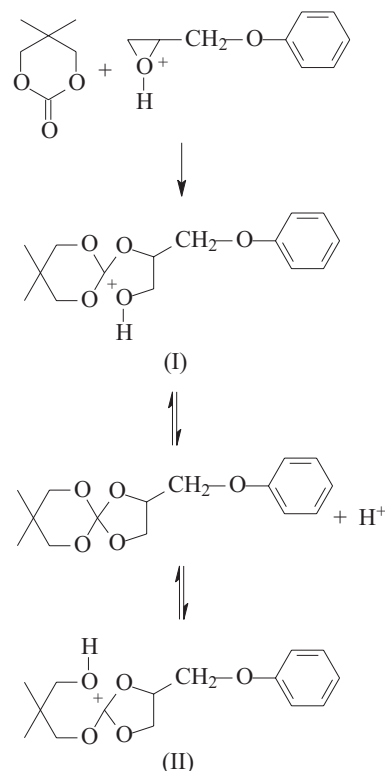
Schemat B



Schemat C

zań węglanowych i silniejszego pasma pochodzącego od grup karbonylowych pięciocząłowego cyklicznego węglanu (powstającego w wyniku reakcji grup epoksydowych żywicy). Latentne kationy oksoniowe na liniowych polieterach uaktywniają się w podwyższonej temperaturze i katalizują polimeryzację spiroortowęglanów. Podobny efekt uzyskano, gdy zamiast podgrzania dodano nową porcję inicjatora w  $BF_3 \cdot OEt_2$ .

Mniejsza ilość ciepła wydzielonego w trakcie utwardzania żywicy epoksydowej, modyfikowanej sześciocząłowymi węglanami cyklicznymi w procesie polimeryzacji kationowej, w porównaniu z ilością ciepła wydzielonego w toku utwardzania kompozycji zawierającej cykliczne węglany pięciocząłowe może być skutkiem tworzenia się pewnej ilości bardziej stabilnego spiroortowęglanu pięcio-sześciocząłowego (schematy A, B, D). Na podstawie widm IR końcowych produk-



Schemat D

tów (obecne intensywne pasmo absorpcji  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) (rys. 6) można stwierdzić, że nawet w niskiej temperaturze dominuje reakcja, w której na pierścieniu 1,3-dioksołanowym tworzy się kation trioksokarbeniowy (II) (schemat D). Podwyższona temperatura reakcji wpływa na zwiększenie udziału cyklicznych węglanów pięciocząłowych w produktach końcowych.

### Synteza oligomerów biskyklicznych węglanów z wiązaniami uretanowymi D i E

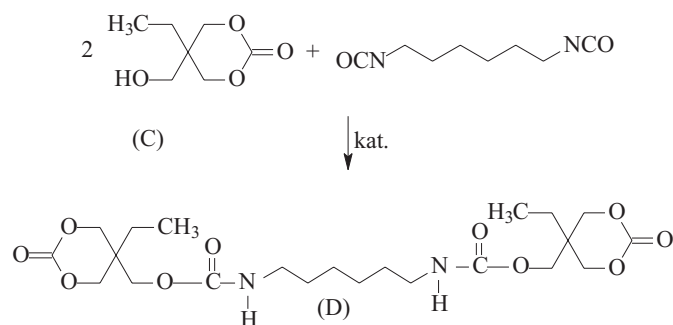
Założono, że modyfikacja żywicy epoksydowej biskyklicznymi węglanami sześciocząłowymi pozwoli na uzyskanie większego stopnia usieciowania kompozycji niż w wypadku modyfikacji z węglanami monocyklicznymi.

Do syntezy biskyklicznych węglanów pięciocząłowych wykorzystuje się etery diglicydyłowe glikoli di- lub trietylenowych [16], jak również etery diglicydyłowe bisfenolu A [15]. Końcowe grupy w postaci pierścieni 1,3-dioksołan-2-onowych można w prosty sposób wytworzyć w wyniku addycji  $CO_2$  do grup epoksydowych. W temperaturze  $100\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $0,8\text{--}1,0\text{ MPa}$  w obecności halogenków amoniowych nie obserwowano przebiegu polimeryzacji lub kopolimeryzacji z wytworzeniem produktów polimerycznych liniowych, rozgałęzionych lub usieciowanych.

Otrzymywanie biskyklicznych węglanów sześciocząłowych na drodze tworzenia dwóch końcowych pierścieni 1,3-dioksołan-2-onowych w cząsteczce w wyniku reakcji z końcowymi grupami funkcyjnymi jest trudne do zrealizowania. Reakcja transestryfikacji końcowych 1,3-dioli



nie biegnie selektywnie i obok pierścieni sześciocłonowych węglanów powstają oligomery liniowe, rozgałęzione i usieciowane. Dogodnym sposobem wydawało się wykorzystanie gotowego sześciocłonowego cyklicznego węglanu z grupą hydroksylową (5-etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-onu, C) do reakcji z dwufunkcyjnym monomerem zdolnym do reagowania z grupami OH. Jako monomery niereagujące w tych warunkach z grupą węglanową wybrano diizocyjaniany w postaci zarówno monomerycznej (schemat E), jak i oligomerów zakończonych grupami izocyjanianowymi (schemat F).



Schemat E

Oligomery diizocyjanianowe otrzymywano w reakcji składnika diizocyjanianowego ze składnikiem dihydroksylowym (schemat F). Proces prowadzono do chwili uzyskania 50 % konwersji grup izocyjanianowych, tak aby cząsteczki oligomerów były zakończone z obu stron wolnymi grupami izocyjanianowymi. Wykorzystano tu ośmiokrotną różnicę reaktywności pierwszej grupy izocyjanianowej w diizocyjanianie tolueno-2,4-dyilu w stosunku do reaktywności drugiej grupy. Otrzymane w ten sposób oligomery diizocyjanianowe poddawano reakcji z sześciocłonowym cyklicznym węglanem zawierającym grupę OH (C), którą prowadzono do całkowitej konwersji grup izocyjanianowych (do zaniku pasma absorpcji charakterystycznego dla grup NCO – 2275  $\text{cm}^{-1}$ ). Tak otrzymane oligomery zakończone cyklicznymi węglanami sześciocłonowymi (E) miały konsystencję bardzo lepkich cieczy (20–30 Pa · s w temp. 20 °C).

Biscykliczny sześciocłonowy węglan o małym ciężarze cząsteczkowym (D) otrzymano w bezpośredniej

reakcji 5-etylo-5-hydroksymetylo-1,3-dioksan-2-onu (C) z diizocyjanianem heksametylenu. Jednak, do uzyskania całkowitej konwersji grup izocyjanianowych była niezbędna obecność katalizatora w postaci 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu.

### Utwardzanie kompozycji żywic epoksydowych z cyklicznymi węglanami

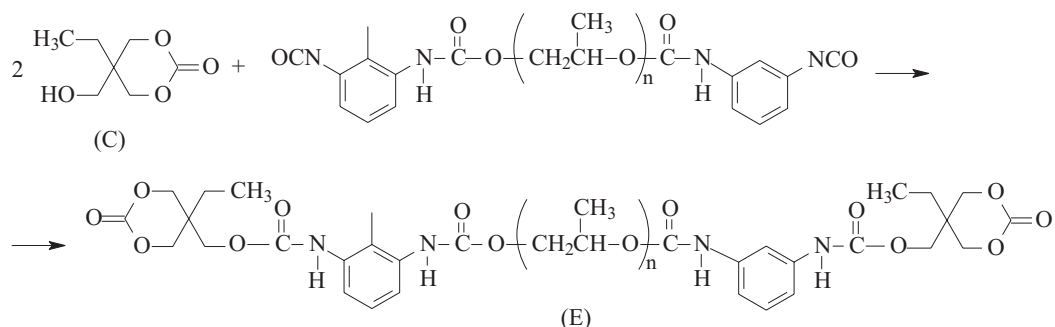
Kompozycje żywicy epoksydowej Epidian 5 z biscyklicznymi węglanami sześciocłonowymi utwardzono przy użyciu kationowych katalizatorów polimeryzacji z otwarciem pierścienia:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  lub soli difenylaminy i  $\text{BF}_3$  (Anchor 1973).

Zależność czasu żelowania od zawartości utwardzacza i rodzaju zastosowanego modyfikatora zestawiono w tabeli 1. Z przedstawionych danych wynika, że czas żelowania kompozycji wydłuża się wraz ze wzrostem zawartości D w układzie znacznie bardziej niż czas żelowania żywicy epoksydowej modyfikowanej monomerycznym cyklicznym węglanem (A), przy takim samym udziale utwardzacza. Z tego względu do utwardzania kompozycji żywicy epoksydowej z biscyklicznym modyfikatorem D stosowano większe ilości kwasu Lewisa. Takie kompozycje można też utwardzać za pomocą bardziej reaktywnego  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . W warunkach podwyższonej temperatury czas żelowania kompozycji był krótszy. W przypadku próbki z udziałem 15 % mas. modyfikatora D wzrost temperatury z 25 do 80 °C wpływał na skrócenie czasu żelowania o 8 min, a w odniesieniu do próbki o zawartości 30 % mas. modyfikatora aż o 75 min.

### Przebieg zmian temperatury w czasie utwardzania

Zależności maksymalnych wartości temperatury uzyskiwanych podczas utwardzania kompozycji żywic epoksydowych z węglanami cyklicznymi (za pomocą kompleksów  $\text{BF}_3$ ) oraz czasu, po upływie którego zostały one osiągnięte, od zawartości modyfikatora w badanych kompozycjach zestawiono w tabeli 2. Przebieg zmian temperatury w czasie utwardzania przedstawiono na rys. 7 i 8.

W wypadku kompozycji modyfikowanych oligomerem cyklowęglanowym zawierającym grupy uretanowe (E) obserwowano wydłużanie czasu osiągnięcia szczytu temperaturowego wraz ze zwiększającym się udziałem



Schemat F

**Tabela 2.** Zależności maksymalnych wartości temperatury i czasów ich osiągnięcia od zawartości modyfikatora w kompozycjach żywicy epoksydowej Epidian 5 z cyklicznymi węglanami utwardzanych przy użyciu Anchor 1973

**Table 2.** Dependence of peak temperature and time to peak temperature on modifier content for compositions of Epidian 5 epoxy resin with cyclic carbonates cured by Anchor 1973

Cykliczny węglan	Zawartość Anchor 1973 % mas.	Zawartość modyfikatora % mas.	Maksymalna temperatura <sup>1)</sup> °C	Czas osiągnięcia szczytu temp. min
5-Metylo-1,3-dioksan-2-on (A)	0,5	5	71	2,0
		15	97	2,5
		30	120	3,0
Biscykliczny węglan z resztą glikolu tri(oksyetylenowego) (G)	0,5	5	70	3,0
		15	89	3,5
		30	117	5,0
Biscykliczny węglan z wiązaniami uretanowymi (D)	0,5 <sup>2)</sup>	5	115	2,0
		15	101	4,0
		30	66	7,5

<sup>1)</sup> Temperatura utwardzania 50 °C.

<sup>1)</sup> Curing temperature 50 °C.

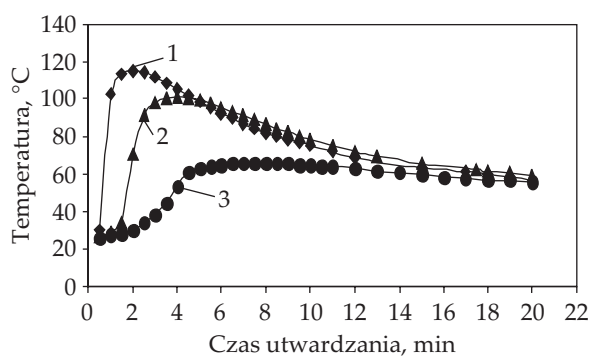
<sup>2)</sup> Stosowano  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  jako katalizator polimeryzacji kationowej.

<sup>2)</sup>  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  was used as a cationic polymerization catalyst.

modyfikatora (rys. 7). Próbkę zawierającą 5 % mas. dodatku osiągnęła szczyt temperaturowy po 2 min, a próbka zawierająca 30 % mas. dodatku – po 7,5 min. Maksymalne wartości temperatury osiągnięte w trakcie utwardzania kompozycji z większym udziałem modyfikatora wyraźnie maleją: od 115 °C w wypadku zawartości 5 % mas. dodatku do 66 °C – w wypadku kompozycji z udziałem 30 % mas. modyfikatora.

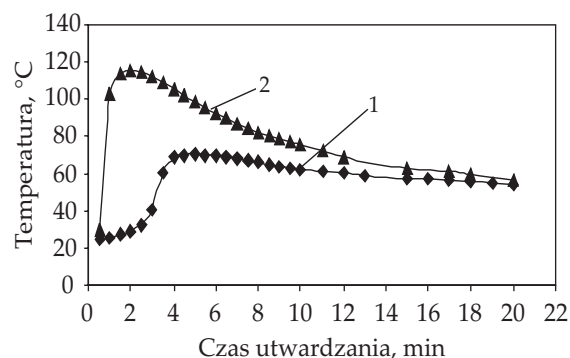
Rysunek 8 przedstawia wpływ ilości utwardzacza  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  na przebieg zmian temperatury w czasie utwardzania kompozycji Epidian 5 z modyfikatorem F. Maksymalna temperatura osiągnięta podczas utwardzania kompozycji zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia ini-

ciatora, ponadto skraca się czas osiągnięcia szczytu temperaturowego. Próbkę zawierającą 0,2 % mas. utwardzacza osiągnęła maksymalną temperaturę 70 °C po upływie 5 min, a próbka zawierająca 0,5 % mas. utwardzacza – po upływie 2 min (115 °C). Podobny efekt obserwowano w odniesieniu do kompozycji żywicy epoksydowej i węglanów biscyklicznych (E) utwardzanych za pomocą Anchor 1973 (rys. 9). Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że maksymalna temperatura w procesie utwardzania zależy od zawartości i rodzaju użytego modyfikatora. W przypadku kompozycji modyfikowanych monomerycznym sześcioczłonowym cyklicznym węglanem (A) (w ilości 5–30 % mas.) obserwowano



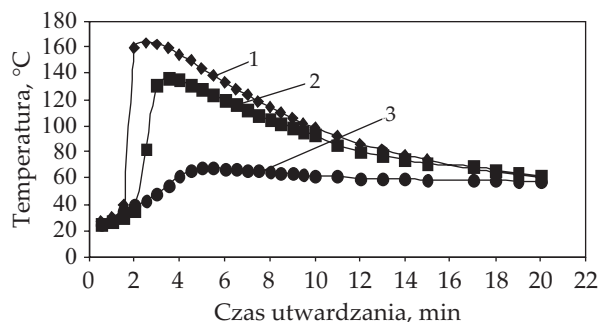
**Rys. 7.** Krzywe temperaturowe utwardzania kompozycji Epidian 5 z biscyklicznym węglanem (E); zawartość  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  0,5 % mas., temperatura utwardzania 50 °C, zawartość modyfikatora: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 30 % mas.

**Fig. 7.** Temperature curves for Epidian 5 and biscyclic carbonate (E) compositions;  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  content 0.5 wt %, curing temperature 50 °C, modifier content: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 30 wt %



**Rys. 8.** Krzywe temperaturowe utwardzania kompozycji Epidian 5 z dodatkiem 5 % mas. biscyklicznego węglanu (E); temperatura utwardzania 50 °C, zawartość  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ : 1 – 0,2, 2 – 0,5 % mas.

**Fig. 8.** Temperature curves for Epidian 5 and biscyclic carbonate (E) compositions; curing temperature 50 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  content: 1 – 0.2, 2 – 0.5 wt %



Rys. 9. Krzywe temperaturowe utwardzania kompozycji Epidian 5 z biskyclicznym węglanem (E); temperatura utwardzania 50 °C, utwardzacz Anchor 1973 (2 % mas.), zawartość modyfikatora E: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 15 % mas.

Fig. 9. Temperature curves for Epidian 5 and bicyclic carbonate (E) compositions; curing temperature 50 °C, curing agent Anchor 1973 (2 wt %), modifier E content: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 15 wt %

wzrost maksymalnych wartości temperatury osiąganych w trakcie utwardzania wraz z zawartością modyfikatora. Natomiast w układach zawierających modyfikator w postaci oligomeru z grupami uretanowymi (E) następowało zmniejszenie wartości szczytów temperaturowych wraz ze zwiększającą się ilością modyfikatora (tabela 2). Prawdopodobnie jest to spowodowane stosunkowo małą zawartością cyklicznych węglanów w modyfikatorze, ponadto wiązania uretanowe obecne w cząsteczce modyfikatora mogą częściowo dezaktywować katalizator. Im większa ilość modyfikatora E w układzie, tym mniej

cząstek  $\text{BF}_3$  bierze udział w utwardzaniu i maleje maksymalna temperatura uzyskana w toku utwardzania kompozycji. Obecność wiązań uretanowych w modyfikatorze można wykorzystać do wytworzenia układów latentnych  $\text{BF}_3$ -uretan. Tego typu utwardzacze uaktywniają się w podwyższonej temperaturze, podobnie jak utwardzacze latentne  $\text{BF}_3$ -amina alifatyczna [6].

Szybkość utwardzania (czas osiągnięcia maksymalnej temperatury) maleje niezależnie od rodzaju użytego modyfikatora, przy czym w układach modyfikowanych biskyclicznymi oligomerami węglanowymi (E) efekt ten jest większy niż w kompozycjach z monomerycznym cyklicznym węglanem (A).

### Wpływ obecności sześciocłonowych węglanów cyklicznych na właściwości wytrzymałościowe żywicy epoksydowej

Stwierdzono, że kompozycje żywicy epoksydowej Epidian 5 z biskyclicznymi węglanami D i G, utwardzane za pomocą Anchor 1973, wykazywały większe wartości udarności niż niemodyfikowana żywica, przy zachowaniu poziomu wartości pozostałych właściwości wytrzymałościowych (tabela 3). Kompozycja z biskyclicznym węglanem zawierającym resztę glikolu tri(oksyetylenowego) (G) po utwardzeniu charakteryzowała się udarnością o 66 % większą przy zawartości 10 % mas. modyfikatora i o 280 % większą przy zawartości 20 % mas. W przypadku większego udziału modyfikatora obserwowano jednak zmniejszenie twardości i wytrzyma-

T a b e l a 3. Twardość Brinella i udarność Charpy'ego w funkcji zawartości modyfikatora w kompozycji żywicy Epidian 5 z cyklicznymi węglanami utwardzanej Anchor 1973

T a b l e 3. Dependence of Brinell hardness and Charpy impact strength on modifier content for compositions of Epidian 5 epoxy resin with cyclic carbonates cured by Anchor 1973

Zawartość Anchor 1973 % mas.	Zawartość modyfikatora % mas.	Twardość Brinella MPa	Udarność Charpy'ego, MPa temperatura utwardzania		Naprężenie zrywające MPa
			25 °C	100 °C <sup>1)</sup>	
0,2	0	240	12	11	55
Modyfikator: biskycliczny węglan z resztą glikolu tri(oksyetylenowego) (G)					
0,2	10	230	20	21	56
	20	215	46	45	42
	30	205	58	60	25
0,4	10	235	18	18	–
	20	220	47	46	–
	30	219	59	60	–
Modyfikator: biskycliczny węglan z wiązaniami uretanowymi (D)					
0,3	10	200	22	22	48
	20	194	57	58	45
	30	187	58	60	28
0,6	10	210	20	19	–
	20	202	48	45	–
	30	187	65	66	–

<sup>1)</sup> Próbką po utwardzeniu wygrzewana przez 1 h w temp. 100 °C.

<sup>1)</sup> Sample heated for 1 h at 100 °C after cure.

łości na zrywanie kompozycji. Większy wzrost udarności, z 12 J/m<sup>2</sup> do 57 J/m<sup>2</sup>, obserwowano w odniesieniu do kompozycji zawierającej 20 % mas. biscyklicznego węglanu z wiązaniami uretanowymi (D). Dalszy wzrost zawartości D w układzie (do 30 % mas.) prowadził do zmniejszenia twardości z 240 do 187 MPa i naprężenia zrywającego z 55 do 28 MPa.

### WNIOSKI

Opracowano metodę otrzymywania oligomerów zawierających w cząsteczce dwa cykliczne węglany sześcioczłonowe. Wykazano, że modyfikacja dianowej żywicy epoksydowej za pomocą tych oligomerów prowadzi do wydłużenia czasu żelowania w obecności kwasów Lewisa. Udział cyklicznych węglanów sześcioczłonowych w kompozycji z żywicą epoksydową wpływa na zwiększenie konwersji grup epoksydowych w procesie kopolimeryzacji kationowej, co prowadzi do większego stopnia usieciowania żywicy. Na podstawie badań modelowych reakcji cyklicznego węglanu sześcioczłonowego z eterem fenylowo-glicydyłowym stwierdzono, że na pierwszym etapie reakcja biegnie głównie z utworzeniem spiroortowęglanu, a na drugim w podwyższonej temperaturze powstają poli(etero-węglany), polietera i pięcioczłonowe cykliczne węglany. Wykazano, że udział produktów zawierających fragmenty poli(etero-węglanowe) jest znacznie większy niż w wypadku reakcji epoksydów z pięcioczłonowymi cyklicznymi węglanami.

Żywica epoksydowa modyfikowana oligomerem uretanowym zakończonym sześcioczłonowymi cyklicznymi węglanami lub biscyklicznym węglanem zawierającym resztę glikolu tri(oksyetylenowego) wykazywała wyraźne zwiększenie udarności w porównaniu z udarnością żywicy niemodyfikowanej, przy zachowaniu poziomu wartości pozostałych cech wytrzymałościowych.

### LITERATURA

- [1] Tomoi M., Yamazaki H., Akada H., Kakiuchi H.: *Die Angewandte Macromolekulare Chemie* **1988**, 163, 63. <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1988.051630106>
- [2] Iijima T., Tomoi M., Yamasaki J., Kakiuchi H.: *European Polymer Journal* **1990**, 26, 145. [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(90\)90179-8](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(90)90179-8)
- [3] Sultan J.N., McGarry F.J.: *Polymer Engineering and Science* **1973**, 13, 29. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760130105>
- [4] Pearson R.A., Yee A.F.: *Journal of Materials Science* **1989**, 24, 2571. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01174528>
- [5] Chen M.C., Hourston D.J., Sun W.B.: *European Polymer Journal* **1992**, 28, 1471. [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(92\)90136-P](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(92)90136-P)
- [6] Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H.: *Journal of Materials Science* **1988**, 23, 1219. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01154581>
- [7] Gaines Jr G.L.: *Polymer Degradation and Stability* **1990**, 27, 13. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90093-M](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(90)90093-M)
- [8] Bucknall C.B., Partridge I.K., Jayle L. i in.: *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* **1992**, 33, 378.
- [9] Jayle L., Bucknall C.B., Partridge I.K. i in.: *Polymer* **1996**, 37, 1897. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87307-1](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)87307-1)
- [10] Martuscelli E., Musto P., Ragosta G., Scarinzi G.: *Die Angewandte Macromolekulare Chemie* **1993**, 204, 153. <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1993.052040114>
- [11] Don T.M., Bell J.P.: *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, 2395. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2395::AID-APP11>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2395::AID-APP11>3.0.CO;2-X)
- [12] Li M.S., Ma C.C.M., Chen J.L. i in.: *Macromolecules* **1996**, 29, 499. <http://dx.doi.org/10.1021/ma950978u>
- [13] Li M.S., Ma C.C.M., Lin M.L. i in.: *Polymer* **1997**, 38, 845. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00569-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00569-1)
- [14] Huang Y., Wang J., Liao B. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64, 2457. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970620\)64:12<2457::AID-APP20>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970620)64:12<2457::AID-APP20>3.0.CO;2-X)
- [15] Rokicki G., Lewandowski M.: *Die Angewandte Macromolekulare Chemie* **1987**, 148, 53. <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1987.051480105>
- [16] Rokicki G., Wojciechowski C.: *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 41, 647. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1990.070410315>
- [17] Rokicki G.: *Polimery* **1991**, 36, 304.
- [18] Rokicki G., Nguyen T.X.: *Polymers and Polymer Composites* **1996**, 4, 45.
- [19] Parzuchowski P.G., Jurczyk-Kowalska M., Ryszkowska J., Rokicki G.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 2904. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24795>
- [20] Parzuchowski P.G., Kizlińska M., Rokicki G.: *Polymer* **2007**, 48, 1857. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.021>
- [21] Rokicki G., Parzuchowski P.G.: "Reference Module in Materials Science and Materials Engineering" (red. Hashmi S.), Elsevier, Amsterdam 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01381-3>
- [22] Delcroix D., Martín-Vaca B., Bourissou D., Navarro O.: *Macromolecules* **2010**, 43, 8828. <http://dx.doi.org/10.1021/ma101461y>
- [23] Tempelaar S., Mespouille L., Coulembier O. i in.: *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 1312. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35268k>
- [24] Rokicki G., Kowalczyk T., Gliński M.: *Polymer Journal* **2000**, 32, 381. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.32.381>
- [25] Weilandt K.D., Keul H., Höcker H.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 3851. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1996.021971128>
- [26] Rokicki G., Nguyen T.X.: *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1995**, A32, 265. <http://dx.doi.org/10.1080/10601329508019171>
- [27] Takasaki T., Sanda F., Endo T.: *Abstract of Papers of the American Chemical Society* **1999**, 217, U534.
- [28] Murayama M., Sanda F., Endo T.: *Macromolecules* **1998**, 31, 919. <http://dx.doi.org/10.1021/ma970878j>