

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

TOMASZ POKROPSKI, ADOLF BALAS

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk Wrzeszcz
e-mail: kropka@chem.pg.gda.pl

Żywice epoksydowe i poliuretany — wzajemne oddziaływanie modyfikujące

Cz. II. PRZENIKAJĄCE SIĘ SIECI POLIMEROWE (IPN)^{*)}

EPOXY RESINS AND POLYURETHANES — MUTUAL MODIFYING INFLUENCE. INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS (IPN)

Summary — The methods of epoxy resins (EP) and polyurethanes (PUR) mutual modification leading to the formation of interpenetrating polymer networks (IPN) and graft polymer networks (*graft*-IPN) were presented on the basis of literature data. Main aim of EP modification is its elasticity improving. EP modification with PUR containing functional groups (namely OH, NH₂, NCO or anhydride groups) or urethane — acrylic systems was discussed. Rigid PUR foams modification with EP was also presented. Additionally EP modification with low molecular weight isocyanates, acting as substitutes of PUR with reactive groups, has been described. The effects of EP: PUR weight ratio, molecular weight of isocyanate component and a degree of grafting between both polymer networks on the morphology and mechanical and thermal properties of the products were characterized. EP and PUR phase separation determining the proper elasticity of the products was also presented.

Key words: epoxy resins, functionalized polyurethanes, mutual modification, interpenetrating polymer networks, useful properties.

Wzajemna modyfikacja poliuretanów (PUR) i żywic epoksydowych (EP) ma na celu głównie poprawę elastyczności epoksydów. Modyfikacji wykorzystującej re-

akcję pierścieni epoksydowych z grupami izocyjanianowymi prowadzącej do powstania heterocyklicznych pierścieni oksazolidonowych o dużej stabilności termicznej poświęciliśmy I część naszego artykułu [1]. W niniejszej pracy omówimy oddziaływanie PUR z EP

^{*)} Cz. I — por. [1].

z wykorzystaniem odmiennych mechanizmów sieciowania w wyniku czego powstają wzajemnie przenikające się sieci polimerowe — IPN (*Interpenetrating Polymer Network*). Modyfikacja z zastosowaniem PUR na drodze tworzenia IPN jest procesem znanym też np. w przypadku poliestrów [2].

Istnieje pojęcie szczepionych IPN (*graft-IPN*) z udziałem EP i PUR; dotyczy ono układów, w których wiązania chemiczne występują obok splątań fizycznych.

Poliuretany i epoksydy można również sieciować tymi samymi związkami sieciującymi, najczęściej aminami, w wyniku czego stopień połączenia obu tych polimerów jest większy niż w przypadku szczepionych IPN.

Stosunkowo prostym rozwiązaniem prowadzącym do otrzymania IPN jest wykorzystanie reakcji grup izocyjanianowych w polimerach uretanowych z grupami hydroksylowymi obecnymi w żywicy epoksydowej. Wielkocząsteczkowe EP o dużej liczbie grup OH, będące w temperaturze pokojowej ciałami stałymi, nie są jednak powszechnie używane, natomiast w żywicach małowielkocząsteczkowych — w tym w najczęściej stosowanym eterze diglicydylowym bisfenolu A — brak w ogóle grup hydroksylowych lub występuje tylko niewielka ich ilość (np. w „Epidianie 6” przypada 0,1 mola grup OH na 1 mol żywicy). Niemniej jednak i w przypadku użycia tego typu żywic wykorzystuje się reakcję grup NCO z grupami OH, i w zależności od stechiometrycznego stosunku substratów otrzymuje się EP w znacznym stopniu usieciowaną PUR lub tylko szczepioną PUR [3, 4].

MODYFIKACJA ŻYVIC EPOKSYDOWYCH POLIURETANAMI Z GRUPAMI REAKTYWNYMI

Harani i współpracownicy [3] badali proces przyłączenia prepolimeru PUR (oligoestru zakończonego fragmentem diizocyjanianu toluilenu — TDI) do EP, określając metodą FT-IR stopień przereagowania grup NCO. Po ustaleniu się konwersji do układu wprowadzano poliaminę reagującą z pierścieniami epoksydowymi oraz z pozostałymi grupami izocyjanianowymi. W drugiej serii doświadczeń do żywicy i prepolimeru dodano najpierw mieszaninę 1,4-butanodiolu i trimetylopropanu (4:1), a następnie na kolejnym etapie wspomnianą wcześniej poliaminę. Miało to na celu zwiększenie gęstości usieciowania, oraz przedłużenie łańcuchów PUR dzięki wprowadzeniu butanodiolu. Właściwości mechaniczne i obrazy mikroskopowe produktów potwierdziły powyższe założenia. Mianowicie, udarność EP sieciowanej wyłącznie poliaminą była co najwyżej 3-krotnie większa od udarności niemodyfikowanej żywicy, podczas gdy EP zawierająca 40% mas. PUR i sieciowana dodatkowo związkami hydroksylowymi charakteryzowała się udarnością ponad 7 razy większą niż czysta żywica. Poprawienie właściwości mechanicznych wynikało tu z większej gęstości usieciowania; jednocześnie wydłuże-

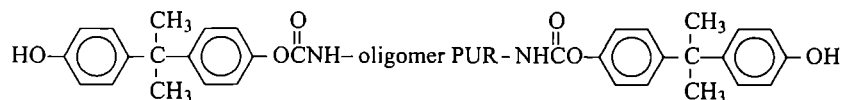
nie łańcuchów prepolimeru PUR spowodowało zwiększenie jego elastyczności.

Obserwacje mikroskopowe wykazały niezbyt dobrą mieszalność obu składników, już gdy układ sieciowano tylko aminą. W układach z dodatkiem związków hydroksylowych większa gęstość usieciowania powodowała wydzielenie fazy elastomeru PUR w postaci drobnych owalnych cząstek średnicy rzędu kilku μm , mających duże znaczenie w mechanizmie uelastyczniania żywicy. Poprawę właściwości oraz adhezji obu faz powiązano również ze wzrostem stopnia szczepienia PUR do sieci epoksydowej na pierwszym etapie syntezy [3].

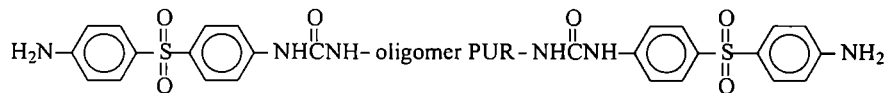
Podobne wnioski wyciągnięto w pracy [4], gdzie EP modyfikowano w wyniku reakcji szczepienia prepolimeru PUR, a następnie cały układ utwardzano za pomocą III-rzędowej aminy — 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenolu. Użyty prepolimer syntetyzowano z TDI oraz oleju rycynowego zawierającego ok. 2,5 grup OH w cząsteczce w warunkach stosunku molowego NCO/OH = 1,5. Użyty nadmiar grup NCO wpływał w istotny sposób na reakcję szczepienia, gdyż wtedy grupy NCO reagowały nie tylko z grupami OH żywicy epoksydowej, ale również z wolnymi grupami OH oleju rycynowego. Pozwoliło to na uzyskanie większego stopnia związania chemicznego prepolimeru uretanowego i epoksydu na pierwszym etapie procesu. W połączeniu z zaobserwowaną przed sieciowaniem dobrą mieszalnością żywicy i oleju rycynowego spowodowało to utworzenie homogenicznych układów niewykazujących rozdziału faz. Wnioski te potwierdziły badania mikroskopowe oraz badania termomechaniczne (TMA). W tych ostatnich zarejestrowano pojedynczy pik temperatury zeszklenia, a jej spadek wraz ze wzrostem zawartości dodawanego PUR dość dobrze odzwierciedlał zależność Foxa [4–6] odnoszącą się do układów wzajemnie mieszalnych.

Naprężenie zrywające, wydłużenie i moduł sprężystości modyfikowanych produktów uległy znacznej poprawie, zwłaszcza w przypadku zawartości 20–30% mas. PUR w warunkach współistnienia obu faz ciągłych EP i PUR. Polepszyła się także stabilność termiczna układu, nie zaobserwowano jednak istotnego wpływu modyfikacji na udarność, która zależy od obecności rozproszonej fazy elastomeru w matrycy epoksydowej. W temperaturze pokojowej aglomeraty PUR występujące w stanie elastycznym działają jako punkty skupiające energię naprężeń i rozpraszające ją w postaci ciepła, niwelując w ten sposób powstawanie pęknięć i deformacji plastycznych [7, 8].

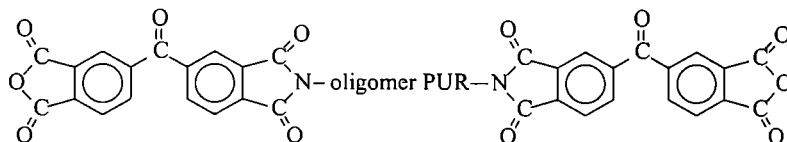
Stopień związania PUR z siecią epoksydową można również zwiększyć stosując PUR zawierający inne niż izocyjanianowe grupy reagujące z pierścieniem epoksydowym. Wang i Chen [9] modyfikowali prepolimery uretanowe, wprowadzając do nich końcowe grupy hydroksylowe, aminowe bądź bezwodnikowe, a stosując do tego celu odpowiednio bisfenol A, diaminodifenylosulfon (DDS) lub dibezwodnik kwasu benzofenonotetrakarboksyłowego (schemat A). Następnie zmodyfikowa-



(I)



(II)



(III)

Schemat A. Prepolimery PUR z grupami funkcyjnymi modyfikowane bisfenolem A (I), diaminodifenylosulfonem (II) i dibezwodnikiem kwasu benzofenontetrakarboksylowego (III) [9]

Scheme A. Functionalized PUR prepolymers modified with bisphenol A (I), diaminodiphenylsulfone (II) or benzophenontetracarboxylic acid dianhydride (III) [9]

ne prepolimery dodawano w ilości 5, 10 lub 15 cz. mas. do EP i po wstępnym przereagowaniu (30 min) grup reaktywnych z grupami epoksydowymi wprowadzano stechiometryczną ilość DDS jako utwardzacza.

Na obrazach mikroskopowych uzyskanych produktów jest widoczna rozproszona elastomeryczna faza PUR w usieciowanej matrycy epoksydowej. W przypadku PUR z grupami OH skupiska elastomeru były bardziej jednorodne pod względem wymiarów w porównaniu z PUR modyfikowanymi aminą bądź bezwodnikiem, które wykazywały duży rozrzut wymiarów cząstek fazy rozproszonej. Ponadto PUR z grupami NH_2 lub z grupami bezwodnikowymi zawierały również wtorenia żywicy epoksydowej. Taką budowę wyjaśniono tworzeniem w reakcji prepolimeru z żywicą bardziej liniowych struktur w przypadku stosowania PUR z grupami OH oraz większym stopniem usieciowania, a także mikrożelowaniem żywicy epoksydowej w pozostałych dwóch przypadkach.

Temperatura zeszklenia modyfikatorów obniżała się wraz ze wzrostem zawartości PUR, najbardziej w układach modyfikowanych prepolimerem z grupami aminowymi — co świadczy o kompatybilności żywicy EP i PUR — a najmniej gdy użyto prepolimeru z grupami OH. Na dobrą kompatybilność układów z grupami NH_2 miał również wpływ stosowany aminowy utwardzacz żywicy.

Zawartość 15% mas. PUR powodowała 5-krotny wzrost udarności (w porównaniu z niemodyfikowaną EP) układów EP + PUR z grupami OH, a tylko 2- i 3-krotny jej wzrost w przypadku układów EP + PUR modyfikowanych odpowiednio bezwodnikiem i grupami NH_2 . Zgodnie z przewidywaniami, PUR z grupami OH tworzy więc w matrycy epoksydowej skupiska elastomeru bardziej jednorodne pod względem wymiaru i składu, znacznie skuteczniej poprawiając udarność EP.

Uzupełniając opisane powyżej doświadczenia, w których prepolimery PUR uzyskiwano z oligoeteru, przeprowadzono analogiczne badania modyfikacji pre-

polimerami na podstawie oligoestrów [10]. Nie zaobserwowano tu rozdziału faz — powstawały układy homogeniczne. Brak rozproszonej fazy elastomeru powodował znacznie gorsze właściwości mechaniczne. Udarność modyfikatu z grupami NH_2 była tylko ok. 2-krotnie większa niż udarność wyjściowej EP. W związku z tym należy uznać, że na budowę i właściwości modyfikowanych epoksydów wpływa nie tylko rodzaj grupy funkcyjnej w PUR łączącej go z żywicą, ale także rodzaj oligodiolu z którego otrzymano prepolimery PUR.

Interesujący przykład modyfikacji epoksydów poliuretanami zawierającymi grupy aminowe przedstawiono w pracy [11], gdzie wykorzystano odpady PUR z przemysłu obuwniczego. Zmielony PUR poddawano hydrotermicznej degradacji w wyłaczarce ślimakowej. W zależności od temperatury prowadzenia procesu (150—250°C) otrzymywano PUR o różnym stopniu roz-

T a b e l a 1. Wpływ zawartości hydrotermicznie rozkładanego PUR jako modyfikatora EP utwardzanych dodatkiem 50% mas. DDS na temperaturę zeszklenia (T_g) i udarność [11]

T a b l e 1. Influence of a content of hydrothermally decomposed PUR, as modifier of EP cured with 50 wt.% of DDS, on the EP glass transition temperature (T_g) and impact strength [11]

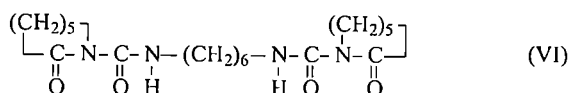
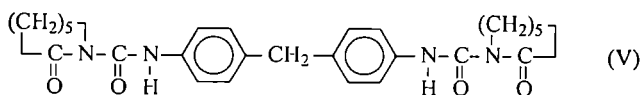
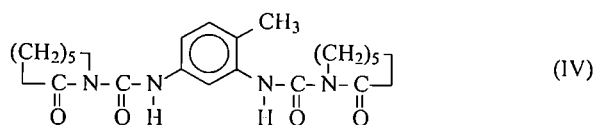
Skład układu	Zawartość modyfikatorów, % mas.	T_g , °C	Udarność kJ/m^2
TGDDM	0	273	0,23
	5	268	0,64
	20	252	0,47
	60	126	1,79
TGDDM + 50% mas. PUR*)	—	57	—
TGPAP	0	267	0,25
	5	262	0,27
	20	222	0,35
	60	115	3,15
TGPAP + 50% mas. PUR*)	—	50	—

*) Próbką bez DDS; PUR jako utwardzacz.

kładu i odmiennej zawartości I-rzędowych grup aminowych. Następnie produkty te dodawano w ilości 5–80% mas. do trój- i czterofunkcyjnych EP (odpowiednio triglicydylo-*p*-aminofenol — TGPAP i tetraglicydylodiaminodifenylometan — TGDDM), które następnie sieciowano DDS w stałej ilości 50% mas. w przeliczeniu na żywicę. Zaobserwowano znaczne poszerzenie oraz jednoczesne obniżenie piku tangensa kąta stratności ($tg\delta$) świadczące o rozdziale faz, a także o udziale modyfikatora w sieciowaniu żywicy. Zastąpiono też całkowicie utwardzacz DDS poliuretanem (50% mas.), otrzymując usieciowany produkt o bardzo niskiej temperaturze zeszklenia. Jak wynika z tabeli 1, wraz ze zwiększaniem zawartości modyfikatora maleje wartość T_g modyfikatorów, a rośnie ich udarność.

MAŁOCZĄSTECZKOWE IZOCYJANIANY JAKO ZAMIENNIKI FUNKCJONALIZOWANYCH POLIURETANÓW W MODYFIKACJI ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

W charakterze sieciującego modyfikatora EP oprócz PUR można zastosować izocyjaniany, jednak utwardzanie epoksydów za pomocą amin w obecności izocyjanianów jest utrudnione ze względu na bardzo szybką reakcję grup NCO i NH_2 . Może to doprowadzić do żelowania układu i zahamowania sieciowania żywicy. Rozwiązanie tego problemu polega na zastosowaniu zablokowanych izocyjanianów, które w mieszaninie z epoksydami i aminami pozostają niereaktywne do chwili gdy temperatura układu przekroczy temperaturę odblokowania grupy NCO. Grupami blokującymi mogą być małowcząsteczkowe alkohole i fenole. W pracy [12] żywicę epoksydową sieciowaną polioksypropylenodiaminą modyfikowano następującymi trzema izocyjanianami zablokowanymi ϵ -kaptoprolaktamem:



Wartości temperatury odblokowania izocyjanianów w wzorach (IV), (V) i (VI) wynoszą odpowiednio 146°C, 153°C i 165°C.

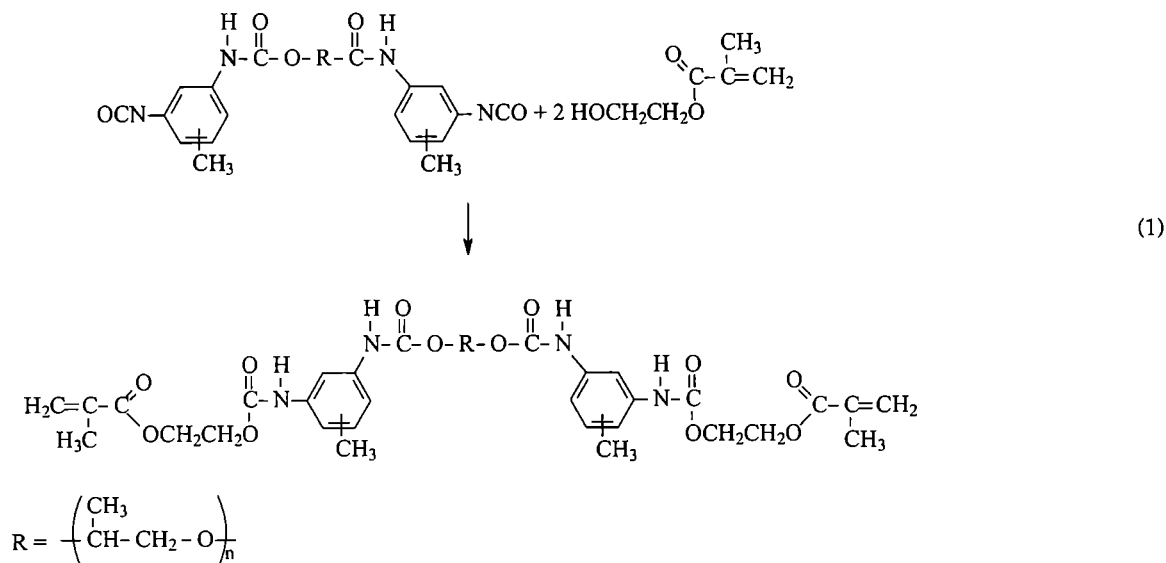
Na podstawie analizy FT-IR zaproponowano dwuetapowy przebieg procesu. Na pierwszym etapie prowadzonym poniżej temperatury odblokowania, żywicę epoksydową sieciowano aminą. Rodzaj zablokowanego

izocyjanianu wywierał wpływ na kinetykę reakcji, mianowicie izocyjaniany aromatyczne [pochodne TDI i diizocyjanianodifenylometanu (MDI)] zmniejszyły energię aktywacji, natomiast alifatyczny izocyjanian (VI) (pochodna MDI) zwiększał ją. Na drugim etapie — po przekroczeniu temperatury odblokowania — odblokowane izocyjaniany reagowały z II-rzędowymi grupami hydroksylowymi powstałymi z otwarcia pierścieni epoksydowych na pierwszym etapie. Wprowadzenie izocyjanianów zwiększyło gęstość usieciowania, co wpłynęło na zmianę właściwości termicznych produktów. Użycie pochodnych MDI i TDI spowodowało kilkustopniowe podwyższenie temperatury zeszklenia, natomiast pochodna diizocyjanianu heksametyleny (HDI) wywołała obniżenie T_g . Mimo że gęstość usieciowania obliczona na podstawie równowagowego modułu sprężystości była największa w przypadku izocyjanianu (VI), to wprowadzenie giętkich łańcuchów alifatycznych plastyfikujących żywicę odegrało tu jednak większą rolę, powodując w efekcie obniżenie T_g . Z tego powodu udarność wszystkich układów, choć wzrosła tylko nieznacznie, to najbardziej w przypadku EP z dodatkiem pochodnej HDI. Znacznie poprawiły się też naprężenie zrywające i wytrzymałość na zginanie oraz odpowiadające im moduły sprężystości.

MODYFIKACJA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH UKŁADAMI URETANOWO-AKRYLOWYMI

Wiele badań poświęcono układom, w których do żywicy epoksydowej wprowadzono zarówno ugrupowania uretanowe, jak i reszty akrylowe [13–19]. W pracach [13, 14] EP modyfikowano oligomerami uretanowo-akrylowymi, które otrzymywano z oligooksypropylenodioli o ciężarach cząsteczkowych 400, 1000 lub 2000 oraz z TDI. Uzyskiwane w ten sposób typowe prepolimery uretanowe zakończone wolnymi grupami izocyjanianowymi, na kolejnym etapie poddawano reakcji z grupami OH metakrylanu 2-hydroksyetylu [równanie (1)].

Do tak otrzymanego oligomeru uretanowego zakończonego resztami metakrylanowymi (ATU) dodawano metakrylan metylu w stosunku masowym 2:1 i dopiero taką mieszaniną modyfikowano dianową żywicę epoksydową. Do układu wprowadzano także dietylenotriaminę (DETA) jako utwardzacz EP oraz 2,2'-azobis(izobutyronitryl) (AIBN) katalizujący rodnikową polimeryzację reszt akrylanowych. W tych warunkach powstawały sieci polimerowe według dwóch odmiennych mechanizmów. W podobnych doświadczeniach przeprowadzonych przez tych samych autorów [15] składnik „epoksydowy” układu stanowiła mieszanina czystej żywicy oraz żywicy zmodyfikowanej w następujący sposób. Prepolimery uretanowe, uzyskane z monofunkcyjnych oligomerów oksypropylenowych (ciężar cząsteczkowy 480 lub 950) i z TDI, reagując z II-rzędowymi grupami hydroksylowymi zawartymi w łańcuchu głów-



nym cząsteczek żywicy epoksydowej tworzyły tzw. epoksydy szczepione poliuretanem (PUR-graft EP). Ich duża lepkość wymagała użycia aktywnego rozcieńczalnika — eteru butylowoglicydylowego. Do takiej mieszaniny składników epoksydowych dodawano uretanoakrylany oraz aminę (DETA) i inicjator AIBN.

Badania kinetyki reakcji w tym układzie metodą DSC wykazały [13], że stopień przereagowania grup epoksydowych zmniejszał się wraz ze wzrostem udziału składnika uretanoakrylowego, jednak efekt ten był większy niż wynikałoby to z rozcieńczenia układu.

Podobne wnioski w odniesieniu do analogicznych układów epoksyd/uretano-akrylan przedstawiono w pracy [19], gdzie porównywano pola powierzchni pod izotermami DSC układów o różnych stosunkach masowych EP/ATU z odpowiednimi polami obliczonymi na podstawie izoterm polimeryzacji czystych składników. Przedstawione w tabeli 2 różnice między powierzchnią pól pod krzywymi obliczonymi i doświadczalnymi wskazują, że przebieg reakcji w mieszaninach EP/ATU zależy od ich składu. Powiązано to z szybką polimeryzacją rodnikową [13] lub fotopolimeryzacją [19] ATU, w wyniku czego znacznie zwiększa się lepkość układu, a tym samym utrudniona zostaje swobodna dy-

fuzja składnika epoksydowego. Zmniejszenie obserwowanego efektu inhibicji wraz ze wzrostem zawartości uretano-akrylanów jest pozorne i wynika z mniejszego udziału epoksydów w całkowitym cieple reakcji liczonym jako pole pod izotermą DSC.

Analogiczną zależność zaobserwowano na podstawie wyników ekstrakcji składników rozpuszczalnych w acetonie i dalszej analizy IR ekstraktu [19]. Stopień przereagowania poszczególnych substratów w układzie określono na podstawie stosunku ciężaru folii po ekstrakcji do ciężaru folii przed ekstrakcją (tabela 2). Gdy stosunek masowy EP/ATU wynosi 80/20, to tylko niewielka ilość uretano-akrylanu przereagowuje całkowicie, a znaczna część epoksydów pozostaje w postaci monomerów lub ekstrahowalnych oligomerów. Z kolei w przypadku stosunku EP/ATU = 20/80 zawartość epoksydów jest mała, a więc i ubytek masy w wyniku ekstrakcji jest odpowiednio mniejszy. Badania IR potwierdziły obecność w ekstrakcie zwłaszcza epoksydów i śladowych tylko ilości uretano-akrylanów w każdym z układów EP/ATU [19].

Wpływ składu mieszaniny EP/ATU na gęstość usieciowania próbek, którą można charakteryzować wartością temperatury zeszklenia, badano metodą termicznej analizy mechanicznej (TMA, w zakresie temperatury od -10 do +100°C) [19]. Stwierdzono (tabela 2), że mniejsza gęstość usieciowania w porównaniu z EP, przejawiająca się obniżeniem temperatury zeszklenia, jest spowodowana niecałkowitym przereagowaniem żywicy epoksydowej i zwiększającym się w mieszaninie udziałem uretano-akrylanów tworzących strukturę mniej usieciowaną. Ten drugi czynnik jest istotny zwłaszcza w układach o zawartości ATU przekraczającej 50% mas.

Na obrazach mikroskopowych [13, 14] widoczny jest wyraźny rozdział faz obu składników. Gdy stosunek masowy EP/ATU był większy od 50/50, to EP stanowiła fazę ciągłą, a uretano-akrylany fazę rozproszoną. Odwrotnie oczywiście wygląda podział faz, gdy przeważa ATU. W przypadku równomasyowego udziału obu

Tabela 2. Wpływ składu mieszaniny EP/ATU na przebieg reakcji [19]

Table 2. Effect of a composition of EP/ATU blend on the reaction course [19]

Stosunek EP/ATU % mas.	Różnica powierzchni pól, %	Stopień przereagowania, %	T_g , °C
100/0	—	97	47
80/20	48,0	61	19
60/40	44,7	70	24
50/50	38,8	78	28
40/60	26,6	85	26
20/80	4,4	89	22
0/100	—	96	20

składników zaobserwowano dwie współlistniejące fazy ciągle. Dodatek modyfikowanej żywicy epoksydowej z bocznymi łańcuchami polioksypropylenowymi znacznie poprawia kompatybilność epoksydów i uretano-akrylanów. Efekt ten jest jednak ograniczony ze względu na pewien stopień tworzenia przez boczne łańcuchy modyfikowanej żywicy odrębnej fazy, która jest widoczna zwłaszcza w odniesieniu do dłuższych łańcuchów polioksypropylenowych w EP bez dodatku ATU [15].

Rozdział faz w każdym stosunku masowym potwierdziły termogramy DSC zawierające rozdzielone piki odpowiadające wartościom temperatury zeszklenia EP i ATU. Zauważono również, że w przypadku nieobecności EP oligomery uretanowe mieszają się z komonomerem — matakrylanem metylu, dając jedną temperaturę zeszklenia. Wzrost zawartości ATU i zwiększenie jego penetracji w głąb matrycy epoksydowej [14] powoduje obniżenie temperatury zeszklenia tej matrycy odpowiednio od 113°C w przypadku czystej EP do 72°C w układzie EP/ATU = 50/50.

Temperatura zeszklenia składnika uretanowo-akrylowego utrzymuje się niemal na stałym poziomie ok. -17°C, jest jednak znacznie niższa niż T_g czystego ATU, która wynosi 48°C.

Dodatek żywicy epoksydowej modyfikowanej dłuższymi bocznymi łańcuchami polioksypropylenowymi o ciężarze cząsteczkowym zarówno 480, jak i 950, powoduje zbliżenie temperatury zeszklenia ATU i EP, podczas gdy dodatek 20% mas. żywicy modyfikowanej krótszymi łańcuchami polioksypropylenowymi prowadzi do uzyskania jednej temperatury zeszklenia ($T_g = 64^\circ\text{C}$ w przypadku EP/ATU = 50/50), a więc całkowitej kompatybilności składników.

Istotny wpływ na mieszalność obu składników ma również ciężar cząsteczkowy uretano-akrylanów, na który wpływa zwłaszcza długość łańcuchów oligomero- li użytych do syntezy prepolimerów uretanowych. W pracach [16, 17] badano układy, w których ATU uzyskano z polioksypropylenodiolu o ciężarze cząsteczkowym $(1, 2, 3, 4 \text{ lub } 8) \cdot 10^3 \text{ g/mol}$, TDI oraz akrylanu 2-hydroksyetylu (oznaczane dalej jako ATU-1, ATU-2, ..., ATU-8) i dodawano do dianowej żywicy epoksydowej w stosunku EP/ATU = 90/10, a następnie utwardzano diaminodicykloheksylometanem. Obserwacje mikroskopowe SEM wykazały, że modyfikatory ATU-1 i ATU-2 tworzą z żywicą epoksydową homogeniczne układy, podczas gdy modyfikatory ATU ≥ 3 dają wyraźne dyspersje; można to zauważyć nawet makroskopowo na podstawie zmętnienia próbek [15]. W przypadku użycia poli- dyspersyjnych mieszanin uretano-akrylanów, np. ATU-1/ATU-4, ATU-2/ATU-4 stwierdzono [17], że im większa różnica ciężarów cząsteczkowych mieszanych ze sobą ATU, tym cząstki uretano-akrylanów rozproszone w matrycy epoksydowej mają bardziej zbliżone wymiary do tych, jakie tworzyłyby sam ATU o większym ciężarze cząsteczkowym. Spowodowane to było wydzieleniem ATU nie tylko z fazy epoksydowej, lecz również

rozdziałem uretano-akrylanów między sobą ze względu na znaczne różnice ciężarów cząsteczkowych. Na przykład, w mieszaninie ATU-1/ATU-8 składnik ATU-1 jest częściowo rozpuszczony w matrycy epoksydowej a częściowo pozostaje w fazie rozproszonej tworzonej głównie przez ATU-8. Stosując dwu- lub wieloskładnikowe mieszaniny uretano-akrylanów o odmiennych ciężarach cząsteczkowych można w istotny sposób wpływać na właściwości modyfikowanych epoksydów [17].

Stopień rozdziału faz uretanowo-akrylanowej i epoksydowej odzwierciedla się we właściwościach mechanicznych materiałów. Zbadano relaksację naprężeń epoksydów modyfikowanych opisanymi wyżej ATU o różnych ciężarach cząsteczkowych, poddanych odkształceniu względnemu 0,1%. Stwierdzono [16, 17], że najlepiej mieszające się z epoksydami uretano-akrylany o najmniejszych ciężarach cząsteczkowych (ATU-1 i ATU-2) powodują największe rozpraszanie naprężeń. Dodatek ATU o dłuższych łańcuchach oddzielających się od żywicy epoksydowej powoduje, że matryca EP staje się sztywniejsza, a relaksacja naprężeń jest ograniczona. Szybsze zanikanie naprężeń w EP modyfikowanych ATU-8, zbliżone do relaksacji naprężeń w niemodyfikowanej żywicy, sugeruje, że większość ATU pozostaje niemieszana z fazą epoksydową.

Modyfikacja epoksydów uretano-akrylanami znacznie poprawia ich udarność i wydłużenie przy zerwaniu, czemu towarzyszy jednak istotne zmniejszenie naprężenia zrywającego i modułu sprężystości (tabela 3, [14]).

T a b e l a 3. Zależność właściwości mechanicznych kompozycji EP/ATU-1000 od ich składu [14]

T a b l e 3. Dependence of EP/ATU-1000 mechanical properties on its composition, according to [14]

Stosunek EP/ATU % mas.	Udarność kJ/m ²	Moduł sprężystości, MPa	Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %
100/0	18,1	1826	69,0	4,2
90/10	22,0	1686	63,0	7,6
80/20	33,2	935	41,6	9,4
70/30	39,5	797	34,5	24,0
50/50	73,5	567	29,2	40,0
20/80	85,0	111	18,2	75,0
0/100	—	16	9,7	163,0

W układzie, w którym żywica epoksydowa stanowi 20% mas. zaobserwowano dwukrotne zwiększenie naprężenia zrywającego w porównaniu z naprężeniem zrywającym czystego ATU. Jeszcze lepsze właściwości mechaniczne, dzięki lepszej kompatybilności składników, można uzyskać stosując mieszaninę żywicy czystej i modyfikowanej bocznymi łańcuchami [15]; efekt taki obserwuje się po przekroczeniu 10-proc. masowego udziału modyfikowanej żywicy w całości składnika epoksydowego.

Odmienne podejście do wprowadzania oraz sieciowania grupowań uretanowych i akrylowych przedsta-

wiono w pracy [18], w której badane powłoki epoksydowo-akrylowe otrzymane w reakcji żywicy epoksydowej z kwasem akrylowym utwardzono promieniowaniem UV. Powłoki te charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz przyczepnością do podłoża, lecz jednocześnie niezbyt dobrą odpornością na działanie czynników atmosferycznych. Ich główną wadą była jednak duża lepkość prepolimerów epoksydowo-akrylowych, spowodowana tworzeniem wiązań wodorowych między II-rzędowymi grupami OH powstającymi w reakcji pierścienia epoksydowego i kwasu akrylowego. Stosowanie reaktywnych rozcieńczalników wywoływało z kolei pogorszenie właściwości mechanicznych. Zmniejszenie lepkości spowodował natomiast dodatek diizocyjanianodifenylometanu w ilości 50% molowych w przeliczeniu na grupy OH po zakończeniu reakcji żywicy z kwasem akrylowym, następowało to dzięki utworzeniu kosztem grup OH i NCO ugrupowania uretanowego. Usieciowane powłoki epoksydo/uretano-akrylowe wykazywały zwiększoną gęstość usieciowania, a wprowadzenie grup uretanowych polepszyło ich elastyczność i odporność na działanie czynników atmosferycznych.

ŻYWICE EPOKSYDOWE JAKO MODYFIKATORY SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH

Prowadzono także badania nad użyciem żywic epoksydowych jako środka modyfikującego sztywne pianki poliuretanowe [20, 21], które otrzymywano jednoetapowo w wyniku szybkiej homogenizacji wszystkich składników i sieciowania w podwyższonej temperaturze. W widmach FT-IR następował zanik pasm odpowiadających absorpcji pierścieni epoksydowych i grup izocyjanianowych [21]. Zaproponowano raczej następcze a nie równoległe tworzenie obu sieci polimerowych. W pierwszej kolejności grupy izocyjanianowe reagują z polioliolami i środkiem spieniającym, natomiast dużo powolniejsze sieciowanie epoksydów katalizowane III-rzędowymi aminami stanowi prawdopodobnie drugi etap. Utrudniona dyfuzja składników w końcowej fazie procesu może spowodować niecałkowite przereagowanie grup epoksydowych. Istnieje także możliwość dodatkowej trimeryzacji grup izocyjanianowych w obecności amin III-rzędowych i tworzenia pierścieni izocyjanurowych. Modyfikowane pianki wykazują lepszą zdolność rozpraszania energii i tłumienia drgań, co potwierdza znaczne poszerzenie i przesunięcie w stronę niższej temperatury piku tangensa kąta stratności wraz ze wzrostem zawartości EP [20, 21]. Obserwacje mikroskopowe oraz analizy DMTA potwierdziły brak rozdziału faz. Dobra kompatybilność składników prawdopodobnie wynika ze znacznego stopnia chemicznego związania obu sieci następującego na drodze reakcji grup NCO pianki z grupami hydroksylowymi żywicy oraz jej grup epoksydowych z grupami hydroksylowymi polioli.

Wprowadzenie EP do pianek polepsza właściwości wytrzymałościowe produktów, np. wytrzymałości i modułu sprężystości przy ściskaniu [20].

Warto dodać, że w omówionej dziedzinie dotyczącej wzajemnej modyfikacji żywic epoksydowych i poliuretanów podjęliśmy własne badania nad nowymi tego rodzaju materiałami polimerowymi [22–26].

LITERATURA

1. Pokropski T., Balas A.: *Polimery* 2003, 48, nr 6,
2. Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2002, 47, 242.
3. Harani H., Fellahi S., Bakar M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 2603.
4. Raymond M. P., Bui V. T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 1649.
5. Fox T. G.: *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, 1, 123.
6. Manson J. A., Sperling L. H.: „*Polymer Blends and Composites*”, Plenum Press, Nowy Jork 1977.
7. Li Y., Mao S.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1996, 34, 2371.
8. Li Y., Mao S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 61, 2059.
9. Wang H., Chen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 57, 671.
10. Wang H., Chen J.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, 35, 1468.
11. Karger-Kocsis J., Gremmels J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1139.
12. Ma C., Li M., Wu Y., Su Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 523.
13. Hua F. J., Hu C. P.: *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 103.
14. Hua F. J., Hu C. P.: *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 27.
15. Hua F. J., Hu C. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1999, 37, 3568.
16. Zieliński J. M., Vratsanos M. S., Laurer J. H., Spontak R. J.: *Polymer* 1996, 37, 75.
17. Spontak R. J., Roberge R. L., Vratsanos M. S., Starner W. E.: *Polymer* 2000, 41, 6341.
18. Oprea S., Vlad S., Stanciu A., Macoveanu M.: *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 373.
19. Vabrik R., Czajlik I., Tury G., Rusznak I., Ille A., Vig A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 111.
20. Lee Y., Ku W., Tsou J., Wie K., Sung P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1991, 29, 1083.
21. Zhang Y., Hourston D. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 271.
22. *Pat. pol.* 112 324 (1980).
23. *Pat. pol.* 141 288 (1988).
24. *Zgłosz. pat. pol.* P 36 0004 (2003).
25. Pokropski T., Balas A.: „Właściwości poliuretanów zsyntetyzowanych przy użyciu nowych przedłużaczy łańcuchów”, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Konferencje, Wrocław 2001*, str. 454–457.
26. Pokropski T., Balas A.: XV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Świeradów Zdrój, 19–21 września 2001 r., plakat.

Otrzymano 14 II 2002 r.