



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45849

KI. 39 ~~39~~b⁵, 30/12

Instytut Tworzyw Sztucznych *)

Warszawa, Polska

Sposób utwardzania żywic epoksydowych

Patent trwa od dnia 5 maja 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania ciekłych w pokojowej temperaturze lub niskotopliwych żywic epoksydowych. Utwardzanie żywic epoksydowych cyklicznymi bezwodnikami kwasów dwuzasadowych i czterezasadowych jest znane i stosowane od dawna. Stosuje się w tym celu szereg bezwodników krystalicznych w pokojowej temperaturze: ftalowy, maleinowy, piromelitowy, czterowodoroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy, sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowy, a także bezwodniki ciekłe w pokojowej temperaturze lub topiące się w temperaturze nieco podwyższonej: dodecenylobursztynowy, sześciowodoroftalowy, metyloendometylenoczworowodoroftalowy. Te ostatnie trzy bezwodniki można stosować także w postaci stopów ciekłych w pokojowej temperaturze lub niskotopliwych z bezwodnikami wysokotopliwymi np. sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowym (bezwodnik HET), przez co uzyskuje się podwyższenie odporności ter-

micznej i nadanie utwardzonej żywicy własności samogasnących dzięki wprowadzeniu znacznej ilości organicznie związanego chloru. Stosowanie ciekłych i niskotopliwych bezwodników pozwala na zmieszanie bezwodnika z żywicą w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej, w której reakcja między bezwodnikiem i żywicą epoksydową praktycznie nie zachodzi. Stosowanie takich ciekłych mieszanin pozwala na dogodnie przeprowadzenie szeregu operacji technologicznych, na przykład nasycania tkaniny szklanej, nasycania uzwojeń, mieszania żywicy i utwardzacza z wypełniaczem, zalewania skomplikowanych urządzeń i in. bez obawy o przedwczesne utwardzenie kompozycji.

Stosowanie wymienionych trzech ciekłych względnie niskotopliwych bezwodników do otrzymywania stopów z wysokotopliwymi bezwodnikami, a zwłaszcza z bezwodnikiem HET, ma tę niedogodność, że przy wprowadzeniu większych ilości wysokotopliwego bezwodnika otrzymuje się mieszaniny o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia. Największa ilość bezwodnika HET, jaką można w ten sposób wprowadzić, wynosi 100—120 części na 100 części niskotopliwych bezwodników, co nie zapew-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Piotr Penczek, mgr inż. Zbigniew Brojer, Anna Lasota i Jerzy Sas.

nia odpowiednio wysokiej odporności termicznej, niepalności i reaktywności.

Nieoczekiwanie okazało się, że do procesu utwardzania żywic epoksydowych można stosować stopy, w skład których wchodzi wysokotopliwe bezwodniki, zwłaszcza bezwodnik HET, przy czym stosowane ilości tych bezwodników zawierają się w szerokich granicach od 0,1—1,0 części wagowych na 1 część wagową drugiego składnika stopu, jeżeli tym drugim składnikiem są ciekłe produkty powstałe w wyniku reakcji bezwodnika maleinowego z terpenami (w dalszym ciągu określane jako BTM) i wydzielone z produktu reakcji zawierającego poza tym polimer i nieprzereagowane terpeny. Stwierdzono, że przy zmieszaniu 300 części wagowych bezwodnika HET ze 100 częściami wagowymi BTM powstaje ciekły w pokojowej temperaturze stop o wysokiej lepkości, a powstała niskotopliwa masa tworzy się w wyniku stopnienia 900 części wagowych bezwodnika HET ze 100 częściami wagowymi BTM. Bezwodnik HET nie wytrąca się po zmieszaniu ciekłego stopu z ciekłą żywicą epoksydową.

Otrzymanie ciekłej mieszaniny bezwodników o tak wysokiej zawartości HET nie było dotychczas możliwe przy zastosowaniu znanych sposobów.

Sposób utwardzania żywic epoksydowych według wynalazku pozwala na otrzymywanie w dogodny technologicznie sposób tworzyw o wysokiej odporności termicznej, trudnopalnych, o dobrych własnościach mechanicznych i elektrycznych.

Zamiast bezwodnika HET można zastosować niektóre inne bezwodniki o wysokiej temperaturze topnienia. W celu przyspieszenia utwardzania i obniżenia temperatury utwardzania można dodać katalizator, np. aminę trzeciorzędową. W razie potrzeby można wprowadzić wypełniacze lub wzmocnienie w postaci tkaniny, maty lub włókna.

Przykład I. Składnik A:

Ciekła małowaznaczka żywica epoksydowa/równowaznik epoksydowy 0,48 gramorówn. (100 g) 100 części wagowych.

Składnik B:

Bezwodnik BTM — 30 części wagowych

Bezwodnik HET — 90 części wagowych.

30 części wagowych bezwodnika BTM ogrzewa się do 150°C i wprowadza się porcjami mieszając, 90 części wagowych bezwodnika HET.

Przed utwardzaniem miesza się lekko podgrzane składniki A i B, ewentualnie wprowadza się przyspieszacze, a po zalaniu względnie po

przesyceniu włókna wzmacniającego lub uzwojenia ogrzewa się stopniowo w celu utwardzenia, na przykład w ciągu 4 godzin w temperaturze 100°C, a następnie w ciągu 24 godzin w temperaturze 150°C i w ciągu 16 godzin w 180°C. Utwardzone tworzywo ma wytrzymałość cieplną według Vicata 163°C. Materiał zachowuje dobre własności dielektryczne w powyższych temperaturach, nawet powyżej 100°C.

Na przykład w temperaturze 125°C stratność dielektryczna przy częstotliwości 1 KHz wynosi 0,008.

Przykład II. 20 części wagowych bezwodnika HET rozpuszcza się w 80 częściach wagowych bezwodnika BTM w temperaturze około 90°C. Otrzymany roztwór jest w temperaturze pokojowej lepką klarowną cieczą, której lepkość w 50°C wynosi około 400 cp, a w 100°C — około 20 cp. Utwardzacz ten (składnik B) miesza się z małowaznaczką żywicą epoksydową o równowazniku epoksydowym 0,5 gramorówn./100 g (składnik A) w stosunku

Składnik A — 100 części wagowych

Składnik B — 125 części wagowych

Otrzymana kompozycja żywicy z utwardzaczem jest jednolitą klarowną cieczą, która w temperaturze pokojowej może być przechowywana w ciągu kilku dni bez wyraźnej zmiany lepkości. W temperaturze 120°C lepkość kompozycji wynosi 15 cp, a czas żelowania 12 godzin. Po wprowadzeniu przyspieszacza — dwumetyloaniliny w ilości 1% w stosunku do masy całej kompozycji czas żelowania w 120°C skraca się do 2 godzin. Tworzywo epoksydowe uzyskane przez utwardzenie kompozycji w 150°C przez 120 godzin posiada wytrzymałość cieplną według Vicata 120°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania żywic epoksydowych za pomocą stopów, w skład których wchodzi wysokotopliwe bezwodniki, zwłaszcza sześciocloroendometylenoczworowodoroftalowy, znamienny tym, że małowaznaczką ciekłą w pokojowej temperaturze lub niskotopliwą żywicą epoksydową miesza się ze stopem ciekłej mieszaniny adduktów terpenów z bezwodnikiem maleinowym (BTM), wydzielonych z zawierającego poza tym polimer i nieprzereagowane terpeny produktu reakcji, z bezwodnikiem stałym w temperaturze pokojowej w stosunku wagowym 1:0, 1—10, ewentualnie dodaje przyspieszacze, po czym ogrzewa się w celu utwardzenia.

Instytut Tworzyw Sztucznych

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej