

## **Sposób wytwarzania modyfikatora do żywic fenolowo-formaldehadowych oraz sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehadowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hybrydowego modyfikatora do żywic fenolowo-formaldehadowych oraz sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehadowych.

Znane jest modyfikowanie właściwości fizykomechanicznych polimerów przez niewielki dodatek do nich napełniaczy-modyfikatorów o cząstkach w rozmiarach nanometrycznych.

Haloizyt jest minerałem o przekroju warstwowo-rurkowym, którego ok. 30% struktury stanowią sztywne, proste nanorurki o wysokim stosunku L/D. Haloizyt w postaci natywnego napełniacza wprowadzony do termoplastów i duroplastów poprawia ich właściwości mechaniczne, lecz zmiana ta nie jest znacząca. Wynika to ze złej dyspersyjności tego minerału w matrycy polimerowej, spowodowanej hydrofilowym charakterem powierzchni haloizytu. Zastosowanie odpowiedniej modyfikacji tego minerału (ultradźwiękowej i chemicznej) daje możliwość szerszego jego zastosowania jako napełniacza-modyfikatora różnych polimerów. Zastosowanie wstępnej obróbki minerału za pomocą ultradźwięków ma na celu zdefektowanie jego struktury krystalograficznej, a powstałe wskutek tego działania defekty są miejscami aktywnymi, ulegającymi modyfikacji związkami organicznymi. Otrzymane produkty są w konsekwencji, jako związki o hybrydowej budowie nieorganiczno-organicznej, znacznie lepiej dyspersyjne w organicznej osnowie oraz stabilizują strukturę materiału kompozytowego.

Żywice fenolowo-formaldehadowe są najbardziej znanymi tworzywami kondensacyjnymi o dużej różnorodności zastosowań m.in. jako tłoczywa fenolowe, spoiwa i kleje do drewna i materiałów drewnopodobnych, spoiwa do materiałów ciernych

i ściernych, żywice do form i rdzeni odlewniczych, materiały powłokowe, produkty pośrednie w procesie karbonizacji (włókna węglowe, materiały ogniotrwałe). Fenoplasty charakteryzują bardzo dobre właściwości użytkowe, w tym wysoka odporność termiczna, mechaniczna, chemiczna, odporność na płomień połączona z niską emisją i małą toksycznością dymu dobre właściwości elektroizolacyjne, jednak problemem przy ich stosowaniu jest obecność znaczącej zawartości wolnego fenolu (zazwyczaj nawet po zabiegach technologicznych – powyżej 1%). Zarówno fenol jak i formaldehyd uwalniają się z wyrobów podczas przetwórstwa i użytkowania.

Nanonapełniacze warstwowe charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią właściwą. Znane są próby stosowania glinokrzemianów warstwowych, zwłaszcza różnych montmorylonitów, jako dodatków pochłaniających lub adsorbujących różnego typu związki lotne lub ciekłe, w tym formaldehyd. Okazało się jednak, że w praktyce skuteczność ich jest ograniczona - mniejsze ilości są mało efektywne i szybko się dezaktywują, większe powodują spadek właściwości mechanicznych otrzymywanych z ich udziałem produktów polimerowych. Efekt ten jest spowodowany słabymi oddziaływaniami międzyfazowymi i słabą zwilżalnością glinokrzemianowego dodatku przez polimer, co wynika z różnicy ich hydrofobowości.

Próby wprowadzania do żywicy fenolowo-formaldehydowej odpowiednio zmodyfikowanego haloizytu nie są opisane w literaturze.

Haloizyt modyfikowany sposobem według wynalazku spełnia w żywicy fenolowo-formaldehydowej funkcje fizycznego i chemicznego absorbenta wolnych monomerów znajdujących się w tych żywicach w nadmiarze, oraz uwalniających się podczas ich przetwórstwa. Właściwości absorbujące są wynikiem rozwiniętej powierzchni właściwej haloizytu i obecności na jego powierzchni odpowiednich grup funkcyjnych, właściwych do reakcji z fenolem bądź formaldehydem. Stwierdzono również, że wprowadzenie do żywic fenolowo-formaldehydowych modyfikatora otrzymanego sposobem według wynalazku wpływa na poprawę ich właściwości mechanicznych.

Sposób wytwarzania modyfikatora do żywic fenolowo-formaldehydowych, według wynalazku, polega na tym, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, i mocznika, w stosunku wagowym mocznika do haloizytu 0,02-0,05 : 1, poddaje się reakcji w środowisku wodnym, w obecności pola ultradźwiękowego, po czym usuwa się wodę i z suchego produktu wytwarza się proszek.

Korzystnie haloizyt przed reakcją z mocznikiem poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2-3 godziny.

Korzystnie reakcję haloizytu z mocznikiem prowadzi się w wodzie demineralizowanej.

Stosunek wagowy mocznika do haloizytu korzystnie wynosi 0,02-0,04 : 1.

Mieszaninę haloizytu i mocznika poddaje się reakcji w obecności ultradźwięków korzystnie o częstotliwości 250-350 kHz.

Korzystnie produkt, po usunięciu wody, przemywa się alkoholem izopropylowym.

Modyfikator według wynalazku uzyskuje się przez roztarcie suchego produktu na miałki, sypki proszek.

Mikrofotografie SEM i mikroanaliza EDS potwierdzają modyfikację haloizytu. Na widmach EDS zarejestrowano piki charakterystyczne dla pierwiastków obecnych na powierzchni badanej próbki. Analiza EDS powierzchni haloizytu modyfikowanego mocznikiem wykazała obecność węgla oraz azotu, których brak jest w widmie czystego haloizytu. Wykonano również analizę rozmiaru cząstek uzyskanych dodatków. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Rozmiar cząstek wytworzonych modyfikatorów

Nazwa Modyfikator	Rozmiar cząstek [nm]
Haloizyt czysty	360 - 370
Modyfikator I	380 - 420
Modyfikator II	490 - 520
Modyfikator III	390 - 420

Przedmiot wynalazku dotyczy także sposobu wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych.

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych, otrzymanych w reakcji fenolu z formaldehydem w środowisku wodnym, w temperaturze wrzenia wody lub zbliżonej do temperatury wrzenia wody, w obecności kwasowego katalizatora, przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu wynoszącym 1 : 0,80-0,90, według wynalazku, polega na tym, że mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji, w temperaturze wrzenia wody lub zbliżonej do temperatury wrzenia wody, z wodną zawiesiną modyfikatora, otrzymanego sposobem opisanym wyżej, użytego w ilości od 1 do 3 części wagowych w stosunku do ilości formaldehydu, po czym usuwa się wodę i z suchego produktu wytwarza się proszek.

Korzystnie modyfikator, przed reakcją, moczy się w wodzie przez 10-15 godzin.

Wynalazek dotyczy również innego sposobu wytwarzania żywic fenolowo-formaldehdowych.

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehdowych, w reakcji fenolu z formaldehydem w środowisku wodnym, w temperaturze wrzenia wody lub zbliżonej do temperatury wrzenia wody, w obecności kwasowego katalizatora, przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu wynoszącym 1 : 0,80-0,90, według wynalazku, polega na tym, że reakcji z fenolem i formaldehydem poddaje się modyfikator, otrzymany sposobem opisanym wyżej, w postaci zawiesiny w wodzie lub formalinie, po czym usuwa się wodę i z suchego produktu wytwarza się proszek, przy czym ilość użytego modyfikatora wynosi od 1 do 3 części wagowych w stosunku do ilości formaldehydu.

Korzystnie modyfikator, przed reakcją, moczy się w wodzie lub formalinie przez 10-15 godzin.

Modyfikowane sposobem według wynalazku żywice fenolowo-formaldehdowe utwardza się znanymi sposobami (w obecności związku uwalniającego formaldehyd). Korzystnie proces prowadzi się w obecności urotropiny (heksametylenotetraminy –  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ).

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Stwierdzono korzystny wpływ modyfikatora według wynalazku na właściwości mechaniczne żywic fenolowo-formaldehdowych tj. wyhamowanie energii uderzenia, bez pogorszenia pozostałych parametrów mechanicznych (tabela 3). Na przykład dodatek 3% wagowych modyfikatora III w stosunku do układu niemodyfikowanego powoduje ok. 12% wzrost wartości udarności wg Charpy, 8% wzrost wartości wytrzymałości przy zginaniu, 7% wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie, oraz nieznaczny wzrost wartości modułu Younga (do 5%).

#### **Przykład I.**

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 250 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 50 cz. wag. zmieszano z 1 cz. wag. mocznika w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze pokojowej, przy zastosowaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 kHz, po czym usuwa się wodę. Suchy produkt miesza się z alkoholem izopropylowym. Następnie produkt poddaje się destylacji na wyparce próżniowej w temperaturze 80-90°C i mieli do postaci proszku. Otrzymano modyfikator I.

### **Przykład II**

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 50 cz. wag. zmieszano z 1,5 cz. wag. mocznika w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze pokojowej, przy zastosowaniu ultradźwięków o częstotliwości 350 kHz, po czym usuwa się wodę. Suchy produkt miesza się z alkoholem izopropylowym. Następnie produkt poddaje się destylacji na wyparce próżniowej w temperaturze 80-90°C i mieli do postaci proszku. Otrzymano modyfikator II.

### **Przykład III**

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 50 cz. wag. zmieszano z 2 cz. wag. mocznika w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze pokojowej, przy zastosowaniu ultradźwięków o częstotliwości 350 kHz, po czym usuwa się wodę. Suchy produkt miesza się z alkoholem izopropylowym. Następnie produkt poddaje się destylacji na wyparce próżniowej w temperaturze 80-90°C i mieli do postaci proszku. Otrzymano modyfikator III.

Mikrofotografie SEM (skaningowy mikroskop elektronowy) żywic fenolowo-formaldehydowych zawierających modyfikator według wynalazku obrazują strukturę heterofazową z dobrze widocznymi cząstkami napelnacza rozproszonymi w osnowie polimerowej. Granica faz pomiędzy napelniaczem a żywicą jest rozmyta, co świadczy o dyfuzji składników w tym obszarze i potwierdza bardzo mocne oddziaływania pomiędzy składnikami.

Obecność na powierzchni haloizytu ugrupowań zawierających azot, potwierdzona mikroanalizą EDS, powoduje, że mogą one korzystnie oddziaływać z żywicą, co prowadzi do usztywnienia struktury badanego materiału i znacznie lepszych właściwości mechanicznych.

**Przykłady IV-XIV.** Otrzymywanie zmodyfikowanych utwardzonych kompozycji żywic fenolowo-formaldehydowych (modyfikator w postaci zawiesiny wodnej wprowadzano do mieszaniny poreakcyjnej).

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne z kontrolowaną szybkością obrotów, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 58g fenolu (0,62 mola), 16g formaldehydu (0,53 mol) (stosowano wodny 37% roztwór formaldehydu), 1g kwasu

szczawiowego i ogrzewano na łaźni elektrycznej ciągle mieszając do temperatury wrzenia, ok. 100°C, i utrzymywano w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodano przygotowaną wodną zawiesinę modyfikatora, użytego w ilości od 1 do 3 części wagowych w stosunku do ilości formaldehydu, i po ponownym doprowadzeniu mieszaniny do wrzenia utrzymywano zawartość reaktora w temperaturze 100°C ciągle mieszając przez kolejną godzinę. Następnie oddestylowywano wodę pod zmniejszonym ciśnieniem do osiągnięcia temperatury 130°C w reaktorze.

Suchą sproszkowaną żywicę fenolowo-formaldehydową poddano procesowi utwardzenia. Żywicę w ilości 100 części wagowych utwardzano dodając 10 części wagowych urotropiny. Sproszkowaną jednolitą masę (żywica + urotropina) umieszczono w dołkach aparatu do badania sieciowania i prowadzono proces utwardzania w temperaturze 110°C-160°C.

W tabeli 2 przedstawiono właściwości żywic fenolowo-formaldehydowych przed i po utwardzeniu.

**Tabela 2.** Właściwości kompozycji fenolowo-formaldehydowych przed i po utwardzeniu

Nr przy- kładu	Modyfikator symbol/iłość	Przed utwardzeniem			Po utwardzeniu	
		Temperatura topnienia wg Boetiusa, °C	Zawartość fenolu, %	Zawartość formaldehydu, %	Zawartość fenolu, %	Zawartość formaldehydu, %
0	-	76	5,0	0,15	3,3	0,050
IV	haloizyt/1	99	4,0	0,06	2,9	0,042
V	haloizyt/2	100	3,5	0,04	2,7	0,037
VI	I/1	92	2,0	0,030	1,9	<0,02
VII	I/2	85	4,5	0,021	0,9	<0,01
VIII	I/3	87	3,6	0,017	2,2	<0,01
IX	II/1	86	1,9	0,026	1,7	<0,01
X	II/2	80	1,9	0,018	1,6	<0,01
XI	II/3	77	1,6	0,014	1,3	<0,01
XII	III/1	80	1,2	<0,02	0,9	<0,01
XIII	III/2	85	1,0	<0,02	0,7	<0,01
XIV	III/3	82	0,7	<0,02	0,5	<0,01

**Tabela 3.** Właściwości mechaniczne kompozycji fenolowo-formaldehydowych po utwardzeniu

Nr przy- kładu	Modyfikator symbol/iłość	Właściwości mechaniczne				
		Udarność wg Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [MPa]
		z karbem	bez karba			
0	-	1,20	8,0	90	55	3700
IV	haloizyt/1	1,10	6,0	85	49	3610
V	haloizyt/2	1,09	6,8	88	50	3640

<b>VI</b>	I/1	1,25	8,3	90	55	3740
<b>VII</b>	I/2	1,27	8,9	91	56	3770
<b>VIII</b>	I/3	1,30	9,0	94	56	3810
<b>IX</b>	II/1	1,25	9,5	92	56	3800
<b>X</b>	II/2	1,29	9,8	95	56	3820
<b>XI</b>	II/3	1,31	10,0	96	57	3860
<b>XII</b>	III/1	1,27	10,0	96	56	3850
<b>XIII</b>	III/2	1,30	10,0	97	58	3870
<b>XIV</b>	III/3	1,35	11,0	98	59	3900

**Przykłady XV-XXV.** Otrzymywanie zmodyfikowanych utwardzonych kompozycji żywic fenolowo-formaldehydowych (modyfikator w postaci zawiesiny wodnej wprowadzano na początku reakcji).

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 58g fenolu (0,62 mola), 16g formaldehydu (0,53 mola) (stosowano wodny 37% roztwór formaldehydu), 1g kwasu szczawowego i przygotowaną wodną zawiesinę modyfikatora, użytego w ilości od 1 do 3 części wagowych w stosunku do ilości formaldehydu (modyfikator przez 12 godzin moczo w wodzie). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano na łaźni elektrycznej ciągle mieszając do temperatury wrzenia, ok. 100°C, i utrzymywano w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie oddestylowywano wodę pod zmniejszonym ciśnieniem do osiągnięcia temperatury 130°C w reaktorze.

Otrzymane żywice fenolowo-formaldehydowe utwardzono zgodnie z opisem z przykładów IV-XIV.

W tabeli 4 przedstawiono właściwości żywic fenolowo-formaldehydowych przed i po utwardzeniu.

**Tabela 4.** Właściwości kompozycji fenolowo-formaldehydowych przed i po utwardzeniu

Nr przy- kładu	Modyfikator symbol/iłość	Przed utwardzeniem			Po utwardzeniu	
		Temperatura topnienia wg Boetiusa, °C	Zawartość fenolu, %	Zawartość formaldehydu, %	Zawartość fenolu, %	Zawartość formaldehydu, %
<b>0</b>	-	76	5,0	0,150	3,3	0,050
<b>XV</b>	haloizyt/1	100	4,1	0,050	2,9	0,040
<b>XVI</b>	haloizyt/2	101	3,4	0,040	2,7	0,033
<b>XVII</b>	I/1	93	2,0	0,033	1,9	0,021
<b>XVIII</b>	I/2	86	4,2	0,021	0,9	<0,01
<b>XIX</b>	I/3	88	3,4	0,015	2,2	<0,01
<b>XX</b>	II/1	87	1,9	0,024	1,7	<0,01
<b>XXI</b>	II/2	81	1,9	0,015	1,6	<0,01
<b>XXII</b>	II/3	78	1,5	0,012	1,3	<0,01

XXIII	III/1	81	1,0	<0,02	0,9	<0,01
XXIV	III/2	86	1,0	<0,02	0,7	<0,01
XXV	III/3	83	0,6	<0,02	0,5	<0,01

**Tabela 5.** Właściwości mechaniczne kompozycji fenolowo-formaldehydowych po utwardzeniu

Nr przy- kładu	Modyfikator symbol/ilosc	Właściwości mechaniczne				
		Udarność wg Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [MPa]
		z karbem	bez karba			
0	-	1,20	8,0	90	55	3700
XV	haloizyt/1	1,19	7,0	86	49	3640
XVI	haloizyt/2	1,10	7,8	89	52	3660
XVII	I/1	1,28	8,5	93	57	3750
XVIII	I/2	1,30	8,7	93	58	3780
XIX	I/3	1,31	9,3	96	58	3820
XX	II/1	1,30	9,3	94	60	3810
XXI	II/2	1,33	10,3	97	61	3830
XXII	II/3	1,38	10,7	98	63	3870
XXIII	III/1	1,35	11,2	99	59	3860
XXIV	III/2	1,36	11,6	101	62	3880
XXV	III/3	1,41	12,2	103	65	3910

*M. Rosińska*  
Marta Rosińska

inżynier patentowy