

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 464

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.04.78 (P. 205968)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.².

CO8L 63/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Antoni Kozłowski, Irena Słowikowska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Kompozycja epoksydowa do celów elastooptycznych

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja epoksydowa szczególnie przydatna do wykonywania metodą odlewania modeli i płyt stosowanych w elastooptycznej metodzie analizy naprężeń.

Kompozycje stosowane do celów elastooptycznych powinny posiadać odpowiednie własności przetwórcze umożliwiające łatwe formowanie płyt i modeli, które po utwardzeniu powinny wykazywać efekt dwójtomności wymuszonej, dużą czułość optyczną i mechaniczną oraz brak efektu brzegowego czasu, czyli nie powstawanie naprężeń na brzegach modelu po dłuższym okresie przechowywania.

Najczęściej w elastooptyce stosowane są kompozycje epoksydowe. Dotychczas stosowano utwardzalne w temperaturze pokojowej kompozycje złożone z ciekłych dianowych żywic epoksydowych i poliamin alifatycznych takich jak dwuetylenotrójamina lub trójetylenoczteteroamina oraz utwardzalne w temperaturach podwyższonych (100-120°) kompozycje złożone z dianowych żywic epoksydowych i bezwodnika kwasu o-ftalowego, bezwodnika kwasu maleinowego, ich mieszanin lub mieszaniny bezwodnika kwasu o-ftalowego i bezwodnika kwasu sześciowodoroftalowego.

Kompozycje złożone z dianowych żywic epoksydowych i poliamin alifatycznych mogą być tylko stosowane do wykonywania małych i niezbyt skomplikowanych odlewów ze względu na krótki czas życia kompozycji wynoszący najczęściej około 30 minut w temperaturze 20°C, dużą egzotermiczność reakcji utwardzania oraz stosunkowo dużą lepkość kompozycji. Dodatkową wadą tych kompozycji jest wrażliwość zawartych w nich poliamin alifatycznych na wilgoć i dwutlenek węgla zawarte w powietrzu, które często powodują powstawanie smug i naprężeń w utwardzonych odlewach, co dyskwalifikuje je do zastosowania w elastooptyce. Wykonywanie odlewów w nieco podwyższonej temperaturze (do około 40°C), w której lepkość kompozycji jest znacznie mniejsza jest niemożliwe ze względu na znaczne skrócenie czasu życia kompozycji do około 10-15 minut oraz gwałtowny wzrost temperatury odlewu nawet do 200°C po zżelowaniu kompozycji, prowadzący do wystąpienia nieodwracalnych naprężeń lub nawet do zniszczenia odlewu.

Czułość optyczna materiałów otrzymanych z żywic epoksydowych i poliamin alifatycznych określona elastooptycznym współczynnikiem naprężeniowym wynosi 1,3-1,5 MN/m² rz.izochr. (cm, moduł sprężystości podłużnej 3000-3500 MN/m². Wadą tych materiałów jest występowanie efektu brzegowego czasu. Z kompozycji

złożonych z dianowych żywic epoksydowych i bezwodników kwasowych można wykonywać znacznie większe i bardziej skomplikowane odlewy, ponieważ poniżej pewnej temperatury proces utwardzania biegnie stosunkowo wolno i nie następuje niekontrolowany wzrost temperatury odlewu. Temperatura wykonywania odlewu musi być równocześnie na tyle wysoka, aby nie następowała krystalizacja zawartego w kompozycji bezwodnika ftalowego. Odpowiednia do wykonania odlewu temperatura zawarta jest najczęściej w granicach kilku stopni Celsjusza, co stanowi dość istotną wadę tych kompozycji, gdyż tak dokładne utrzymanie temperatury w całej masie odlewu jest trudne do zrealizowania w warunkach laboratorium elastooptycznego. Zazwyczaj po wstępnym utwardzeniu odlewu w optymalnie dobranej temperaturze, temperaturę odlewu podnosi się stopniowo z szybkością $0,5-2^{\circ}\text{C}$ na godzinę do temperatury, w której następuje całkowite utwardzenie kompozycji, a następnie z taką samą szybkością chłodzi do temperatury pokojowej.

Czułość optyczna otrzymanych materiałów określona elastooptycznym współczynnikiem naprężeniowym wynosi $1,0-1,4 \text{ MN/m}^2 \text{ rz.izochr/cm}$, moduł sprężystości podłużnej $2500-3000 \text{ MN/m}^2$. W czasie przechowywania występuje w nich efekt brzegowy czasu. Wadami kompozycji epoksydowych utwardzanych bezwodnikami są więc długi czas trwania pełnego cyklu utwardzania odlewów wynoszący około 40-50 godzin, konieczność stosowania komór grzejnych z możliwością programowania temperatury z wymuszonym obiegiem powietrza tak, aby nie występowały w nich duże gradienty temperatury oraz konieczność stosowania dość kosztownych i pracochłonnych w wykonaniu form metalowych, które posiadają niezbędną wytrzymałość i zachowują stałość wymiarów w warunkach wykonywania odlewu.

Wadą kompozycji jest również obecność w nich łatwo sublimujących w podwyższonych temperaturach bezwodników kwasu ftalowego i maleinowego, które stanowią zagrożenie pod względem bezpieczeństwa i higieny pracy.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji epoksydowych, z których można wykonywać w prosty sposób w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej stosunkowo duże odlewy stosowane jako płyty lub modele w elastooptycznej metodzie analizy naprężeń, charakteryzujące się dobrą czułością optyczną, wysokim modułem sprężystości podłużnej, jednorodnością optyczną i mechaniczną oraz praktycznie brakiem efektu brzegowego czasu.

Stwierdzono, że kompozycje złożone z dianowej żywicy epoksydowej, najkorzystniej o liczbie epoksydowej $\text{I.E} = 0,450-0,5875$ i adduktu trójetylenoczteroaminy i akrylonitrylu w stosunku molowym 1:1-2, przy czym na 1 gramorównoważnik epoksydowy żywicy 0,8-1,2 gramorównoważnika adduktu liczonego na 1 czynny atom wodoru, są szczególnie przydatne do wykonywania metodą odlewania modeli i płyt stosowanych w elastooptycznej metodzie analizy naprężeń. Dianowe żywice epoksydowe o liczbie epoksydowej 0,450-0,5875 otrzymywane są z dianu (2,2-dwu/4-hydroksyfenilo/-propanu) i epichlorohydryny powszechnie znanymi metodami na skalę przemysłową; należy do nich produkowana w kraju żywica epoksydowa Epidian 5. Drugi składnik kompozycji - addukty trójetylenoczteroaminy i akrylonitrylu, otrzymuje się drogą stopniowego dodawania akrylonitrylu do trójetylenoczteroaminy w temperaturze $10-20^{\circ}\text{C}$. Reakcja addycji jest silnie egzotermiczna, ale przy zastosowaniu intensywnego chłodzenia można ją łatwo kontrolować. Addycja przebiega w sposób ilościowy i nie towarzyszy jej w zasadzie tworzenie się produktów ubocznych.

Wytwarzanie modeli i płyt do zastosowań elastooptycznych z kompozycji według wynalazku polega na dokładnym wymieszaniu żywicy z odpowiednią ilością adduktu w temperaturze $20-45^{\circ}\text{C}$, aż do uzyskania całkowicie jednorodnej mieszaniny, usunięciu pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadzonych do kompozycji podczas mieszania pęcherzy powietrza i wlewu kompozycji do formy, wykonanej najczęściej z płyt szklanych uszczelnionych uszczelką gumową w przypadku wykonywania odlewów płyt lub wykonanej z żywicy epoksydowej pokrytej wewnątrz antyadhezyjną warstwą kauczuku silikonowego w przypadku wykonywania odlewów modeli przestrzennych.

Po wstępnym utwardzeniu się kompozycji w temperaturze pokojowej niezbędne jest jej dotwardzenie w temperaturze 90°C w czasie 1 godziny. Ogrzewanie odlewu do temperatury dotwardzania i następnie chłodzenie do temperatury otoczenia przeprowadza się stopniowo, z szybkością $10-15^{\circ}\text{C}$ na godzinę.

Zaletą kompozycji jest długi czas życia kompozycji wynoszący w temperaturze $20-45^{\circ}\text{C}$ około 50-80 minut, niewielka egzotermiczność reakcji utwardzania nie powodująca znacznego wzrostu temperatury odlewu oraz niezbyt duża lepkość ułatwiająca prawidłowe wypełnianie formy. Niewrażliwość kompozycji na zawartą w powietrzu wilgoć i dwutlenek węgla eliminuje możliwość powstawania smug w wykonanych odlewach, które są przezroczyste, jednorodne optycznie i nie wykazują naprężeń.

Dobre własności mechaniczne przejawiają się wysokim modułem sprężystości podłużnej wynoszącym 3500 MN/m^2 i wytrzymałością na rozciąganie rzędu 70 MN/m^2

Dobre własności elastooptyczne kompozycji określa elastooptyczny współczynnik naprężeniowy wynoszący $1,5-1,7 \text{ MN/m}^2 \text{ rz.izochr./cm}$. Zaletą kompozycji jest również brak występowania efektu brzegowego czasu.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w następujących przykładach

Przykład I. a) Otrzymywanie adduktu trójetilenoczteroaminy i akrylonitrylu o stosunku molowym 1:1 Do 146 g (1,0 mol) trójetilenoczteroaminy dodano w ciągu 50 minut 53 g (1,0 mol) akrylonitrylu. Podczas dodawania zastosowano intensywne mieszanie i odpowiednie chłodzenie zapewniające utrzymywanie się temperatury 10-15°C. Po dodaniu akrylonitrylu stopniowo w ciągu 30 minut podniesiono temperaturę uzyskanego produktu do temperatury pokojowej. b) Wykonanie odlewu z kompozycji według wynalazku 100 g dianowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5, o liczbie epoksydowej 0,505 ogrzano do temperatury 100°C w celu usunięcia śladowych ilości wody. Schłodzono do temperatury 30°C i dodano 22 g uzyskanego adduktu. Po dokładnym wymieszaniu obu składników przy pomocy mieszadła mechanicznego usunięto z kompozycji pęcherze powietrza stosując ciśnienie 3 mm słupa rtęci. Kompozycję wiano do formy wykonanej z płyt szklanych powleczonych środkiem antyadhezyjnym i uszczelnionych na obrzeżach uszczelką gumową. Czas życia kompozycji wynosił 60 minut. Po 24-godzinnym utwardzeniu kompozycji w temperaturze pokojowej dotwardzono ją w temperaturze 90°C w czasie 1 godziny. Ogrzewanie odlewu do temperatury dotwardzania i późniejsze chłodzenie przeprowadzono z szybkością 12°C na godzinę. Otrzymano przezroczysty, jednorodny nie zawierający smug i naprężeń wewnętrznych odlew w postaci płytki, z której wycięto próbki do badań własności elastooptycznych. Elastooptyczny współczynnik naprężeniowy kompozycji wynosił 1,5 MN/m² rz. izochr./cm, moduł sprężystości podłużnej 3300 MN/m², a wytrzymałość na rozciąganie 6,4 MN/m². Po 3 miesięcznym przechowywaniu w próbkach nie stwierdzono występowania efektu brzegowego czasu.

Przykład II. Addukt trójetilenoczteroaminy i akrylonitrylu o stosunku molowym 1:2 otrzymano sposobem opisanym w przykładzie I wkrapając do 1,0 mola trójetilenoczteroaminy 2,0 mole akrylonitrylu w czasie 90 minut. Z otrzymanego adduktu i dianowej żywicy epoksydowej Epidian 5 o liczbie epoksydowej 0,505 uzyskano kompozycję według wynalazku stosując 100 g żywicy epoksydowej i 30 g adduktu.

Postępując podobnie jak w przykładzie I z kompozycji wykonano w temperaturze 35°C odlew niewielkiej płyty. Czas życia kompozycji wynosił 70 minut. Po dotwardzeniu i wyjęciu z formy odlew nie zawierał naprężeń wewnętrznych i posiadał dobrą przezroczystość i jednorodność. Z odlanej płyty wycięto próbki i przeprowadzono badania własności elastooptycznych.

Moduł sprężystości podłużnej kompozycji wynosił 3500 MN/m², elastooptyczny współczynnik naprężeniowy 1,7 MN/m², a wytrzymałość na rozciąganie 70 MN/m².

Po 3-miesięcznym przechowywaniu w próbkach nie stwierdzono występowania efektu brzegowego czasu.

Zastrzeżenie patentowe

Kompozycja epoksydowa do celów elastooptycznych złożona z dianowej żywicy epoksydowej i utwardzacza, z n a m i e n n a t y m, że jako dianową żywicę epoksydową stosuje się ciekłą żywicę epoksydową, korzystnie o liczbie epoksydowej LE = 0,450 — 0,5875, a jako utwardzacz, addukt trójetilenoczteroaminy i akrylonitrylu w stosunku molowym 1:1-2, przy czym na jeden gramorównoważnik żywicy przypada 0,8-1,2 gramorównoważnika adduktu liczonego na 1 czynny atom wodoru.