

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233786**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420495**

(22) Data zgłoszenia: **10.02.2017**

(51) Int.Cl.

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania modyfikatora udarności do nienasyconych żywic poliestrowych i nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.08.2018 BUP 17/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**IZABELLA LEGOCKA, Warszawa, PL
EWA WIERZBICKA, Warszawa, PL
MICHAŁ KRZYŻEWSKI, Warszawa, PL
GRAŻYNA JAWORSKA, Piaseczno, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Jolanta Rosińska

PL 233786 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikatora udarności do nienasyconych żywic poliestrowych i nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności.

Modyfikowanie właściwości fizykochemicznych polimerów za pomocą nanonapełniaczy-modyfikatorów z grupy glinokrzemianów jest znane z literatury i najczęściej dotyczy montmorylonitu. Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się minerałom ilastym z grupy kaolinitu, ponieważ są one najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie i stanowią jeden z głównych składników skorupy ziemskiej. Ponadto mogą być z powodzeniem stosowane do produkcji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych użytecznych w różnych gałęziach przemysłu oraz ochronie środowiska.

Natywne mineralne napełniacze wykazują silną tendencję do aglomeracji w matrycy polimerowej. Z tego powodu poddaje się je modyfikacji lub funkcjonalizacji, ewentualnie stosuje się polimery z grupami mogącymi oddziaływać z czystym napełniaczem.

Haloizyt wprowadzony do termoplastów i duroplastów poprawia ich właściwości mechaniczne, lecz zmiana ta nie jest znacząca. Wynika to ze złej dyspergowalności tego minerału w matrycy polimerowej, spowodowanej hydrofitywnym charakterem jego powierzchni. Zastosowanie odpowiedniej fizykochemicznej modyfikacji haloizytu daje możliwość szerszego jego zastosowania jako napełniacza-modyfikatora matryc polimerowych.

Nienasycone żywice poliestrowe znajdują w przemyśle szerokie zastosowanie. Charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na działanie wody oraz wielu innych substancji, w tym beztlenowych kwasów nieorganicznych i rozcieńczonych kwasów utleniających. Zwykle stosuje się roztwory zawierające 60–70% poliestru w monomerze sieciującym. Wyroby, których bazą są żywice poliestrowe, posiadają dobre właściwości mechaniczne i elektroizolacyjne, co powoduje, że produkty te cieszą się nieustanną i dużą popularnością na rynkach. Ich wadą jest jednak mała odporność na uderzenie, co powoduje, że mogą być stosowane jedynie w najprostszyc laminatach przemysłowych, którym nie są stawiane wysokie wymagania wytrzymałościowe.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2007142663A znane są materiały kompozytowe składające się z nienasyconej żywicy poliestrowej, haloizytu w ilości 1–20% wagowych, także modyfikowanego przy użyciu IV-rzędowej soli amoniowej, oraz środków pomocniczych. W wyniku modyfikacji otrzymano kompozyty poliestrowe o polepszonych niektórych właściwościach fizykochemicznych.

Znana jest z publikacji Albdiry M.T., Yousif B.F., Ku H.: *Engineering Failure Analysis* 2013, 35, 718, oraz Albdiry M.T., Yousif B.F.: *Materials and Design* 2014, 57, 279, modyfikacja żywic poliestrowych za pomocą haloizytu modyfikowanego związkiem z grupy silanów. Dodatek modyfikowanego haloizytu spowodował określoną zmianę struktury krystalicznej poliestrów z jednoczesną poprawą niektórych ich właściwości mechanicznych.

Otrzymany sposobem według wynalazku hybrydowy haloizyt efektywnie modyfikuje udarność nienasyconych żywic poliestrowych, a przy tym korzystnie wpływa na inne właściwości mechaniczne.

Sposób wytwarzania modyfikatora udarności do nienasyconych żywic poliestrowych, polegający na reakcji haloizytu ze związkiem modyfikującym w rozpuszczalniku organicznym, usunięciu rozpuszczalnika i wytworzeniu z suchego produktu mączki proszku, według wynalazku polega na tym, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, oraz związku modyfikującego z grupy obejmującej pochodne winylobenzenu, tytaniany o wzorze ogólnym $Ti(OR)_4$, gdzie R oznacza alkil o budowie liniowej i liczbie atomów węgla od C1 do C6, silany o wzorze ogólnym $CH_2=CH-Si(OR)_3$ lub o wzorze ogólnym $H_2N-(CH_2)_n-(NH-CH_2)_m-Si(OR)_3$, gdzie R ma wyżej podane znaczenie, a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, $m = 0, 1$, albo glioksal, w stosunku wagowym związku modyfikującego do haloizytu wynoszącym 0,02–0,2 : 1, poddaje się reakcji w temperaturze pokojowej w obecności pola ultradźwiękowego.

Korzystnie haloizyt poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, przez 2–4 godziny.

Korzystnie jako związek modyfikujący stosuje się diwinylobenzen.

Korzystnie jako związek modyfikujący stosuje się tetrabutylotytanian.

Korzystnie jako związek modyfikujący stosuje się winylotrimetoksylan.

Korzystnie jako związek modyfikujący stosuje się N-(6-aminoheksylo)aminometylotrietoksylan.

Jako rozpuszczalnik organiczny korzystnie stosuje się etanol.

Również korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się aceton.

Korzystnie reakcję prowadzi się w obecności pola ultradźwiękowego o częstotliwości 25–35 kHz.

Przedmiotem wynalazku są również nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności.

Nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności, według wynalazku, na 100 cz. wag. nienasyconego poliestru zawierają 0,1–10 cz. wag. modyfikatora udarności wytworzonego sposobem opisanym powyżej.

Korzystnie nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności na 100 cz. wag. nienasyconego poliestru zawierają 0,5–7,5 cz. wag., korzystnie 2–6 cz. wag., modyfikatora udarności.

Strukturę otrzymanego modyfikatora zbadano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z mikroanalizą powierzchni metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS). Na powierzchni próbki otrzymanych modyfikatorów zarejestrowano obecność węgla, co dowodzi obecności związku organicznego. Na zdjęciach widoczne są zabudowane ziarna napelniacza, jak również oddzielne płytki-rurki. Średni rozmiar cząstek niemodyfikowanego haloizytu, oznaczony metodą spektroskopii korelacji fotonów (PCS), wynosi ok. 370 nm, a wytworzonych modyfikatorów 450–640 nm. Na podstawie termogramów zarejestrowanych podczas pierwszego ogrzewania próbek w trakcie analizy termicznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) odnotowano spadek wartości temperatury, w której następuje odparowanie wody międzykrystalicznej obecnej w strukturze badanego minerału. Zastosowanie ultradźwięków spowodowało częściowe zdefektowanie struktury krystalograficznej haloizytu, tym samym ułatwiło odparowanie wody. Pozostałe zarejestrowane piki występują w zakresach temperatur charakterystycznych dla przemian, zachodzących w zastosowanych związkach modyfikujących.

Nanokompozyty poliestrowe z haloizytem, zmodyfikowanym sposobem według wynalazku, otrzymuje się przez zmieszanie w temperaturze pokojowej modyfikatora udarności z nienasyconą żywicą poliestrową i odgazowanie mieszaniny. Otrzymane modyfikowane żywice poliestrowe utwardza się znanymi sposobami za pomocą standardowych środków utwardzających z grupy nadtlenczków organicznych, np. za pomocą nadtlenu metyloetyloketonu w ilości do 2 cz. wag. na 100 cz. wag. zmodyfikowanej żywicy poliestrowej. Dodatkowo stosuje się przyspieszacz w postaci pochodnej naftenianu, np. naftenian kobaltu w ilości do 0,5 cz. wag. na 100 cz. wag. zmodyfikowanej żywicy poliestrowej. Proces utwardzania prowadzi się przez 12 h w temperaturze pokojowej, a następnie przez 2 h w temperaturze 130°C.

Mikrofotografie kompozycji nienasycona żywica poliestrowa/ modyfikator/ utwardzacz obrazują bardzo dobre oddziaływanie między fazami obecnymi w układzie. W wyniku modyfikacji powstała struktura heterofazowa z bardzo dobrze zdyspergowanym nanonapelniaczem.

Otrzymane nowe nanokompozycje poliestrowe dają po utwardzeniu produkt o znacznie lepszych właściwościach termicznych, potwierdzonych analizą termograwimetryczną (TGA). Obserwuje się wzrost temperatury szybkiego rozkładu termicznego (T_{onset}) o 8–21°C oraz wzrost temperatury, w której następuje całkowity rozkład struktury łańcucha żywicy poliestrowej o 7–17°C.

Stwierdzono korzystny wpływ nowych dodatków-modyfikatorów na wyhamowanie energii uderzenia otrzymanych nanokompozytów, bez pogorszenia pozostałych parametrów mechanicznych. Na przykład dodatek 4% wagowych modyfikowanego haloizytu w stosunku do układu żywica poliestrowa/utwardzacz powoduje ok. 2-krotny wzrost udarności mierzonej metodą Charpy'ego. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie i udarności utwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej zmodyfikowanej dodatkami otrzymanymi sposobem według wynalazku. Istotne, że wartości modułu Younga zarejestrowane dla próbek modyfikowanych pozostają na podobnym poziomie, co żywicy niemodyfikowanej.

Nanokompozyty według wynalazku mogą być szeroko stosowane w przemyśle, przykładowo do produkcji laminatów poliestrowo-szklanych, zwłaszcza wielkowymiarowych (zbiorniki, szamba, kontenery, baseny, zjeżdźalnie, sprzęt pływający itp.).

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 20 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 100 cz. wag. zmieszano z 7,5 cz. wag. diwinylobenzenu w 150 ml acetonu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu ultradźwięków o częstotliwości 25 kHz. Otrzymano modyfikator I.

Przykład II

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 25 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 100 cz. wag. zmieszano z 8,5 cz. wag. winylotrimetoksysilanu w 150 ml etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu ultradźwięków o częstotliwości 30 kHz. Otrzymano modyfikator II.

Przykład III

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 30 kHz przez 4 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 100 cz. wag. zmieszano z 16 cz. wag. N-(6-aminoheksyl)aminometylotrietoksylanu w 150 ml etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu ultradźwięków o mocy 35 kHz. Otrzymano modyfikator III.

Przykład IV

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 35 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 100 cz. wag. zmieszano z 10 cz. wag. tetrabutylotytanianu w 150 ml acetonu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu ultradźwięków o mocy 25 kHz. Otrzymano modyfikator IV.

Przykład V

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 40 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 100 cz. wag. zmieszano z 3 cz. wag. glioksalu w 150 ml acetonu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu ultradźwięków o mocy 30 kHz. Otrzymano modyfikator V.

Przykłady VI–XX

Otrzymywanie zmodyfikowanych utwardzonych kompozycji żywic poliestrowych.

Do otrzymania kompozycji poliestrowych zastosowano żywicę ortoftalową, niereaktywną, o lepkości 250–350 mPas i gęstości (w 25°C) 1,12 g/cm³ (Polimal 109, Zakłady Chemiczne „Organika – Sarzyna” S.A.). Żywicę poliestrową i modyfikator mieszano przez około 1 h. Otrzymaną mieszaninę odgazowano. Następnie dodano utwardzacz oraz przyspieszacz utwardzania, mieszano intensywnie przez 3–5 minut. Po wylaniu kompozycji do form na kształtki do badań mechanicznych utwardzono je w temperaturze pokojowej przez 12 godzin, a następnie w suszarce w temperaturze 130°C przez 2 godziny.

W tabeli 1 zestawiono receptury kompozycji żywicy poliestrowej z modyfikatorami I–V oraz ich właściwości mechaniczne po utwardzeniu.

Tabela 1
Receptury nanokompozycji poliestrowych i ich właściwości

Nr przykładu	Modyfikator/żywica /utwardzacz [cz.wag.]	Udarność Charpy [kJ/m ²]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł Younga [MPa]
Porównawczy	Żywica* – 100 Utwardzacz - 2	1,5	37	2010
VI	Modyfikator I – 2 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	2,5	40	1998
VII	Modyfikator I – 4 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	3,5	45	2005
VIII	Modyfikator I – 6 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	2,8	39	2011
IX	Modyfikator II – 2 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	2,7	41	2032
X	Modyfikator II – 4 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	3,0	43	2038
XI	Modyfikator II – 6 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	2,9	42	2050
XII	Modyfikator III – 2 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	3,6	42	1996
XIII	Modyfikator III – 4 Żywica – 100 Utwardzacz - 2	4,0	44	2003

cd. tabeli

Nr przykładu	Modyfikator/żywica /utwardzacz [cz.wag.]	Udarność Charpy [kJ/m ²]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł Younga [MPa]
XIV	Modyfikator III- 6 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	3,4	45	2012
XV	Modyfikator IV - 2 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	2,2	37	2075
XVI	Modyfikator IV - 4 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	2,8	42	2018
XVII	Modyfikator IV - 6 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	2,7	40	2015
XVIII	Modyfikator V - 2 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	3,3	44	2045
XIX	Modyfikator V - 4 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	4,2	45	2034
XX	Modyfikator V - 6 Żywica - 100 Utwardzacz - 2	3,8	47	2051

*zawartość styrenu ok. 36 %

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikatora udarności do nienasyconych żywic poliestrowych, polegający na reakcji haloizytu ze związkami modyfikującymi w rozpuszczalniku organicznym, usunięciu rozpuszczalnika i wytworzeniu z suchego produktu mączki proszku, **znamienny tym**, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, oraz związku modyfikującego z grupy obejmującej pochodne winylbenzenu, tytaniany o wzorze ogólnym $Ti(OR)_4$, gdzie R oznacza alkil o budowie liniowej i liczbie atomów węgla od C1 do C6, silany o wzorze ogólnym $CH_2=CH-Si(OR)_3$ lub o wzorze ogólnym $H_2N-(CH_2)_n-(NH-CH_2)_m-Si(OR)_3$, gdzie R ma wyżej podane znaczenie, a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, $m = 0, 1$, albo glioksal, w stosunku wagowym związku modyfikującego do haloizytu wynoszącym 0,02–0,2 : 1, poddaje się reakcji w temperaturze pokojowej w obecności pola ultradźwiękowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że haloizyt poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, przez 2–4 godziny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek modyfikujący stosuje się diwinylobenzen.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek modyfikujący stosuje się tetrabutylotytanian.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek modyfikujący stosuje się winylo-trimetoksylan.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek modyfikujący stosuje się N-(6-aminohexylo)aminometylotrietoksylan.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się aceton.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności pola ultradźwiękowego o częstotliwości 25–35 kHz.

10. Nanokompozyty poliestrowe o podwyższonej udarności, **znamiennie tym**, że na 100 części wagowych nienasyconego poliestru zawierają 0,1–10 części wagowych modyfikatora udarności wytworzonego sposobem określonym w zastrzeżeniach od 1 do 9.
11. Nanokompozyty według zastrz. 10, **znamiennie tym**, że na 100 części wagowych nienasyconego poliestru zawierają 0,5–7,5 części wagowych, korzystnie 2–6 części wagowych modyfikatora udarności wytworzonego sposobem określonym w zastrz. od 1 do 9.