

Sposób utwardzania żywicy epoksydowej z wykorzystaniem bis(heptafenyloglinosilsekwioksanu), jako środka utwardzającego.

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja żywicy epoksydowej z wykorzystaniem bis(heptafenyloglinosilsekwioksanu), jako środka utwardzającego, mająca zastosowanie w przemyśle budowlanym, do produkcji części maszyn i odlewów.

Powszechnie stosowany sposób utwardzania i modyfikowania żywic epoksydowych według polskiego patentu PL-53276, określa asortyment związków chemicznych do utwardzania żywic epoksydowych. Są to przede wszystkim bezwodniki kwasów organicznych utwardzające żywice epoksydowe przeważnie w temperaturach wyższych od 100°C. Kolejny rodzaj utwardzaczy stanowią aminy pierwso-, drugo- i trzeciorzędowe, aromatyczne, alicykliczne i alifatyczne. Aminy alicykliczne i aromatyczne utwardzają żywicę epoksydową w temperaturze powyżej 100°C. Wieloaminy alifatyczne, utwardzają żywice epoksydowe w temperaturze pokojowej.

Wielościenne oligomeryczne silsekwioksany (POSS) w ostatnich latach znalazły zastosowanie, jako nanonapełniacze kompozycji epoksydowych. Związki te mogą posiadać w swojej budowie różne atomy i grupy funkcyjne nadające im określone właściwości. Bis(heptafenyloglinosilsekwioksan) zalicza się do grupy związków POSS metalofunkcjonalizowanych (MetalPOSS). Firma Hybrid Plastics w ofercie handlowej zamieszczonej na stronie <http://www.hybridplastics.com> oferuje wielościenne oligometryczny metalosilsekwioksan z atomem glinu i grupami izobutyłowymi tzw. Aluminum POMS. Związek ten działa, jako katalizator procesu sieciowania żywicy epoksydowej, obniża temperaturę sieciowania oraz zwiększa gęstość usieciowania materiału. W artykule opublikowanym w Polymer Degradation and Stability 2006, 91, 2275-2281, A. Fina i inni opisują związek (MetalPOSS) zawierający w swojej budowie atom glinu i grupy izobutyłowe oraz jego wpływ na właściwości polipropylenu. Qian i inni w artykule publikowanym online w Wiley Online Library, Fire Mater. (2011) DOI: 10.1002/fam.1126 prezentują wielościenne oligometryczne metalosilsekwioksany, jako środki obniżające palność polimerów. Natomiast Matthew D. Jones i inni w artykule opublikowanym w Dalton Trans., 2008,28, 3655-3657 opisują kompleks silsekwioksanu z atomem glinu i jego aktywność katalityczną w procesie polimeryzacji laktydu.

Sposób syntezy glinosilsekwioksanów polega na reakcji kondensacji niecałkowicie skondensowanych hepta(organo)trisilanoli ze związkami glinoorganicznymi. Pierwszy związek tego typu został otrzymany przez Franka J. Feher'a oraz jego współpracowników w 1989 roku (J. Am. Chem. Soc. 1989, 11, 7288-7289). Przeprowadzono wówczas reakcję heptacykloheksylotrisilanolu z trimetyloglinem ($Al(Me)_3$) w celu uzyskania bis(heptacykloheksyloglinosilsekwioksanu). Zastosowany w niniejszym wynalazku

bis(heptafenyloglinosilseskwioksan) został zsyntezowany analogiczną metodą, w której zastąpiono $\text{Al}(\text{Me})_3$, charakteryzujący się właściwościami piroforycznymi, znacznie łagodniejszym tri izobutylo glinem ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$). W literaturze naukowej brak jakichkolwiek informacji zarówno na temat syntezy, jak i zastosowania glinosilseskwioksanu z podstawnikami fenylowymi.

Istotą wynalazku jest sposób utwardzania żywicy epoksydowej z wykorzystaniem bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu), jako środka utwardzającego polegający na tym, że do żywicy epoksydowej dodaje się bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu), w ilości co najmniej 5 % wagowych i miesza w temperaturze pokojowej do uzyskania homogenicznego kompozytu.

Korzystnym jest, gdy bis(heptafenyloglinosilseskwioksan) rozpuszcza się w acetonie i dysperguje homogenizatorem ultradźwiękowym do uzyskania homogenicznej mieszaniny.

Także korzystnym jest, gdy kompozyt poddaje się dotwardzeniu w temperaturze powyżej 75 °C.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno- użytkowe:

- długi czas życia umożliwiający swobodne wykonywanie odlewów z kompozycji epoksydowej,
- możliwość regulowania czasu życia kompozycji poprzez zwiększenie dodatku bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu),
- możliwość przyspieszenia utwardzania kompozycji poprzez ogrzewanie.

Kompozycja uzyskana w procesie mieszania w temperaturze pokojowej utwardza się znacznie dłużej niż w temperaturze podwyższonej. W temperaturze podwyższonej przy stałej szybkości grzania 10 °C/minutę czas sieciowania kompozycji zawierającej 10% bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) wynosi 5,5 minuty. Natomiast czas sieciowania kompozycji zawierającej 5% wag. bis(heptafenyloaluminosilseskwioksanu) w tych samych warunkach wynosi 17,6 minuty.

Wynalazek został uwidoczniiony na rysunkach, gdzie fig.1 przedstawia termogram DSC uzyskany w pierwszym cyku ogrzewania ilustrujący wpływ dodatku 10 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na proces sieciowania żywicy epoksydowej, fig.2 przedstawia termogram DSC uzyskany w drugim cyku ogrzewania ilustrujący wpływ dodatku 10 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na proces sieciowania żywicy epoksydowej, fig.3 przedstawia termogram DSC uzyskany w pierwszym cyku ogrzewania ilustrujący wpływ dodatku 5 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na proces sieciowania żywicy epoksydowej, fig.4 przedstawia termogram DSC uzyskany w drugim cyku ogrzewania ilustrujący wpływ dodatku, fig. 5 przedstawia termogram sieciowania kompozycji epoksydowej z 10 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) w temperaturze pokojowej 5 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na proces sieciowania żywicy epoksydowej.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

2,5 g bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) miesza się mieszadłem mechanicznym w temperaturze pokojowej z 47,5g ciekłej żywicy epoksydowej Epidian 6, aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny i monitoruje proces utwardzania. Z otrzymanej w ten sposób kompozycji epoksydowej wykonuje się odlewy, które należy później dotwardzić w temperaturze 196 °C.

Przykład II

5 g bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) rozpuszcza się w 5g acetonu i dysperguje z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego, aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie miesza się mieszadłem mechanicznym w temperaturze pokojowej z 45g ciekłej żywicy epoksydowej Epidian 6 z otrzymaną wcześniej mieszaniną bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu). Kompozycję pozostawia się, aż do odparowania acetonu i monitoruje proces utwardzania. Z otrzymanej w ten sposób kompozycji epoksydowej można wykonać odlewy, które należy później dotwardzić w temperaturze 75 °C, a fig. 6 przedstawia termogram sieciowania kompozycji epoksydowej z 5 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) w temperaturze pokojowej

Wyniki badań:

1. Różnicowa kalorymetrii skaningowa

Monitorowanie procesu sieciowania przeprowadzono przy użyciu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC- Differential scanning calorimetry). Z uzyskanej kompozycji pobiera się 5 mg kroplę i umieszcza w zamkniętym tyglu aluminiowym, a następnie w komorze aparatu DSC i ogrzewa się z prędkością 10 C°/ min do 250 °C, następnie schładza do 20 °C i ponownie ogrzewa do 250 °C

Dla kompozycji zawierającej 10 % bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na termogramach DSC procesu sieciowania zaobserwowano egzotermiczny pik z temperaturą szczytu egzotermicznego w punkcie 74,5°C. Czas utwardzania kompozycji odczytany z termogramu wynosił 5,5 minuty. Pojawienie się piku egzotermicznego na krzywej DSC (Fig.1) świadczy o przebiegającym procesie utwardzania kompozycji. Brak wyraźnego piku egzotermicznego na termogramie wykonanym w drugim cyklu ogrzewania świadczy o całkowitym utwardzeniu materiału (fig. 2).

Dla kompozycji zawierającej 5 % bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) na termogramach DSC procesu sieciowania obserwuje się egzotermiczny pik z temperaturą szczytu egzotermicznego w punkcie 196,2°C. Czas utwardzania kompozycji odczytany z termogramu wynosił 17,6 minuty. Pojawienie się piku egzotermicznego na krzywej DSC (Fig.3) świadczy o przebiegającym procesie utwardzania kompozycji. Brak wyraźnego piku

egzotermicznego na termogramie wykonanym w drugim cyklu ogrzewania świadczy o całkowitym utwardzeniu materiału (fig. 4).

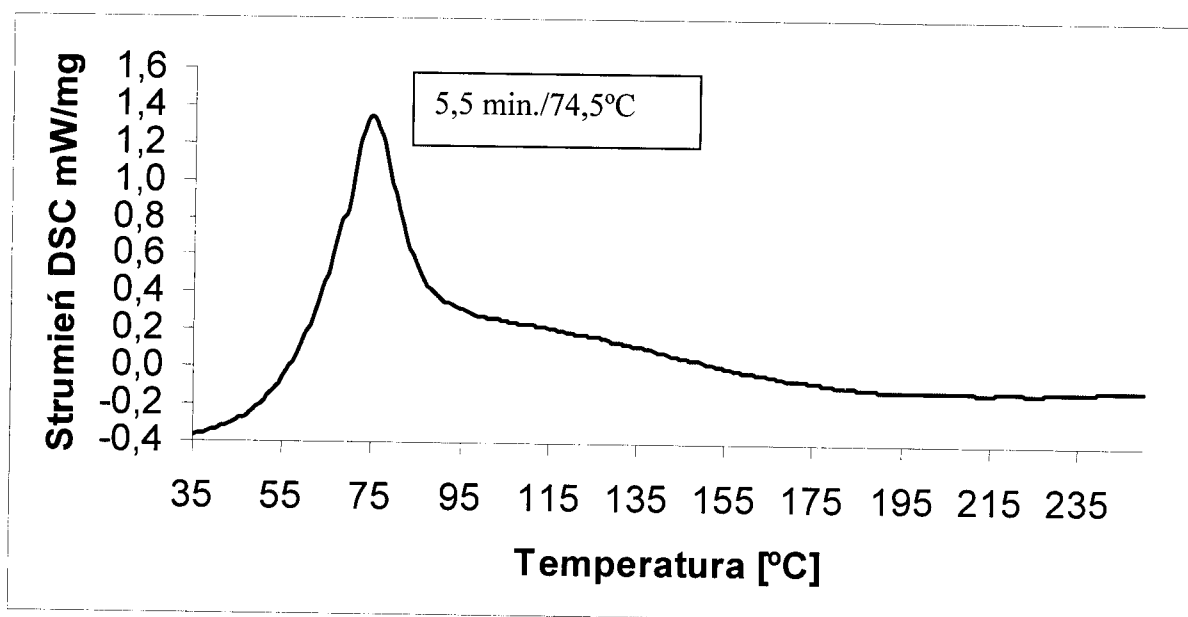


Fig.1.

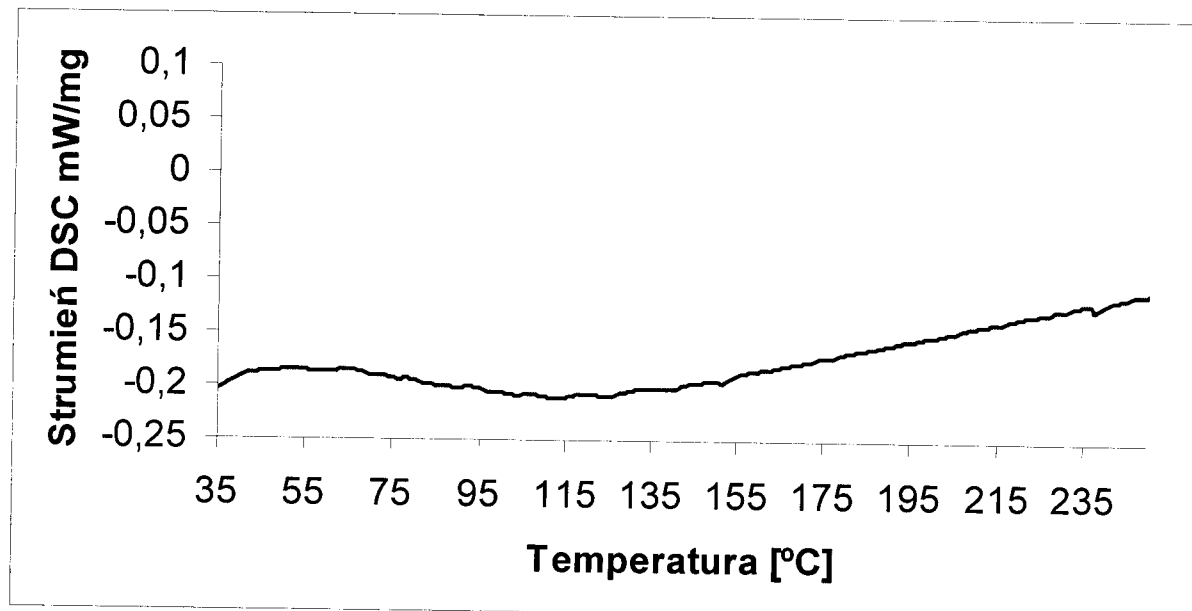


fig.2

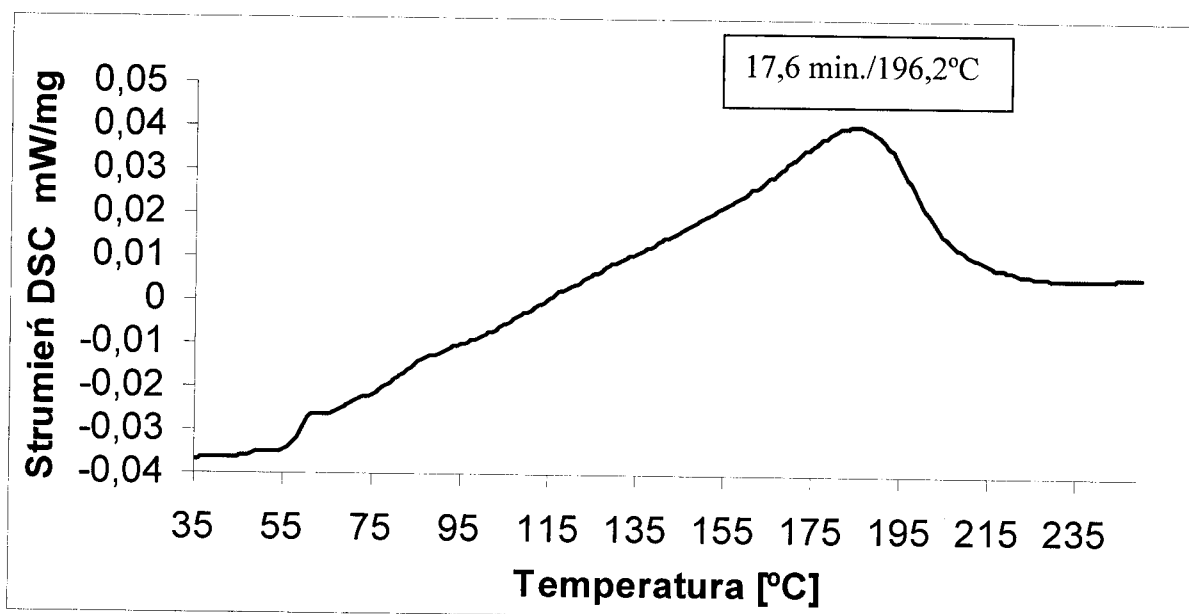


fig.3

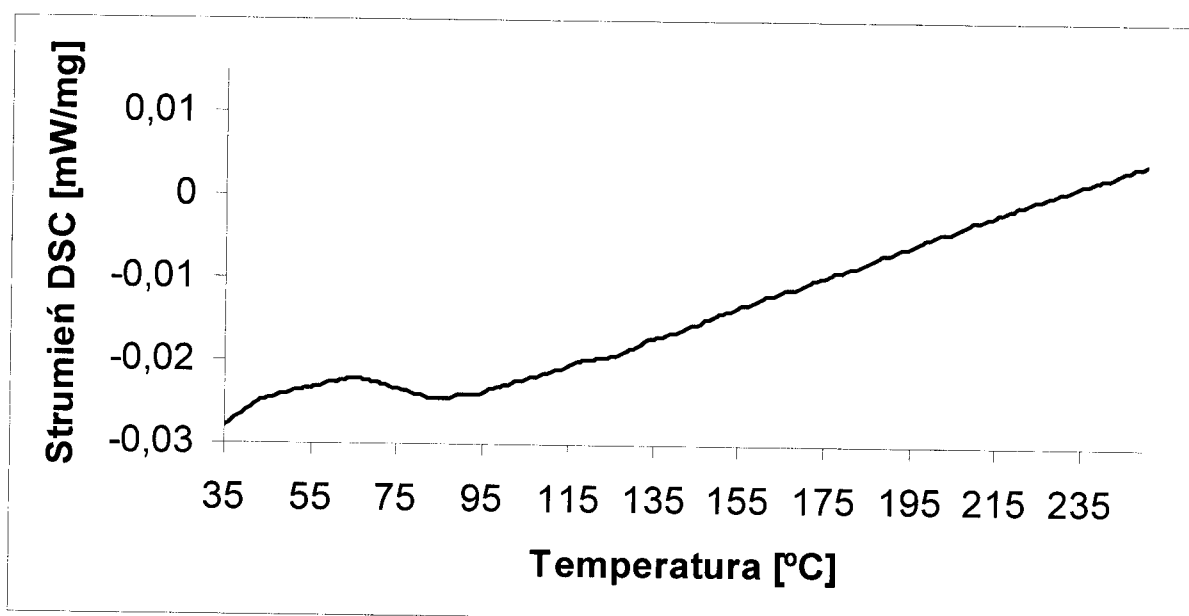


fig.4

2. Szczyt temperaturowy procesu sieciowania wyznaczony według normy PN-88/C-89085/21.

Szczyt temperaturowy procesu sieciowania (utwardzania) kompozycji epoksydowej wyznaczono według normy PN-88/C-89085/21. Metoda ta polega na wyznaczeniu krzywej wzrostu temperatury badanej kompozycji w funkcji czasu. Z wykresu funkcji wyznacza się szczyt temperatury. Kompozycje żywicy epoksydowej ze związkami POSS o masie 100g umieszczano w naczyniu o pojemności 200 ml, w którym zanurzano termoparę typu K i monitorowano proces sieciowania. Pomiar prowadzono do momentu, w którym

temperatura kompozycji po osiągnięciu maksimum wyraźnie się obniża. Żywicę utwardzano w temperaturze pokojowej 22°C i przy wilgotności względnej ok. 30 %. Z zarejestrowanych wykresów zależności temperatury od czasu wyznaczono maksymalną temperaturę procesu sieciowania badanych kompozycji (fig. 5 i 6).

Dla kompozycji zawierającej 10 % bis(heptafenyloglinosilsekwioksanu) szczyt temperaturowy wyznaczony w temperaturze otoczenia wynosił 63,3 °C. Temperatura ta jest niższa od temperatury wyznaczonej metodą DSC, co świadczy o potrzebie dotwardzania kompozycji.

Dla kompozycji zawierającej 5 % bis(heptafenyloglinosilsekwioksanu) szczyt temperaturowy wyznaczony w temperaturze otoczenia wynosił 29,7. Temperatura ta jest niższa od temperatury wyznaczonej metodą DSC, co świadczy o potrzebie dotwardzania kompozycji.

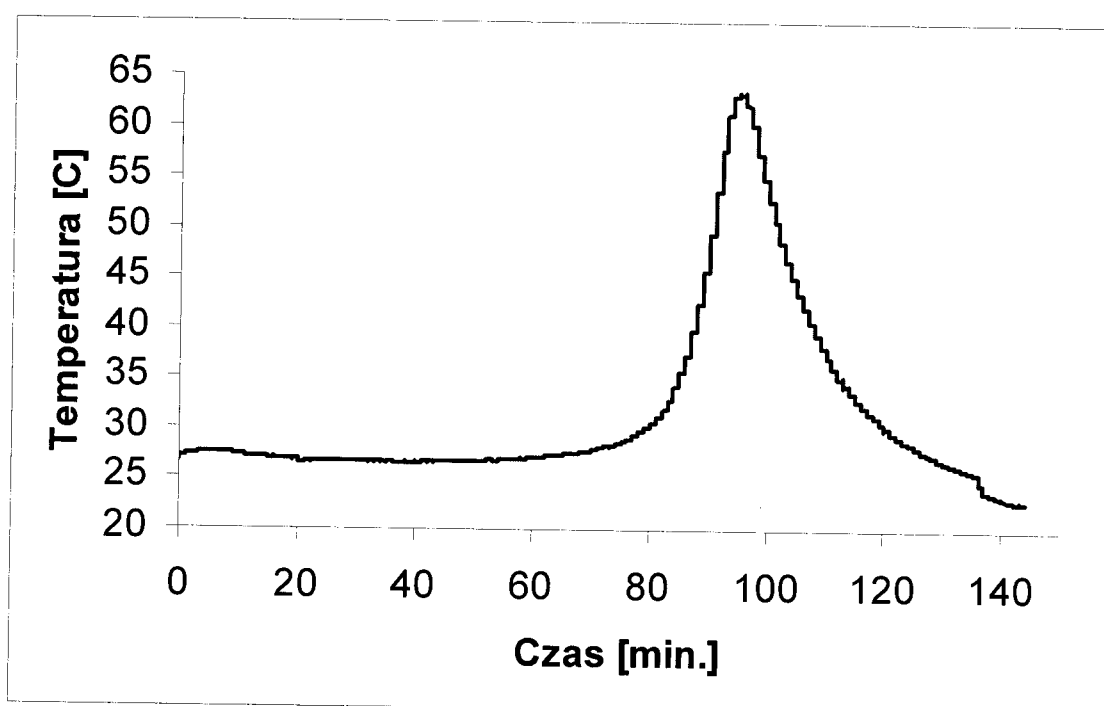


fig. 5

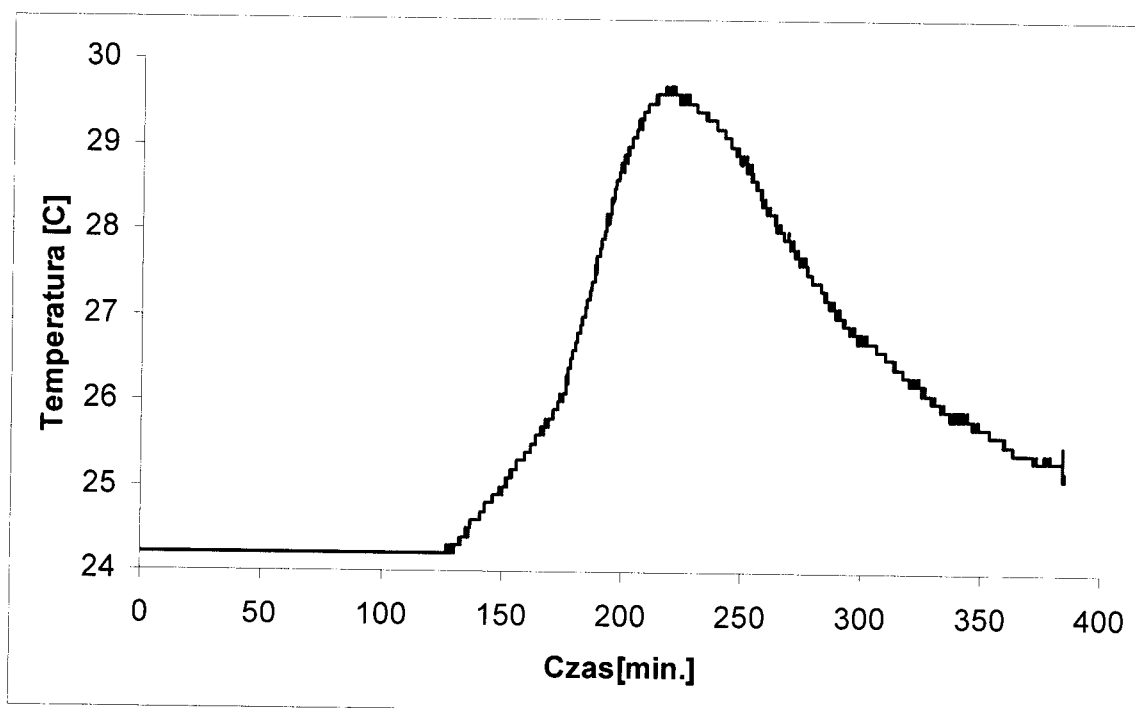


fig. 6

3. Wyznaczenie czasu życia kompozycji

Czas życia kompozycji jest to czas, po którym kompozycja żywicy z utwardzaczem nadaje się jeszcze do przerobu. Pomiar polega na ustaleniu lepkości, powyżej której kompozycje nie może być przetwarzana. Czas życia badanych kompozycji wyznaczano według normy PN-88/C-89085.20. Otrzymane kompozycje natychmiast po zmieszaniu z bis(heptafenyloglinosilseskwioksanem) umieszczano w zlewkach o pojemności 25 cm³ i monitorowano zmianę lepkości żywicy w czasie, aż do momentu gdy kompozycje nie nadawały się już do przetwarzania. Za punkt końcowy pomiaru przyjęto moment, w którym żywicy nie da się mieszać. Czas życia kompozycji z 10 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) w temperaturze pokojowej wynosił 70 minut. Czas życia w temperaturze pokojowej z 5 % wag. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) wynosił 150 minut.