

Hardeners for epoxy resins

Utwardzacze do żywic epoksydowych

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.443

A review, with 63 refs., of conventional anhydride and amine hardeners as well as fire-retarding, latent and hyper-branched curing agents. Crosslinking mechanisms were presented.

Dokonano przeglądu obecnie stosowanych i nowych utwardzaczy do żywic epoksydowych. Przedstawiono mechanizmy reakcji utwardzania oraz wpływ utwardzaczy na zastosowanie i właściwości utwardzonych nimi żywic epoksydowych.

Żywice epoksydowe znalazły zastosowanie przemysłowe już w latach pięćdziesiątych XX w., niemalże natychmiastowo stając się jedną z najważniejszych grup polimerów, których kolejne generacje spotyka się w wielu gałęziach przemysłu. Żywice epoksydowe i ich kompozyty znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, lotniczym, elektronicznym¹⁾ i budowlanym²⁾. Laminaty (tkaniny z włókna szklanego lub węglowego nasycone żywicą epoksydową) są stosowane do produkcji szybowców, karoserii samochodowych, jachtów, nart i wielu innych³⁾. Puszki konserwowe pokrywa się lakierami epoksydowymi. Żywice są również stosowane jako syciwa elektroizolujące w elektrotechnice i elektronice. W przemyśle stoczniowym i maszynowym powszechnie spotykane są epoksydowe farby proszkowe^{4, 5)}.

Termin żywice epoksydowe odnosi się do chemoutwardzalnych związków, zawierających w swojej strukturze polarne pierścienie epoksydowe, często zwane również oksiranowymi. Nieutwardzone żywice epoksydowe są lepкими cieczami lub ciałami stałymi o masie cząsteczkowej nieprzekraczającej 4000 g/mol. W tej formie nie znajdują one praktycznego zastosowania i dopiero ich usieciowanie w tzw. procesie utwardzania nadaje im właściwości aplikacyjne. W latach czterdziestych XX w. sposób wytwarzania żywic epoksydowych opatentowali jako pierwsi Schlack i Castan, a ich utwardzanie aminami Whitter i Lawn w 1956 r. Żywice te otrzymywane są zwykle bezpośrednią metodą polikondensacji 1,2-epoksy-3-chloropropanu (epichlorohydryna) z dihydroksylowymi fenolami

lub poliglikolami w układzie wielofazowym w środowisku silnie alkalicznym. Podczas reakcji nie powstają lotne uboczne produkty reakcji. Powstały produkt to tzw. eter glicydylowy bisfenolu A, w skrócie DGBEA (*diglycidyl ether of bisphenol A*)^{6, 7)}.

Światowa produkcja żywic epoksydowych wynosi ok. 2,1 mln t rocznie, z czego najwięcej powstaje w Dow Chemical Company. Obecnie notuje się znaczny wzrost produkcji w krajach Azji Wschodniej, w Japonii, Korei Płd., Chinach oraz na Tajwanie. W Polsce żywice epoksydowe i gotowe kompozycje produkowane są w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie.

W pracy dokonano syntetycznego ujęcia szerokiej gamy utwardzaczy do żywic epoksydowych, zarówno dostępnych obecnie na rynku, jak i będących przedmiotem badań laboratoryjnych.

Nieutwardzona żywica epoksydowa nie ma praktycznego zastosowania. Dopiero jej usieciowana forma stanowi interesujący przykład materiału o doskonałych właściwościach aplikacyjnych. Aby nadać żywicy właściwości użytkowe, poddaje się ją procesowi sieciowania, przez co uzyskuje się produkt nietopliwy i nierozpuszczalny. Proces utwardzania żywicy epoksydowej jest reakcją chemiczną obecnych w cząsteczkach żywicy grup funkcyjnych z aktywnymi grupami utwardzaczy. Żywice epoksydowe zawierają w swojej strukturze dwa rodzaje grup funkcyjnych biorących udział w sieciowaniu, tj. grupy epoksydowe, które znajdują się na końcach łańcucha oraz grupy hydroksylowe przyłączone wzdłuż łańcucha makrocząstek. O ile ilość grup epoksydowych nie zależy od stopnia polimeryzacji żywicy, o tyle wraz ze wzrostem masy molowej zwiększa się ilość grup hydroksylowych. Sieciowanie ma charakter poliaddycji lub polimeryzacji jonowej i przebiega bez wydzielania małych cząsteczkowych produktów ubocznych, co wyróżnia reakcję polikondensacji.

Utwardzacze dzieli się na kilka podstawowych klas. Są to utwardzacze bezwodnikowe, takie jak bezwodnik fialowy, tetrahydroftalowy, endometylenotetrahydroftalowy, metylotetrahydroftalowy, timelitowy, piromelitowy; utwardzacze aminowe, w tym aminy alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne, jak i również poliamidy, poliaminoamidy, żywice fenolowo-amino-fomaldehydowe; izocyjaniany; oraz utwardzacze powodujące polimeryzację jonową grup epoksydowych (kwasy Lewisa, takie jak BF₃,



Mgr inż. Bartłomiej BERESKA w roku 2009 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej na kierunku Industrial and Engineering Chemistry. Jest asystentem i zastępcą kierownika Zakładu Środków Pomocniczych w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu oraz studentem III roku Środowiskowego Studium Doktoranckiego Uniwersytetu Opolskiego i Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – technologia chemiczna.

* Autor do korespondencji:

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle; tel.: (77) 487-32-97; fax: (77) 487-30-60; e-mail: bereska.b@icso.com.pl



Dr inż. Jolanta ŁOWSKA w roku 1989 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest adiunktem i kierownikiem Zakładu Środków Pomocniczych w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – inżynieria chemiczna, technologia organiczna.

SbCl₅, PF₅, lub zasady Lewisa i aminy trzeciorzędowe). Istotne znaczenie gospodarcze mają przede wszystkim utwardzacze bezwodnikowe i aminowe, i tej klasie utwardzaczy jest poświęcona publikacja.

Utwardzacze dobiera się do żywicy w zależności od warunków procesu utwardzania, w tym przede wszystkim temperatury, jak i końcowych właściwości użytkowych utwardzonej już żywicy. Duże znaczenie ma również tzw. czas życia, czyli czas, w ciągu którego żywica zmieszana z utwardzaczem pozostaje jeszcze w stanie płynnym, nadającym się do zastosowania⁸⁾.

Utwardzacze bezwodnikowe

Bezwodniki kwasowe to grupa utwardzaczy najwcześniej wprowadzona do użytku i najczęściej stosowana ze względu na unikatowe właściwości utwardzonych nimi żywic. Żywice usieciowane za pomocą bezwodników kwasowych charakteryzują się doskonałą stabilnością termiczną, dzięki czemu znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, np. w elektrotechnice. Reakcja bezwodników kwasowych z grupami epoksydowymi zachodzi wyłącznie w obecności związków posiadających aktywne atomy wodoru, takich jak woda, alkohole czy fenole. Atomy wodoru katalizują otwarcie pierścienia bezwodnikowego z jednoczesnym utworzeniem grupy karboksylowej, która następnie przyłącza się do grupy epoksydowej. Utwardzanie za pomocą bezwodników kwasowych wymaga stosowania temp. 100–180°C oraz dodatkowo przyspieszaczy utwardzania w postaci amin trzeciorzędowych, związków litu i cyny lub organicznych boranów. Ze względów ekonomicznych jako przyspieszacze utwardzania najczęściej stosowane są aminy III-rzędowe. Mechanizm sieciowania w obecności przyspieszacza aminowego został szczegółowo zbadany już w latach sześćdziesiątych XX w. niezależnie przez Batzera⁹⁾ i Tanakę¹⁰⁾. Amina inicjuje reakcję jonową (rys. 1), po czym następuje szereg reakcji pomiędzy bezwodnikiem kwasowym a grupą epoksydową. Prowadzi to do wzrostu łańcucha, który zostaje przerwany poprzez zetknięcie się makrokationu i makroanionu z wydzieleniem cząsteczki aminy NR₃, która inicjuje kolejny łańcuch kinetyczny. Feltzin¹¹⁾ zwrócił również uwagę na wpływ obecności śladów wody, kwasów i alkoholi na szybkość reakcji utwardzania. Podstawniki odpychające elektrony w aminie NR₃ dodatkowo katalizują reakcję.

Bezwodniki kwasowe reagują także z grupami hydroksylowymi żywicy, dzięki czemu gęstość sieciowania jest większa niż w przypadku utwardzaczy reagujących tylko z grupami epoksydowymi. Uzyskuje się przy tym dużą stabilność termiczną i bardzo dobre właściwości dielektryczne⁸⁾. Najczęściej stosowanymi bezwodnikami kwasowymi są cykliczne bezwodniki dikarboksylowych kwasów organicznych, jednakże stosuje się też dibezwodniki kwasów tetrakarboksylowych. Rzadziej spotykane są bezwodniki dikarboksylowych kwasów alifatycznych, działające uelastyczniająco (rys. 2)¹²⁾. Bezwodnik ftalowy, znany jako utwardzacz F, jest najczęściej stosowanym utwardzaczem, głównie ze względu na jego dostępność

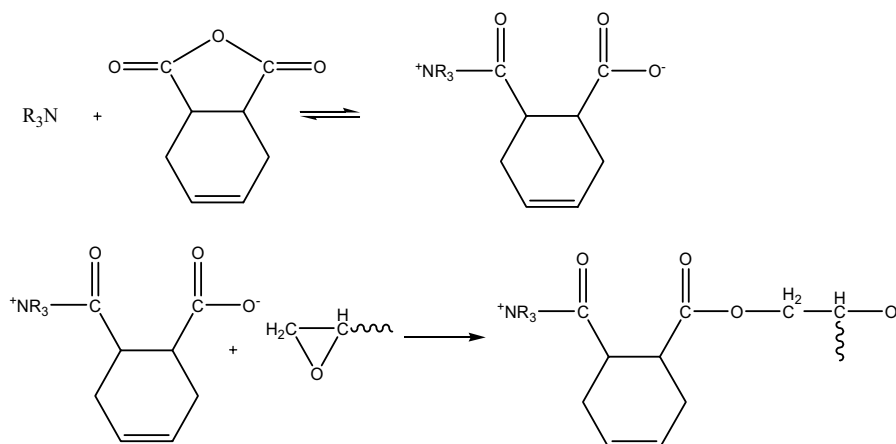


Fig. 1. Simplified mechanism of hardening of epoxy resin with acid anhydride; ionic reaction initiated by tertiary amine¹⁰⁾

Rys. 1. Uproszczony mechanizm utwardzania żywicy epoksydowej za pomocą bezwodnika kwasowego; reakcja jonowa inicjowana aminą III-rzędową¹⁰⁾

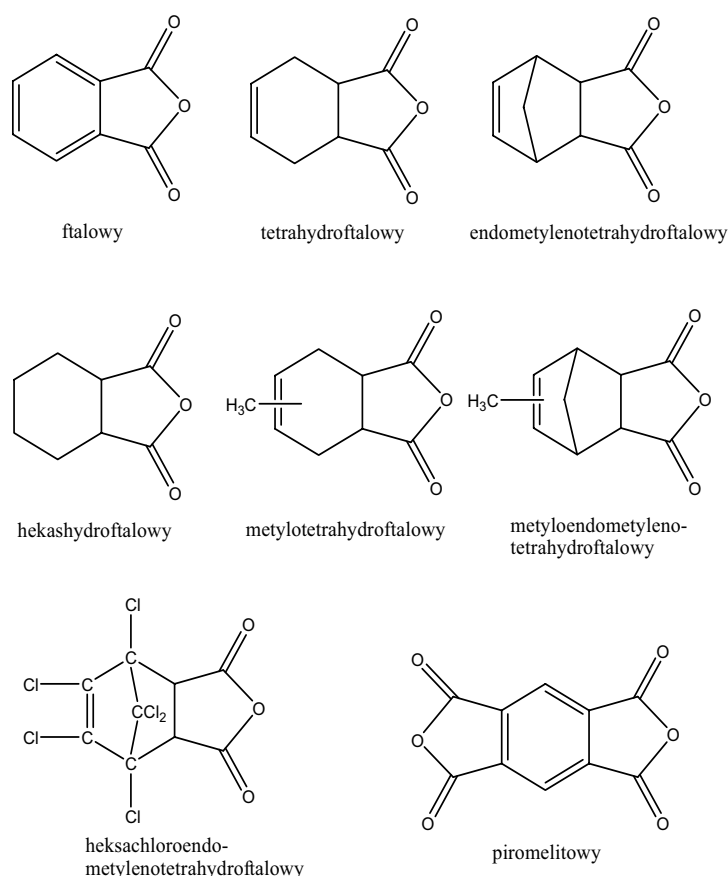


Fig. 2. Examples of acid anhydride hardeners

Rys. 2. Wybrane przykłady utwardzaczy bezwodnikowych



Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA w roku 1970 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Stopnie naukowe uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej: dr (1977) oraz dr hab. nauk chemicznych (1992). Tytuł naukowy profesora nauk chemicznych otrzymała w 2002 r. Pracuje w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku profesora zwyczajnego, jest kierownikiem Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów. Specjalność – chemia i technologia polimerów, głównie poliolefin.



Mgr Agnieszka BERESKA w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie pracuje na stanowisku asystenta w Zakładzie Procesów Jonitowych i Poliwęglanów Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, a od 2011 r. jest doktorantką Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – technologia chemiczna i chemia organiczna.

i przystępną cenę. Jednakże postać tego bezwodnika (krystaliczne ciało stałe) w znacznym stopniu utrudnia jego stosowanie. Mieszanie z żywicą musi odbywać się w podwyższonej temp. 120–140°C, a następnie w celu wydłużenia „czasu życia” mieszaniny, kompozycję schładza się do 60°C. Bezwodnik ftalowy łatwo sublimuje w podwyższonej temperaturze, jego opary są szkodliwe dla oczu, dlatego konieczne jest stosowanie odpowiednich zabezpieczeń¹³.

Coraz częściej rezygnuje się z bezwodnika ftalowego na rzecz jego pochodnych, bezwodników heksahydroftalowego, tetrahydroftalowego, czy też bezwodnika metyloctetrahydroftalowego. Zaletą tego ostatniego, podobnie jak bezwodnika dedecenylobursztynowego i metyloendometylenotetrahydroftalowego jest jego występowanie w temperaturze pokojowej w postaci żółtawej lepkiej cieczy z łatwością mieszającej się z żywicą.

W celu obniżenia temperatury żelowania i przyspieszenia całego procesu, do kompozycji żywica/utwardzacz dodaje się katalizatorów przyspieszających proces utwardzania. Najczęściej stosuje się aminy trzeciorzędowe o możliwie małej lotności i wysokiej temperaturze wrzenia; pożądana jest również niska higroskopijność tychże katalizatorów. Najczęściej stosuje się *N,N*-dimetyloanilinę oraz *N,N*-dimetylobenzylaminy, rzadziej zaś diazobicykloundekan, związki litu i cyny, oraz organiczne borany (rys. 3).

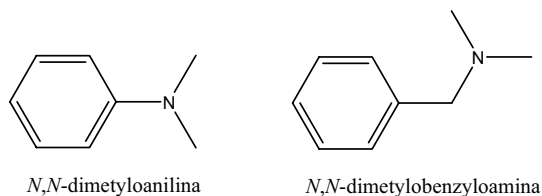


Fig. 3. Common tertiary amine catalysts used for curing epoxy resins with anhydride hardeners

Rys. 3. Aminowe katalizatory (przyspieszacze utwardzania) do układów z bezwodnikami

Utwardzacze aminowe

Do utwardzania w temperaturze pokojowej, czy inaczej „na zimno”, najczęściej używa się amin alifatycznych. Najpopularniejszą grupą utwardzaczy tego typu są etylenoaminy (EDA, DETA, TETA), które mieszane są z żywicą w stosunku stechiometrycznym, tak aby na każdą grupę epoksydową przypadła jeden aktywny atom wodoru z grupy NH₂ lub NH. Sieciują one niezwykle szybko i dzięki niewielkim odległościom pomiędzy centrami aktywnymi utwardzacza, powodują gęste usieciowanie żywicy^{14, 15}. Utwardzone nimi żywice charakteryzują się doskonałą odpornością chemiczną oraz wytrzymałością mechaniczną, jednakże jednocześnie ograniczoną elastycznością oraz odpornością termiczną. Na niekorzyść tego typu utwardzaczy przemawia również fakt, że są to substancje o małej masie molowej, zatem wysokiej prężności par, co sprawia, że praca z tymi związkami jest uciążliwa dla zdrowia, ponieważ są silnymi alergenami. Ponadto, aminy alifatyczne wiążą CO₂ i pochłaniają wodę z atmosfery, co powoduje ich dezaktywację.

Uproszczony mechanizm utwardzania za pomocą amin pierwszorzędowych przedstawiono na rys. 4. Reakcja grup epoksydowych z aminami zachodzi znacznie szybciej w obecności związków zawierających grupy wodorotlenowe. W niektórych przypadkach do zapoczątkowania reakcji wystarczy minimalna ilość wody, metanolu lub etanolu. Zjawisko to tłumaczy się powstawaniem mostków wodorowych z tlenem grupy epoksydowej, co powoduje osłabienie wiązania C–O w pierścieniu oksiranowym i ułatwia jego zerwanie; jest to tzw. autokataliza reakcji sieciowania. Ponadto,

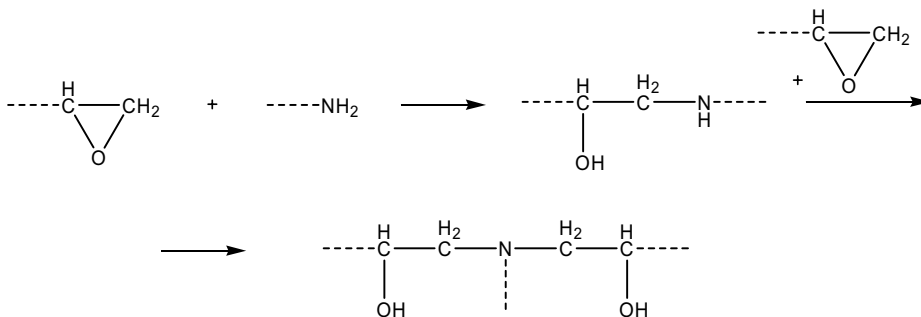


Fig. 4. Simplified mechanism of hardening of epoxy resin with a primary amine¹¹

Rys. 4. Mechanizm sieciowania żywicy epoksydowej aminą I-rzędową¹¹

w celu skrócenia czasu lub obniżenia temperatury utwardzania (np. do 5°C) stosuje się przyspieszacze, takie jak kwas mlekowy, kwas salicylowy lub fosforin tryfenylowy.

Do utwardzania „na ciepło”, czyli powyżej temperatury pokojowej, ale zwykle poniżej 100°C, używa się utwardzaczy na bazie pierwszorzędowych amin aromatycznych lub amin trzeciorzędowych, czyli tzw. zasad Lewisa¹⁶. Do grupy pierwszorzędowych amin aromatycznych zaliczane są aminy, w których atom azotu jest związany bezpośrednio z atomem węgla w pierścieniu aromaticznym. Reakcja z grupami epoksydowymi zachodzi podobnie jak w przypadku amin alifatycznych. Zmieszanie tego typu utwardzaczy z żywicą w temperaturze pokojowej powoduje, że powstaje mieszanina niedotwardzona (zamrożona), która jest nieodporna na działanie rozpuszczalników. Dzieje się tak dlatego, ponieważ temperatura zeszklenia produktu wstępnego sieciowania amin aromatycznych z żywicami jest wyższa niż przed rozpoczęciem sieciowania, co sprawia, że dalsze przereagowanie grup epoksydowych z aktywnymi grupami utwardzacza jest utrudnione. Tak zestalona (zamrożona) postać ogranicza termiczne ruchy cząstek oligomeru, co ogranicza jego kontakt z grupą aminową utwardzacza. Utwardzanie w wyższych temperaturach zwiększa zatem usieciowanie w całej objętości, podwyższając również odporność termiczną gotowego produktu. Na ogół stosuje się stechiometryczne ilości aminy aromatycznej w stosunku do żywicy, tak aby na jeden atom wodoru przypadła jedna grupa epoksydowa. Taki stosunek składników zapewni optymalne właściwości utwardzonej żywicy. Najczęściej stosowanymi aminami aromatycznymi są: *m*-fenylenodiamina (MFDA), 4,4'-diaminofenylometan (DDM) oraz sulfon *p*-aminofenylowy (DDS) (rys. 5). Utwardzacz ten wykorzystywany jest głównie do produkcji laminatów oraz szkła epoksydowego przeznaczonego do pracy w podwyższonej temperaturze. Żywice epoksydowe utwardzone MFDA mają dużą wytrzymałość cieplną, dobrą odporność chemiczną i właściwości dielektryczne¹⁷.

Jako przyspieszacze stosowane przy utwardzaniu aminami aromatycznymi, które nawet kilkakrotnie skracają czas żelowania, stosuje się związki o charakterze kwasowym, takie jak fenol, bezwodnik maleinowy, addukty fluoru boru z aminami oraz inne.

Zasady Lewisa, do których zalicza się aminy trzeciorzędowe, stosuje się rzadziej od utwardzaczy aminowych, zarówno pierwszo-, jak i drugorzędowych. Mechanizm utwardzania jest tutaj odmienny niż w przypadku innych utwardzaczy aminowych czy bezwodnikowych. Aminy trzeciorzędowe powodują polimeryzację związków epoksydowych, nie powstaje zatem struktura rozgałęziona, ale polimer liniowy. Podobnie jak w przypadku innych utwardzaczy, do zapoczątkowania reakcji utwardzania konieczna jest obecność grup hydroksylowych dla zainicjowania i przyspieszenia reakcji. Szczególnie ważne jest wprowadzenie grup hydroksylowych podczas utwardzania małowiskozościowych żywic epoksydowych nie posiadających grup OH w swojej strukturze. Ponadto obecność grup hydroksylowych umożliwia przeprowadzenie reakcji utwardzania w temperaturze pokojowej, a brak inicjatorów wymaga stosowania podwyższonej temperatury¹⁸. Niemożliwe jest dokładne teoretyczne obliczenie ilości aminy trzeciorzędowej potrzeb-

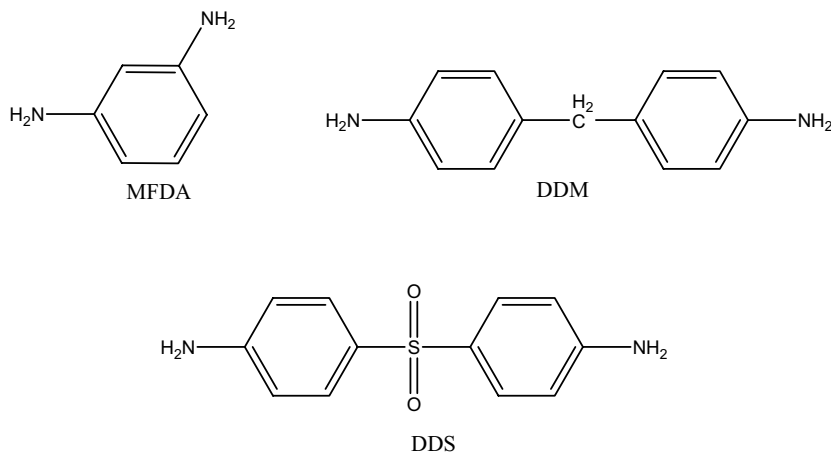


Fig. 5. Selected aromatic amine: *m*-phenylenediamine (MFDA), 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) and diaminodiphenyl sulfone (DDS)

Rys. 5. Wybrane przykłady amin aromatycznych: *m*-fenylenodiamina (MFDA), 4,4'-diaminofenylometan (DDM) oraz sulfon *p*-amino fenylowy (DDS)

nej do utwardzenia żywicy, ustalono jednak empirycznie, że w celu uzyskania optymalnego stopnia utwardzenia na jeden atom azotu aminowego powinno przypadać 6–8 grup epoksydowych. Do najczęściej stosowanych amin trzeciorzędowych zalicza się diaminy alifatyczne, np. trietanolaminę, dimetyloaminoetanol, aminy cykloalifatyczne, takie jak heksametylenotetraamina, czy też aminy alifatyczne z pierścieniami aromatycznymi, np. benzylodimetyloamina.

Utwardzacze stosuje się w ilościach wynikających ze stosunków stechiometrycznych, tzn. w przeliczeniu na ilość grup epoksydowych żywicy przypada odpowiednia ilość aktywnych grup środka sieciującego. Zmniejszenie lub zwiększenie udziału utwardzacza w stosunku do ilości wynikających z obliczeń stechiometrycznych powoduje zmniejszenie gęstości usieciowania, co prowadzi do zmiękczenia, kleistości czy też pęcznienia całej masy.

Poza katalizatorami utwardzania na bazie amin trzeciorzędowych znane są również tzw. przyspieszacze utajone. Do tej grupy katalizatorów należą sole amin trzeciorzędowych z kwasami organicznymi lub nieorganicznymi bądź chlorki czwartorzędowych zasad amoniowych. Zaletą tych katalizatorów jest ich brak aktywności w niskich temperaturach, dzięki czemu czas życia mieszaniny żywica/utwardzacz jest dostatecznie długi, aby wykonać wszystkie operacje technologiczne, zaś podniesienie temperatury powoduje znaczne przyspieszenie utwardzania. Działanie katalityczne przyspieszaczy utajonych polega na ich rozkładzie z wydzieleniem wolnej aminy trzeciorzędowej (właściwego katalizatora) wraz z podniesieniem temperatury powyżej temperatury rozkładu aminy. Mechanizm ten jednak nie jest do końca wyjaśniony, ponieważ niektóre związki są stabilne w temp. powyżej 200°C, a utwardzanie żywic z ich udziałem zachodzi już w 150°C.

Korzystny wpływ na właściwości mechaniczne żywicy, szczególnie na poprawę odporności na kruche pękanie i łamliwość, poprzez zwiększenie elastyczności utwardzonej żywicy, mają utwardzacze oparte na poliuretanach (np. 3,6-dioksa-1,8-oktanoditiol (DODT)^{19, 20}). Produkt syntezy ditioli i diizocyjanianów²¹) pozwala osiągnąć usieciowaną żywicę, która charakteryzuje się podwyższoną udarnością (o 240%), wytrzymałością na rozciąganie (o 120%) oraz większą wartością wydłużenia przy zerwaniu (o 540%) w porównaniu z powszechnie stosowanym utwardzaczem, jakim jest TETA (trietylenotetraamina)²²).

Utwardzacze z dodatkową funkcją uniepalniaczy

Obecnie poszukuje się utwardzaczy do żywic epoksydowych, które oprócz podstawowej funkcji, tzn. sieciowania i utwardzania żywicy, posiadają dodatkowe funkcje, podwyższające wartość

użytkową gotowego produktu. Jedną z kluczowych właściwości usieciowanej żywicy, oprócz jej parametrów mechanicznych, jest możliwie niska palność. Istnieje wiele dodatków uniepalniających żywice epoksydowe, tzw. antypirenów, które wprowadza się do kompozycji jako niezależny składnik, który nie bierze udziału w sieciowaniu, jak np. fosforan tryfenylu²³, dekabromodifenyloeter²⁴, fosfinian glinu²⁵, lub poprzez kopolimeryzację żywicy z tetrabromobisfenolem A eteru diglicydylowego²⁶). Jednakże ze względu na szkodliwe działanie związków powstałych w trakcie spalania²⁷ oraz bioakumulację substancji zawierających brom^{28, 29}), Unia Europejska wymusiła zmiany w przepisach, dotyczące stosowania antypirenów³⁰). Tymczasem istotną wadą związków nie będących integralną częścią sieci polimerowej jest ich zdolność do migracji na powierzchnię. Kompleksowym rozwiązaniem jest więc zastosowanie antypirenów sieciujących (reagujących z makrocząsteczkami polimeru), które dodatkowo nie posiadają bromu w swojej strukturze oraz nie zawierają związków fosforu^{31, 32}).

Doskonałe właściwości sieciujące (obecność I-rzędowych grup aminowych), jak i uniepalniające (dzięki grupom fosforanowym) mają pochodne związku oznaczonego DOPO (tlenek 9,10-dihydro-9-okso-10-fosfofenantrenu)^{33–35}) (rys. 6). Uwagę zwraca praca opublikowana przez Arntnera, Ciesielskiego i współpracowników³⁵), w której opisano pochodną związku DOPO, podwyższającą indeks tlenowy usieciowanej żywicy LOI (*limiting oxygen index*; najmniejsza zawartość tlenu w mieszaninie azot-tlen, wyrażona w procentach objętościowych, przy której zachodzi proces palenia) z 21% (wartość dla konwencjonalnych utwardzaczy) do 48%³⁶). Podwyższone wartości indeksu LOI wraz z dobrymi właściwościami mechanicznymi otrzymano również dla 4,4'-diaminodifenylosulfonu (31%)³⁷) oraz dla jego mieszaniny z DOPO³⁸).

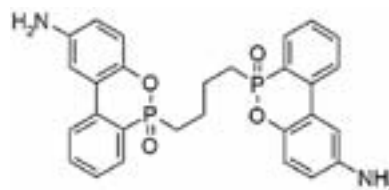


Fig. 6. DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)

Rys. 6. DOPO (tlenek 9,10-dihydro-9-okso-10-fosfofenantrenu)

Osobną klasą środków sieciujących są związki z opóźnionym działaniem (*latent curing agents*). Konwencjonalne układy żywica/utwardzacz mają stosunkowo krótki czas życia oraz, co jest tego naturalną konsekwencją, podwyższoną lepkość, utrudniającą przetworstwo takiego układu³⁹). Celem stosowania środków sieciujących z opóźnionym działaniem jest możliwość tworzenia kompozycji jednoskładnikowych, zawierających w swoim składzie zarówno utwardzacz, jak i żywicę epoksydową, uprzednio zmieszanych w odpowiednich proporcjach. Utwardzacz zachowuje się obojętnie względem żywicy, dopiero czynnik zewnętrzny w postaci podwyższonej temperatury^{40, 41}), światła^{42, 43}) bądź wilgoci^{44–46}) aktywuje proces sieciowania. Już w 1957 r. dowiedziono, że boran trietanolaminy pozwala na znaczne wydłużenie czasu życia kompozycji żywica/utwardzacz i dopiero podwyższenie temperatury powoduje dysocjację wiązania bor-azot, a w konsekwencji sieciowanie żywicy⁴⁷). Produkt estyfikacji glikolu neopentyłowego, kwasu borowego i *N,N*-dimetyloetanolaminy, tzw. boran NBD⁴⁸), pozwolił osiągnąć czas życia (*shelf-life*), a właściwie czas przechowywania, mieszaniny żywica/utwardzacz aż 315 dni w temperaturze pokojowej, kiedy dla żywicy utwardzanej konwencjonalnym utwardzaczem (*N,N*-dimetyloetanolaminą) czas ten wyniósł zaledwie 2 dni.

Utwardzacze o strukturze hiperrozgałęzionej

Wyjątkowo interesującą klasę utwardzaczy stanowią związki o strukturze hiperrozgałęzionej HBP (*hyperbranched polymers*)⁴⁹ oraz dendrytycznej⁵⁰. Polimery silnie rozgałęzione (dendryty, dendrymery) mają wiele zalet, będących konsekwencją ich budowy, m.in. bardzo korzystny stosunek ilości grup funkcyjnych do masy molowej czy niższą lepkość w porównaniu z ich liniowymi homologami, jak i bardzo dobrą rozpuszczalność w większości popularnych rozpuszczalników organicznych⁵¹⁻⁵⁴. Te cechy mają kluczowe znaczenie z punktu widzenia wszelkich procesów przetwórczych żywic epoksydowych, jak chociażby łatwość formowania odlewów elementów nośnych w samolotach, samochodach, jak i w odlewaniu drobnogabarytowych części stosowanych w przemyśle elektronicznym. Jak dotychczas opublikowano szereg prac dotyczących utwardzania żywic epoksydowych z zastosowaniem całej gamy polimerów silnie rozgałęzionych. Alifatyczne poli-amidoestry⁵⁵ poprawiają gęstość usieciowania żywicy epoksydowej, w układzie żywica/bezwodnik/poli-amidoester, jednakże brak I-rzędowych grup aminowych w strukturze polimeru wymusza zastosowanie przyspieszacza utwardzania, zaś samo sieciowanie zachodzi pomiędzy grupami hydroksylowymi oraz pierścieniem oksiranowym żywicy epoksydowej. Znane są również skuteczne przykłady sieciowania żywicy epoksydowej, z zastosowaniem katalizatora aminowego, za pomocą alifatycznych poliastroeterów, otrzymywanych w wielostopniowej polimeryzacji pentaerytrytu ($C_5H_{12}O_4$) oraz kwasu dietylopropionowego ($C_5H_{10}O_4$) (rys. 7)⁵⁶⁻⁵⁹. HBP zwiększa gęstość sieciowania, a obecne grupy hydroksylowe (ok. 128 grup OH przypadających na cząsteczkę) przyspieszają proces sieciowania żywicy.

Poli-aminoestry zakończone grupami hydroksylowymi stanowią potencjalną alternatywę dla układów epoksydowych, stosowanych w branży elektrycznej i elektronicznej, gdzie wymagana jest wysoka udarność⁶⁰. Obecnie powszechnie praktykowanym rozwiązaniem jest dodawanie niewielkich ilości gumy (nie bierze udziału w sieciowaniu), jednakże jej obecność w sieci polimerowej powoduje powstawanie siatki drobnych pęknięć na powierzchni polimeru, co jest zjawiskiem niepożądanym⁶¹. Dodatek 5–10% poli-aminoestru (PAE) w obecności III-rzędowej aminy (4-metyloimidazol) pełniącej funkcję katalizatora pozwala na poprawienie elastyczności utwar-

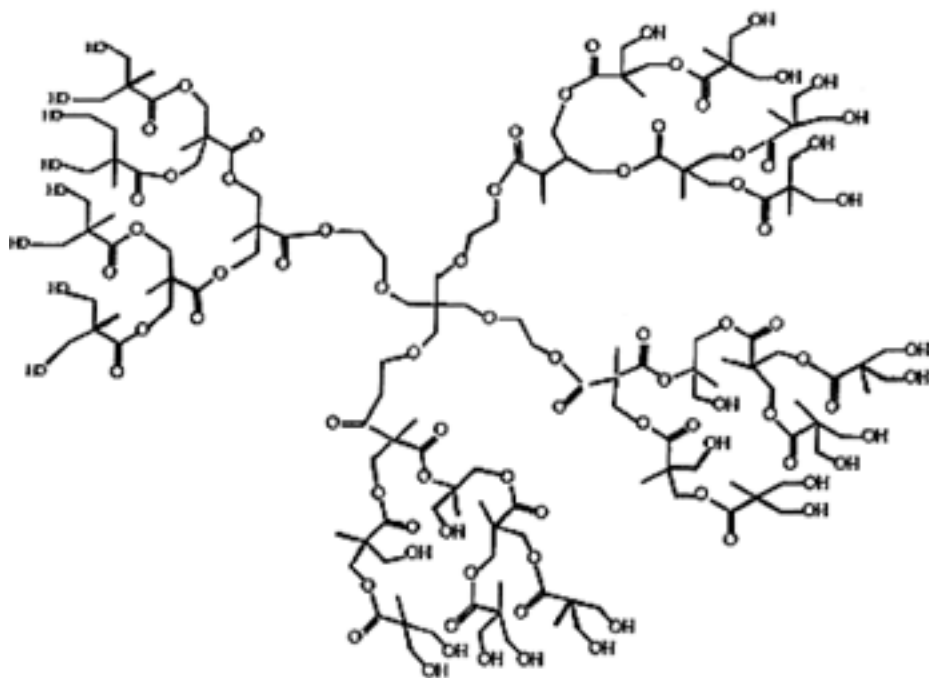


Fig. 7. Hyperbranched polyester-ether

Rys. 7. Hiperrozgałęziony poliastroeter

dzonej żywicy, poprawia jej właściwości tłumiące (*damping ability*), obserwuje się również zmniejszony skurcz żywicy w czasie utwardzania, co poprawia właściwości adhezyjne sieciowanego polimeru.

Hiperrozgałęzione polietylenoiminy (HB-PEI) stanowią obecnie jeden z najciekawszych przykładów polimerów gwiazdowych raportowanych jako utwardzacze do żywic epoksydowych^{62, 63}. Szczególną uwagę przykuwa komercyjnie dostępna polietylenoimina (Lupasol™, BASF) (rys. 8), będąca polimerem o masie molowej wynoszącej ok. 2000 g/mol, stosunkowo niewielkiej lepkości i dobrej rozpuszczalności w wodzie. PEI posiada wyłącznie I- i II- rzędowe grupy aminowe, mogące brać udział w sieciowaniu epoksydów, natomiast w odróżnieniu od innych opisywanych związków hiperrozgałęzionych i dendrytycznych, sieciowanie za jej pomocą nie wymaga stosowania dodatkowych katalizatorów (przyspieszaczy) utwardzania. Mechanizm utwardzania jest podobny do obserwowanego dla konwencjonalnych poliamin alifatycznych (DETA – dietylenotriamina, TETA – trietylenotetraamina) i obejmuje polikondensację pomiędzy grupami aminowymi i oksiranowymi. Kinetyka utwardzania dla HB-PEI jest wolniejsza w porównaniu z DETA, natomiast żelowanie zachodzi szybciej, ponieważ większa funkcjonalność HB-PEI obniża konwersję w punkcie żelowania⁶⁴. Jest to wyraźna wada związków hiperrozgałęzionych, wynikająca z ich

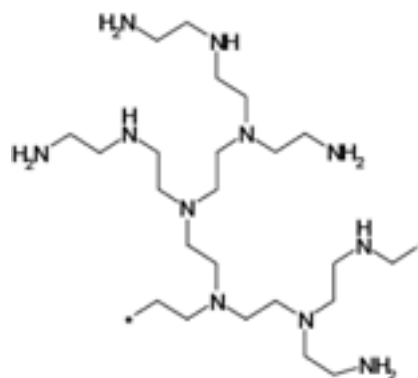


Fig. 8. Hyperbranched polyethyleneimine (HB-PEI)

Rys. 8. Hiperrozgałęzioną polietylenoimina (HB-PEI)

mniej mobilności w układzie reakcyjnym, co w przyszłości może utrudniać procesy przetwórcze tego polimeru. Jednakże istotną zaletą omawianego utwardzacza jest wyraźnie wyższa gęstość usieciowania, a co za tym idzie, należy spodziewać się lepszych właściwości termo-mechanicznych.

Podsumowanie

Żywice epoksydowe to dziś jeden z kluczowych materiałów polimerowych stosowanych w niemalże każdej gałęzi przemysłu. Doskonałe właściwości mechaniczne, elektryczne oraz estetyczne, jak i łatwość stosowania żywic epoksydowych w połączeniu ze stosunkowo niską ceną to główne zalety tych polimerów. Tak szeroka gama możliwości aplikacyjnych ma miejsce głównie dzięki ogromnej różnorodności dostępnych utwardzaczy (środków sieciujących) żywic, za pomocą których usieciowanemu produktowi nadaje się pożądane właściwości. Nic zatem dziwnego, że to właśnie utwardzacze stanowią obiekt zainteresowania badaczy na całym świecie, zaś ciągle rosnące wymagania

dotyczące parametrów, jakimi mają charakteryzować się materiały i kompozyty epoksydowe, wymuszają poszukiwanie coraz nowszych i lepszych środków sieciujących, spełniających oczekiwania współczesnych gałęzi przemysłu. Należy jednak zwrócić uwagę, iż pęd ku spełnieniu oczekiwanych parametrów aplikacyjnych nie może odbywać się kosztem środowiska naturalnego, a badania powinny również uwzględniać metody utylizacji polimerów, które nie nadają się już do dalszego stosowania.

Mgr inż. Bartłomiej Bereska oraz mgr Agnieszka Bereska są stypendystami projektu Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Otrzymano: 15-04-2013

LITERATURA

1. J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker, New York 2002.
2. M.M. El-Hawary, H. Abdel-Fattah, *Construction and Building Materials* 2000, **14**, 6.
3. E.A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, San Diego 1997.
4. Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia polimerów*, OWPW, Warszawa 2002.
5. J. Rocks, G.A. George, F. Vohwinkel, *Polym. Int.* 2003, **52**, 1758.
6. P. Czub, Z. Bończa-Tomaszewski, P. Pęczek, J. Pielichowski, *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
7. B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*, BAP, New York 1994.
8. C.A. May, *Epoxy resins*, Marcel Dekker, New York 1988.
9. M. Batzer, D. Porret, F. Lohse, *Macromol. Chem.* 1966, **91**, 195.
10. Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.* 1963, **7**, 1063.
11. J. Feltzin, M.K. Barsh, E.J. Peer, I. Petker, *J. Macromol. Sci.* 1969, **3**, 261.
12. M. Morell, X. Ramis, F. Ferrando, Y. Yu, A. Serra, *Polymer* 2000, **50**, 5374.
13. W. Mazela, P. Czub, J. Pielichowski, *Polimery* 2005, **50**, nr 2, 100.
14. N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, A. Kaneda, *Adv. Polym. Sci.* 1989, **8**, 1.
15. C.S. Wang, J.K. Liao, *Polym. Bull.* 1991, **25**, 559.
16. M. Tiitu, A. Talo, O. Forsen, O. Ikkala, *Polymer* 2005, **46**, nr 18, 6855.
17. A. Omrani, L.C. Simon, A.A. Rostami, M. Ghaemy, *Thermochim. Acta* 2008, **468**, 39.
18. T. Agag, T. Takeichi, *Polymer* 1999, **40**, 6557.
19. K. Strzelec, D. Bieliński, *J. Polym. Res.* 2009, **16**, 401.
20. K. Strzelec, P. Pospiech, *Prog. Org. Coat.* 2008, **63**, 133.
21. K. Strzelec, E. Lesniak, G. Janowska, *Polym. Int.* 2005, **54**, 1337.
22. K. Strzelec, N. Bączek, S. Ostrowska, K. Wąsikowska, M.I. Szyrkowska, J. Grams, *C.R. Chimie* 2012, **15**, 1065.
23. H. Pham, M. Marks, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online, John Wiley & Sons, 2005.
24. A. La Rosa, A. Recca, J. Carter, P. McGrail, *Polymer* 1999, **40**, 4093.
25. C. Wang, J. Berman, L. Walkler, A. Mendoza, *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **43**, 1315.
26. S. Nara, K. Matsuyama, *J. Macromol. Sci.* 1971, **5**, 1205.
27. G. Stevens, A. Mann, *Risks and benefits in the use of flame retardants in consumer products*, DTI Report, London 1999.
28. R. Law, C. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C. de Wit, *Chemosphere* 2006, **64**, 187.
29. C. de Wit, M. Alaei, D. Muir, *Chemosphere* 2006, **64**, 209.
30. R.M. Perez, J.K. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Doring, A.I. Balabanovich, U. Knoll, U. Braun, B. Schartel, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 2744.
31. S. Levchik, A. Piotrowski, E. Weil, Q. Yao, *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 57.
32. *Pat. USA 6441067* (2002), Y.-S. Chiu, Jiang, Y.-Y. Liu, Chung-San Institute of Science & Technology.
33. C.-S. Wang, C.-H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1635.
34. C.-H. Lin, S.-X. Cai, *J. Polym. Sci.* 2005, **43**, 5971.
35. J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Doring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, B. Schartel, *Macromol. Mater. Eng.* 2008, **293**, 503.
36. R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Doring, *J. Mater. Sci.* 2006, **41**, 341.
37. R.M. Perez, J.K. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Doring, A.I. Balabanovich, U. Knoll, U. Braun, B. Schartel, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 2260.
38. W.G. Kim, H.G. Yoon, J.Y. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 2711.
39. M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, M. VanLandingham, S.H. McKnight, G.R. Palmese, *Macromolecules* 2009, **42**, 3219.
40. M. Kobayashi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* 2001, **34**, 1134.
41. E. Takahashi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2002, **40**, 1037.
42. J.V. Crivello, J.V. S. Kong, *Macromolecules* 2000, **33**, 833.
43. Y.S. Chiu, Y.L. Liu, W.L. Wei, W.Y. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2003, **41**, 432.
44. K. Suzuki, Y. Sugita, F. Sanda, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 1943.
45. K. Suzuki, N. Matsu-Ura, H. Horii, Y. Sugita, F. Sanda, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 1744.
46. S. Langer, I. Elbling, *Ind. Eng. Chem.* 1957, **49**, 1113.
47. Q.Y. Liu, J.B. Chen, S.M. Liu, J.Q. Zhao, *Polym. Int.* 2012, **61**, 959.
48. M. Scholl, Z. Kadlecova, H.-A. Klok, *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 24.
49. H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, 325.
50. M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 1233.
51. C.R. Yates, W. Hayes, *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1257.
52. Y.H. Kim, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 1998, **36**, 1685.
53. C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 183.
54. X. Fernandez-Francos, A. Rybak, R. Sekula, X. Ramis, A. Serra, *Polym. Int.* 2012, **61**, 1710.
55. L. Boogh, B. Pettersson, J.-A.E. Manson, *Polymer* 1999, **19**, 2249.
56. D. Ratina, G.P. Simon, *Polymer* 2001, **21**, 8833.
57. I. Blanco, G. Cicala, C. Lo Faro, O. Motta, G. Recca, *Polym. Eng. Sci.* 2006, **46**, nr 11, 1502.
58. R. Mezzenga, L. Boogh, J.-A.E. Manson, *Comp. Sci. Technol.* 2001, **5**, 787.
59. M. Morell, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* 2010, **211**, 1879.
60. L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, Wiley Interscience, Hoboken 2006.
61. F.N. Nguyen, A.M. Saks, J.C. Berg, *J. Adh. Sci. Technol.* 2007, **14**, 1375.
62. F.N. Nguyen, J.C. Berg, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing* 2008, **6**, 1007.
63. D. Santiago, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, J.P. Salla, M. Sangermano, *Thermochim. Acta* 2011, **526**, 9.
64. M.T. Heitzmann, M. Hou, M. Veidt, L.-J. Vandt, R. Paton, *Adv. Mater. Res.* 2012, 393.

www.przemchem.pl