

Sposób wytwarzania modyfikatora żywic epoksydowych i sposób modyfikacji żywic epoksydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikatora żywic epoksydowych oraz sposób modyfikacji żywic epoksydowych.

Żywice epoksydowe znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Są one stosowane jako tłoczywa, szpachlówki, laminaty, pianki epoksydowe, żywice lane i przesycające, lakiery.

Żywice epoksydowe charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi, ale ich mankamentem jest mała elastyczność i kruchość. Jednym ze znanych sposobów poprawy ich udarności jest wprowadzenie do żywicy elastomeru, lecz dodatek elastomeru w kompozycjach, poprawiając udarność, powoduje jednocześnie pogorszenie innych właściwości mechanicznych modyfikowanej żywicy. Efekt ten jest wynikiem słabych oddziaływań międzyfazowych występujących w układzie. Znane są próby stosowania jako środków uelastyczniających ciekłych kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych lub butadienowych z dwiema końcowymi grupami funkcyjnymi, np. -OH, -COOH, -NH₂. W utwardzonej żywicy następuje rozdział faz (mikrosegregacja): kauczuk jest rozpuszczony w postaci mikroskopijnych kuleczek w szklistej utwardzonej żywicy. Dzięki temu utwardzone kompozycje odznaczają się wyższą udarnością i odpornością na rozprzestrzenianie pęknięć.

Próby wprowadzania do żywicy epoksydowej modyfikowanego haloizytu nie są opisane w literaturze.

Haloizyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego o wzorze $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, tworzący bardzo małe, widoczne pod dużym powiększeniem kryształy o przekroju rurkowym. Dzięki specyficznej budowie krystalicznej, łatwo go zmodyfikować i wprowadzić do duroplastów w postaci aktywnego napelniacza.

Celem wynalazku było otrzymanie żywic epoksydowych, które po utwardzeniu wykazują polepszone właściwości mechaniczne, zwłaszcza zwiększoną udarność i wytrzymałość na zrywanie oraz większą odporność termiczną. Nieoczekiwanie cel został osiągnięty przez zastosowanie jako napelniacza haloizytu poddanego uprzednio specjalnej modyfikacji.

Sposób wytwarzania modyfikatora żywic epoksydowych według wynalazku polega na tym, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej obróbce termicznej lub działaniu pola ultradźwiękowego, i kalafonii balsamicznej lub jej estru, w stosunku wagowym haloizytu do kalafonii balsamicznej lub jej estru odpowiednio 2–5:1, poddaje się reakcji w temperaturze do 80°C , w rozpuszczalniku organicznym, z dodatkiem wodorotlenku metalu alkalicznego jako katalizatora reakcji i inicjatora nadtlenkowego, po czym usuwa się rozpuszczalnik.

Korzystnie jako ester kalafonii stosuje się uwodorniony ester kalafonii i pentaerytrytu.

Korzystnie haloizyt przed reakcją z kalafonią balsamiczną lub estrem kalafonii poddaje się dwustopniowemu prażeniu w temperaturze do 450°C .

Korzystnie haloizyt przed reakcją z kalafonią balsamiczną lub estrem kalafonii poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2-3 godziny.

Korzystnie jako inicjator nadtlenkowy stosuje się nadtlenek benzoilu.

Jako rozpuszczalnik organiczny korzystnie stosuje się aceton.

Korzystnie jako katalizator stosuje się wodorotlenek sodu.

Haloizyt modyfikowany kalafonią balsamiczną lub estrem kalafonii otrzymuje się po odparowaniu rozpuszczalnika i roztarciu suchego produktu na mialki, sypki proszek.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania modyfikowanych żywic epoksydowych.

Sposób modyfikacji żywic epoksydowych według wynalazku polega na ogrzewaniu w temperaturze do 70°C , mieszaniny żywicy epoksydowej i modyfikatora żywicy, użytego w ilości od 1 do 6 % wagowych w stosunku do układu żywica/utwardzacz, otrzymanego przez ogrzewanie w temperaturze do 80°C , mieszaniny haloizytu i kalafonii balsamicznej lub jej estru, w stosunku wagowym haloizytu do

kalafonii balsamicznej lub jej estru odpowiednio 2-5:1, w rozpuszczalniku organicznym, z dodatkiem wodorotlenku metalu alkalicznego jako katalizatora reakcji oraz nadtlentkowego inicjatora reakcji i następnie usunięcie rozpuszczalnika.

Otrzymane sposobem według wynalazku modyfikowane żywice epoksydowe utwardza się znanymi sposobami przez dodanie utwardzacza, którym są utwardzacze aminowe na przykład: trietylenotetraamina (TECZA) lub bezwodniki kwasowe: bezwodnik ftalowy.

Modyfikacja haloizytu przez wygrzewanie z kalafonią balsamiczną lub estrem kalafonii w środowisku alkalicznym, w obecności inicjatora prowadzi do powstawania soli. Wprowadzenie do żywicy modyfikatora w postaci haloizytu związanego z kalafonią zawierającą grupy o charakterze kwasowym i następnie dodanie utwardzacza aminowego powoduje utwardzanie się żywicy z wbudowanym zmodyfikowanym haloizytem.

Strukturę kompozycji zbadano stosując metody: spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Na widmach FTIR otrzymanych według wynalazku modyfikowanych żywic epoksydowych zarejestrowano pasma w zakresie od $1709 - 1713 \text{ cm}^{-1}$ w zależności od rodzaju zastosowanego modyfikatora, charakterystyczne dla grupy karbonylowej obecnej w kalafonii balsamicznej. Zmiana długości fali pasm charakterystycznych dla ugrupowania epoksydowego z 910 do 915 cm^{-1} i 1255 do 1247 cm^{-1} wskazują na zachodzącą modyfikację. Mikrografie kompozycji żywica epoksydowa /utwardzacz/modyfikator obrazują bardzo dobre oddziaływanie między fazami obecnymi w układzie. Struktura jest jednorodna, a pod bardzo dużym powiększeniem widoczne są kryształy o rurkowym przekroju osadzone w matrycy epoksydowej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodanie do żywicy epoksydowej specjalnie zmodyfikowanego przy pomocy kalafonii lub jej estrów haloizytu i następnie jej utwardzenie daje w wyniku produkt o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych i termicznych, potwierdzonych badaniami na różnicowym kalorymetrze skaningowym i termowadze.

Na przykład dodatek 3% wagowych modyfikatora w stosunku do układu żywica epoksydowa/utwardzacz powoduje 2-krotny wzrost udarności Charpy i 2-krotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, przy 20% wzroście modułu sprężystości przy zginaniu. Odporność termiczna na degradację wzrosła z 339°C dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej do 414°C dla układu żywica epoksydowa/utwardzacz/modyfikator.

Temperatura zeszklenia żywicy epoksydowej wzrosła ze 103°C dla układu niemodyfikowanego do 115°C dla układu z modyfikatorem.

Zaobserwowano, że podwyższenie temperatury utwardzania pogarsza właściwości mechaniczne utwardzonej kompozycji.

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I.

Haloizyt poddano wstępnej obróbce przez prażenie w 250 ° C przez 1 godzinę i w 450 ° C przez 1 godzinę w celu doprowadzenia do powstania defektów w sieci krystalicznej, co daje możliwość dalszej modyfikacji związkami pochodzenia organicznego. Następnie schłodzono. Tak przygotowany haloizyt mieszano w ilości 26 cz.wag. z 13 cz.wag. kalafonii balsamicznej w środowisku acetonu (70ml) zawierającym katalizator reakcji 0,4 cz. wag. NaOH i 0,1 cz.wag. nadtlenku benzoilu (BPO), w szklanym reaktorze z chłodnicą zwrotną. Reakcję prowadzono w temperaturze 70 ° C przez 2 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalnik w suszarce w temperaturze od 55 do 60 ° C w czasie 1 godziny. Otrzymany modyfikowany haloizyt roztarto w ceramicznym moździerzu w celu otrzymania sypkiego proszku. Otrzymano w ten sposób modyfikator I.

Zbadano strukturę haloizytu metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i stwierdzono, że nastąpiła zmiana długości fali charakterystycznej dla wiązania karbonylowego w kalafonii z 1694 na 1680 cm^{-1} oraz przesunięcia szeregu pasm charakterystycznych dla grup występujących w haloizycie m.in.: z 468 na 470 cm^{-1} dla Si-O i z 1033 na 1038 cm^{-1} dla Si-O-Si., z 537 cm^{-1} na 558 cm^{-1} dla Al.-O-

Przykład II.

40 cz.wag haloizytu, prażonego wstępnie jak w przykładzie I, poddano reakcji z 12,9 cz.wag. uwodornionego estru kalafonii i pentaerytrytu, w 100 ml acetonu w warunkach jak w przykładzie I. Otrzymano modyfikator II, którego strukturę zbadano na spektrofotometrze w podczerwieni (FTIR). Analiza widm FTIR pod kątem zmian jakie zaszły w strukturze haloizytu potwierdziła, że przyjęty sposób modyfikacji jest korzystny.

Przykład III.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 250 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 50 cz.wag zmieszano z 20,5 cz.wag. kalafonii balsamicznej w 100 ml acetonu z dodatkiem 0,4 cz. wag. NaOH o 0,1 cz.wag. nadtlenku benzoilu (BPO) i poddano reakcji przez 1 godzinę w temperaturze 70 ° C. Otrzymano modyfikator III.

Przykład IV.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 15 cz.wag. zmieszano z 3 cz.wag. kalafonii balsamicznej w 30 ml acetonu poddawano reakcji przez 3 godziny w temperaturze 75°C. Otrzymano modyfikator IV.

Przykłady V-XXIII. Otrzymywanie zmodyfikowanych utwardzonych kompozycji żywic epoksydowych.

Do kompozycji stosowano żywice Epidian 5 i Epidian 6. Żywice epoksydowe mieszano z modyfikatorem w temperaturze 70°C przez około 1 godzinę. Po schłodzeniu układu do temperatury 30 ° C dodawano utwardzacz i intensywnie mieszano przez 3-5 minut. Po wylaniu do form na kształtki do badań mechanicznych utwardzano w temperaturze 25°C przez 14 godzin, a następnie w suszarce w temperaturze 90°C przez 2 godziny.

W tabeli zestawiono receptury kompozycji żywic epoksydowych z modyfikatorami I-V oraz ich właściwości mechaniczne po utwardzaniu.

Tabela 1. Receptury kompozycji epoksydowych i ich właściwości.

Nr przykładu	Kompozycja: Modyfikator Żywica Utwardzacz [cz.wag]	Udarność Charpy [kJ/m ²]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]
Porównawczy	Epidian 5 – 100 TECZA – 12	2,0	35	2370
V	Modyfikator I – 3,36 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	3,9	38	2400
VI	Modyfikator I – 4,48 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	5,3	38,2	2780
VII	Modyfikator I – 6,72 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	4,5	36,1	2380
VIII	Modyfikator I – 3,36 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	3,5	37	2389
IX	Modyfikator I – 4,48 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	5,1	37,8	2640
X	Modyfikator I – 6,72 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	3,3	35,5	2375
XI	Modyfikator II – 1,12 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	20	45	2480
XII	Modyfikator II – 6,72 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	10	39	2465

XIII	Modyfikator II – 3,36 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	9	42	2442
XIV	Modyfikator II – 4,48 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	7,3	44	2401
XV	Modyfikator II – 6,72 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	6,5	38	2380
XVI	Modyfikator III – 3,36 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	7,1	72,5	2490
XVII	Modyfikator III – 6,72 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	9,8	82	2772
XVIII	Modyfikator III – 3,36 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	7,2	71	2480
XIX	Modyfikator III – 6,72 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	9,7	83	2775
XX XI	Modyfikator IV – 1,12 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	8,7	53,7	2475
XXI	Modyfikator IV – 3,36 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	12	47,7	2618
XII	Modyfikator IV – 6,72 Epidian 5 – 100 TECZA – 12	27	64	2715
XIII	Modyfikator IV – 6,72 Epidian 6 – 100 Bezwodnik ftal. – 12	18	53	2465

PELNOMOCNIK INSTYTUTU
Chemii Przemysłowej
RZECZNIK PATENTOWY
Aniela Królkowska
mgr Aniela Królkowska