

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

81117

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵ 51/74

Zgłoszono: 29.09.1970 (P. 143 557)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 51/74

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Twórcy wynalazku: Bogdan Niemczewski, Andrzej Rumiński
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania mieszanek nienasyconych żywic poliestrowych z płatkowym proszkiem alumiiniowym i ewentualnie innymi wypełniaczami.

Do utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych stosowane są obecnie w praktyce substancje zwane inicjatorami. Jako inicjatory stosowane są nadtlenki i wodoronadtlenki organiczne, najczęściej w postaci roztworów lub past. Substancje te wprowadza się do żywicy w ilości 2,0–5,0%. Przy utwardzaniu żywic poliestrowych w temperaturach pokojowych stosowane są ponadto oprócz inicjatorów substancje znane pod wspólną nazwą aktywatorów. Mają one na celu obniżenie tak zwanego progu temperaturowego działania inicjatorów. Spośród aktywatorów w praktyce niemal wyłącznie stosuje się dwa typy, a mianowicie roztwory rozpuszczalnych w żywicy organicznych soli kobaltu oraz aminy, zwłaszcza dwumetyloanilinę. Aktywatory dodaje się do żywicy w ilości dziesiątych części procenta.

Stosowany powszechnie sposób utwardzania żywic poliestrowych przy pomocy nadtlenkowych inicjatorów z dodatkiem aktywatorów jest skuteczny i łatwy. Posiada również jednak pewne ujemne strony. Jedną z nich jest konieczność ścisłego odmierzenia aż dwóch substancji, przy czym każdą z nich trzeba osobno dodać do żywicy i dokładnie wymieszać z nią. Inną niedogodnością jest fakt, że nadtlenki organiczne są substancjami niebezpiecznymi przy transporcie i przechowywaniu. Między innymi dlatego właśnie zazwyczaj stosuje się je w postaci past lub roztworów w plastyfikatorach. Natomiast plastyfikatory wprowadzone wraz z nadtlenkami do żywicy pogarszają często szereg własności produktu końcowego. Idealny, byłby taki utwardzacz żywic poliestrowych, który nie wymagałby dodatkowego stosowania aktywatora, a jednocześnie byłby pozbawiony wymienionych wyżej ujemnych cech inicjatorów nadtlenkowych.

Nieoczekiwanie okazało się, że w przypadku stosowania żywic poliestrowych zawierających jako wypełniacz płatkowy proszek alumiiniowy, utwardzaczem takim może być według wynalazku woda lub wodny roztwór, zwłaszcza wodny roztwór silnego kwasu. Roztwór taki, wprowadzony do mieszanki żywicznej w ilości powyżej 0,7%, korzystnie w ilości 1–3%, zdolny jest utwardzić ją w takim samym mniej więcej czasie jak środki tradycyjne, przy czym własności wytrzymałościowe produktu mogą być w pełni zadowalające.

Mechanizm procesu zachodzącego przy stosowaniu sposobu według wynalazku jest prawdopodobnie następujący: Po zmieszaniu proszku alumiiniowego z żywicą poliestrową, stearyną, której cienka warstewka

pokrywa powierzchnię każdego płatką proszku aluminiowego, rozpuszcza się w żywicy. W ten sposób powierzchnia aluminium, nie pokryta występującą zwykle na aluminium w atmosferze powietrza warstwą tlenku, uzyskuje bezpośrednią styczność z żywicą, a tym samym również z zawartymi w żywicy innymi substancjami. Wprowadzona do żywicy woda lub wodny roztwór reaguje z aluminium z wydzielaniem atomowego wodoru. Wydzielający się w reakcji wodór „in statu nascendi” spełnia prawdopodobnie rolę wolnych rodników powstających przy stosowaniu inicjatorów nadtlenkowych i inicjuje proces utwardzania się żywicy. Oczywiście nie cała ilość wydzielającego się w reakcji wodoru spełnia tę rolę. Część wodoru łączy się w cząsteczki H_2 i w tej postaci opuszcza natychmiast środowisko reakcji. Inna część reaguje zapewne z podwójnymi wiązaniami monomeru, wysycając całkowicie wiązanie nienasycone i przekształcając na przykład styren w etylobenzen. W podobny sposób wysycać może wodór część nienasyconych wiązań w cząsteczkach poliestrów — konsekwencją tego byłoby uelastycznienie produktu kopolimeryzacji. I wreszcie część wodoru wysycać może tylko jedno z dwóch wiązań powstających z rozerwania wiązania nienasyconego w monomerze, a utworzony rodnik podstawiać się może w miejscach nienasyconych wiązań poliestru, tworząc łańcuchy boczne, nie mające zdolności sieciowania polimeru. W różnych warunkach przeważają zapewne różne z wymienionych reakcji lub reakcja kopolimeryzacji monomeru z poliestrem czyli utwardzania żywicy.

W przypadku dodania do mieszanki samej wody własności wytrzymałościowe produktu są niskie. Wydaje się prawdopodobne, że w tym przypadku przeważa któraś z reakcji ubocznych. Przy użyciu zamiast wody roztworu wodnego silnego kwasu, górę bierze najprawdopodobniej reakcja kopolimeryzacji — produkty utwardzone kwasem posiadają bowiem stosunkowo wysokie wskaźniki wytrzymałościowe.

O intensywności zachodzącej reakcji kopolimeryzacji wnioskować można mierząc czas żelowania mieszanki. Fig. 1 przedstawia wykres zależności czasu żelowania T w minutach, mieszanki żywicy Polimal 100 (styrenowy roztwór produktu polikondensacji bezwodników maleinowego i ftalowego z glikolem propylenowym) 80% z proszkiem aluminiowym 20% w temperaturze $28^\circ C$, w zależności od procentowej zawartości wody w tej mieszance (w stosunku do ciężaru mieszanki żywicy z proszkiem). Z wykresu widać, że przy ilościach wody niższych od około 1% zwiększenia jej zawartości o każdy niewielki nawet ułamek procenta bardzo znacznie obniża czas żelowania. Najniższy czas żelowania osiąga się przy zawartości wody 1–3%, zwłaszcza 1,2–1,8%. Powyżej obserwuje się już niewielki wprawdzie, ale systematyczny wzrost czasów żelowania. Stwierdzone zostało drogą licznych doświadczeń, że przy stosowaniu innych procentowych zawartości proszku Al w mieszance i przy innych temperaturach bezwzględne wartości czasów żelowania są wprawdzie różne, jednak przebieg krzywej jest analogiczny a minimalny czas żelowania wypada w granicach 1,2–1,8% zawartości wody.

W opisanych wyżej doświadczeniach jako czynnik powodujący żelowanie mieszanki żywicy z wypełniaczem Al według wynalazku stosowana była czysta woda.

Istotne byłoby ustalenie jak zachowywałyby się użyte zamiast wody wodne roztwory o odczynie kwaśnym lub zasadowym. Dla wyjaśnienia powyższego zagadnienia wykonano następujące doświadczenie: Do jednakowych naważek mieszanki 80% Polimalu 100 z 20% proszku Al dodano po 2% roztworów wodnych o ściśle określonych wartościach pH i mierzono czas żelowania w temperaturze około $24^\circ C$. Wyniki doświadczenia przedstawia w formie wykresu fig. 2. Jak widać z wykresu czasy żelowania mieszanek zawierających roztwory o pH od 3 do 12,5 układają się mniej więcej na tym samym poziomie. Dopiero przy pH o wartościach niższych niż 3 krzywa zależności czasu żelowania od pH gwałtownie załamuje się i spada. Oznacza to, że użycie jako dodatku do mieszanki żywicy z proszkiem Al, w celu spowodowania utwardzania tej mieszanki, silnie kwaśnego wodnego roztworu jest znacznie efektywniejsze niż użycie samej wody.

Dla sprawdzenia jaki wpływ ma czas żelowania mają bardziej stężone kwasy wykonano doświadczenie, którego wyniki przedstawia wykres na fig. 3. Do doświadczenia użyto opisaną wyżej mieszanekę dodając po 2% wodnego roztworu kwasu siarkowego o różnej procentowej zawartości kwasu (w $t^\circ = 25^\circ C$). Z wykresu widać, że do zawartości kwasu w wodzie około 1% ($pH = 0,75$) czasy żelowania bardzo znacznie spadają w miarę wzrostu stężenia kwasu. Powyżej 1% obserwuje się dalszy spadek czasów żelowania, jednak już w stopniu coraz mniejszym. Tak więc roztwory silnych kwasów znacznie szybciej i lepiej utwardzają mieszanki żywicy poliestrowych z proszkiem Al sposobem według wynalazku.

Z wykresu przedstawionego na fig. 1 wynika, że przy 1,2–1,8% dodatku wody efekt utwardzania jest najszybszy. W celu stwierdzenia czy dotyczy to również silnych kwasów wykonano doświadczenie analogiczne do tego, którego wyniki przedstawiono na fig. 1 z tym, że zamiast wody używano 10% roztworu H_2SO_4 , (temperatura podczas prób wynosiła około $23^\circ C$). Wyniki doświadczenia pokazuje fig. 4. Jak się okazało, również i w tym przypadku początkowy odcinek wykresu jest prawie pionowo usytuowaną linią prostą. Powyżej 1% dodatku roztworu kwasu przebieg krzywej jest już jednak inny. Nie daje się tu zaobserwować (jak to było na fig. 1) minimum czasu żelowania. W zakresie od 1 do 8% dodatku roztworu kwasu czasy żelowania maleją w stopniu coraz to mniejszym aby wreszcie przy ilościach przewyższających 8% ustalić się na niemalże równym

poziomie. Oznacza to, że optymalny dodatek roztworu silnego kwasu przy utwardzaniu żywic sposobem według wynalazku wynosi 1–8%, zwłaszcza 2–5%.

Wykres zależności czasu żelowania od pH przedstawiony na fig. 2 kończy się przy pH = 12,5. Dla zobrazowania zachowania się bardziej stężonych ługów wykonano doświadczenie, którego wyniki pokazuje fig. 5. Użyto taką samą mieszankę jak w poprzednich doświadczeniach, dodając po 2% roztworu o różnej procentowej zawartości NaOH ($t^\circ = 22^\circ\text{C}$). Na krzywej tym razem daje się zaobserwować wyraźne, chociaż niewielkie obniżenie czasów żelowania przy zawartości w wodzie do około 2,5% NaOH, przy czym minimum wypada przy 1,2–1,7% NaOH. Zwiększanie zawartości NaOH w roztworze powyżej 1,5% powoduje najpierw duży wzrost czasów żelowania, później (powyżej 2,5%) nieznaczny wzrost ponad poziom uzyskiwany przy stosowaniu czystej wody i wreszcie, przy stężeniach przewyższających około 25%, powtórny spadek czasów żelowania. Tak więc przy stosowaniu w sposobie według wynalazku roztworów ługu, ich procentowa zawartość w wodzie winna wynosić do 2,5%, korzystnie 1,2–1,7% lub przewyższać 30%.

Oprócz kwasowości i alkaliczności dodawanego roztworu efekt utwardzania sposobem według wynalazku w bardzo znacznym stopniu zależy zwłaszcza od dwóch jeszcze czynników. Pierwszym z tych czynników jest zawartość w mieszance proszku alumiiniowego oraz jakość tego proszku. Oczywiście jest, że im większy procent proszku alumiiniowego zawarty jest w mieszance, tym większa ilość wodoru może się wydzielić, a tym samym, tym większy jest efekt utwardzania. Zależność czasu żelowania mieszanki (w minutach) od procentowej zawartości (w stosunku do żywicy) proszku alumiiniowego w Polimalu 100 z dodatkiem 2,5% wody, w temperaturze około 24°C , przedstawia wykres na fig. 6. Odnośnie jakości proszków alumiiniowych, stosowanych w mieszankach utwardzanych sposobem według wynalazku, zwrócić należy uwagę na stopień ich rozdrobnienia – im większy stopień rozdrobnienia tym proszki są „aktywniejsze”. Ponadto dużą rolę gra również czas przechowywania proszku od chwili jego wyprodukowania. Proszki starsze są mniej „aktywne”. Drugim czynnikiem mającym bardzo duży wpływ na efekt utwardzania sposobem według wynalazku jest temperatura. Wykres zależności czasu żelowania od temperatury dla mieszanki 80% Polimalu 100 i 20% proszku alumiiniowego z dodatkiem 2% wody, przedstawiony jest na fig. 7. Z wykresu tego widać, że do temperatury około 20°C wpływ tego czynnika na czas żelowania jest decydujący. W zakresie $20\text{--}35^\circ\text{C}$ wpływ temperatury stopniowo zmniejsza się, pozostając jednak ciągle znacznym. Dopiero powyżej $35\text{--}40^\circ\text{C}$ wpływ temperatury na czas żelowania jest niewielki, a bezwzględne wartości czasów żelowania najniższe. Oznacza to, że korzystnym jest przeprowadzanie utwardzania sposobem według wynalazku w temperaturach powyżej 20°C , najlepiej powyżej 40°C .

Utwardzanie żywic sposobem według wynalazku przeprowadza się dodając do mieszanki żywicznej wodę lub wodny roztwór, zwłaszcza silnego kwasu. Osiągane własności wytrzymałościowe wyrobów są w wielu wypadkach dobre. Często jednak, zwłaszcza przy stosowaniu samej wody, nie są one wystarczające i korzystny wpływ na utwardzanie wywiera wówczas niewielki dodatek tradycyjnych, nadtlenkowych lub wodoronadtlenkowych inicjatorów jako współutwardzaczy. Dodatek w sposobie według wynalazku nadtlenkowego inicjatora rzędu nawet poniżej 0,05%, zastosowany razem z dodatkiem wody lub wodnego roztworu pozwala osiągać bardzo dobre własności wytrzymałościowe produktu.

Sposób według wynalazku ma wprawdzie, ze względu na konieczność obecności w mieszance proszku alumiiniowego, ograniczoną możliwość zastosowania, jednak tam wszędzie gdzie z różnych względów obecność proszku alumiiniowego jako wypełniacza jest korzystna, stosowanie tego sposobu może mieć duże praktyczne znaczenie zarówno ze względów technologicznych o których była mowa poprzednio, jak i z powodów ekonomicznych.

Przykład I. W moździerzu porcelanowym uciera się kit szpachlowy o składzie:

Polimal 109 (sterynowy roztwór produktu polikondensacji bezwodników maleinowego i ftalowego z glikolem propylenowym)	70 części wagowych
Proszek alumiiniowy	25 części wagowych
Krzemionka koloidalna	3 części wagowe
Eter poliglikolowy (substancja powierzchniowo-czynna)	2 części wagowe

Bezpośrednio przed wykorzystaniem kitu szpachlowego dodaje się 2 części wagowe 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego i dokładnie miesza się.

Czas żelowania kitu w temperaturze 20°C wynosi 35 minut

Czas utwardzania w temperaturze 20°C – około 3 godziny.

Czas utwardzania w temperaturze 50°C – około 1,5 godziny.

Wytrzymałość na zrywanie kitu, sprawdzona przy pomocy stosowanej zwykle dla kitów szpachlowych metody „ósemek”, wynosi 112 kg/cm^2 . Ten sam kit utwardzony przy pomocy tradycyjnych utwardzaczy (wodoronadtlenek metyloetyloketonu – naftenian kobaltu) posiadał wytrzymałość na zrywanie 128 kg/cm^2 .

Przykład II. Wykonano kit szpachlowy w składzie jak w przykładzie I. Do utwardzenia kitu zastosowano 2 części wagowe wody. Z kitu wykonano odlewy w kształcie „ósemek”, które utwardzono w cieplarni o temperaturze 60°C , a następnie w tej samej temperaturze 60°C , sezonowano w ciągu 3 dni. Wytrzymałość na zrywanie utwardzonego w ten sposób z zastosowaniem wody kitu szpachlowego wynosiła około 25 kg/cm^2 .

Przykład III. Kit szpachlowy o składzie podanym w przykładzie I, utwardzono w temperaturze pokojowej dodatkiem 2% wody, 0,5% 50% roztworu wodronadtlenku metyloetyloketonu (ketonox) i 0,2% styrenowego roztworu naftenianu kobaltu (o zawartości 2% kobaltu). Z kitu wykonano odlewy w kształcie „ósemek”, które sezonowano przez 3 dni w temperaturze pokojowej. Wytrzymałość na zrywanie kitu wynosiła około 130 kg/cm^2 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, zawierających jako wypełniacz płatkowy proszek aluminiowy i ewentualnie inne, znane składniki, z n a m i e n n y t y m, że jako utwardzacz lub współutwardzacz stosuje się wodę lub wodne roztwory kwasów lub zasad.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodę w ilości 1–3%, zwłaszcza 1,2–1,8% w stosunku do wagi mieszanki żywicznej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że wraz z wodą lub wodnymi roztworami stosuje się jako współutwardzacz inicjator nadtlenny lub wodoronadtlenkowy, ewentualnie z dodatkiem odpowiedniego aktywatora.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodny roztwór kwasu stosuje się roztwór kwasu posiadający pH o wartości niższej od 3.

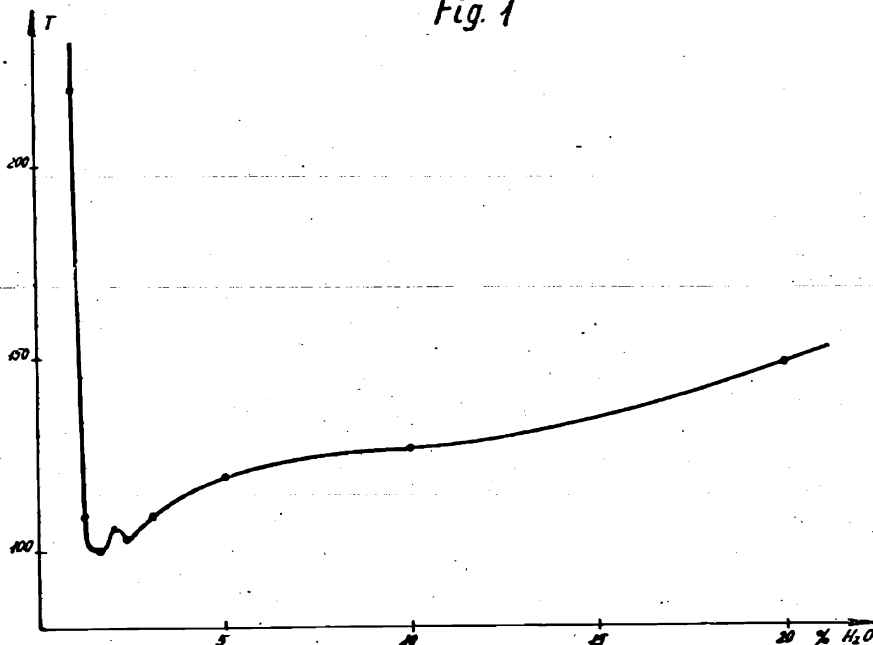
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodny roztwór kwasu stosuje się roztwór silnego kwasu o stężeniu powyżej 1%.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, z n a m i e n n y t y m, że roztwór kwasu stosuje się w ilości 1–8%, zwłaszcza 2–5% w stosunku do wagi mieszanki żywicznej.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako roztwór ługu stosuje się roztwór o stężeniu do 2,5% korzystnie 1,2–1,7%.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako roztwór ługu stosuje się roztwór o stężeniu przewyższającym 30%.

Fig. 1



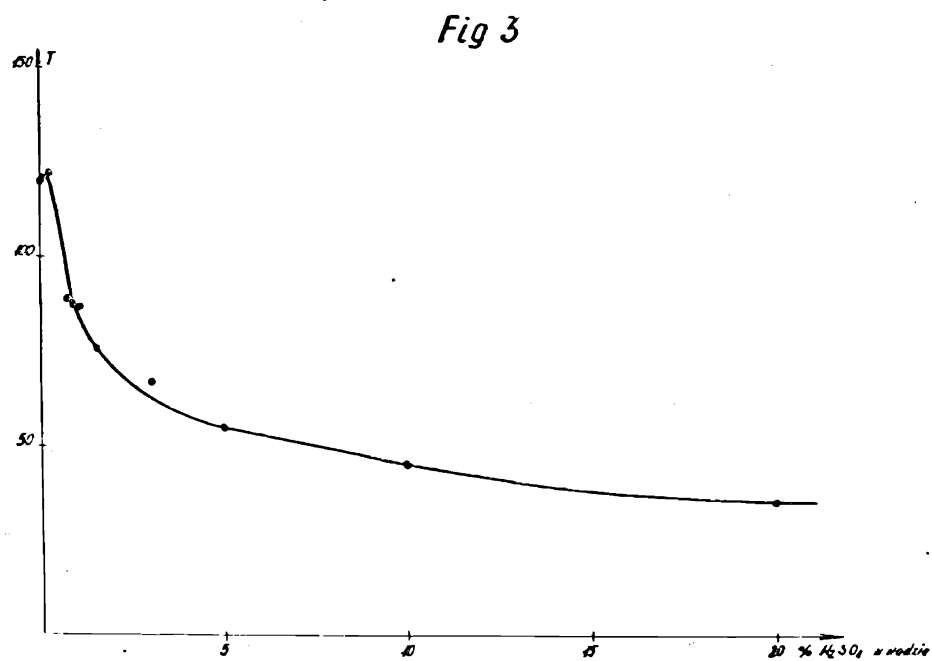
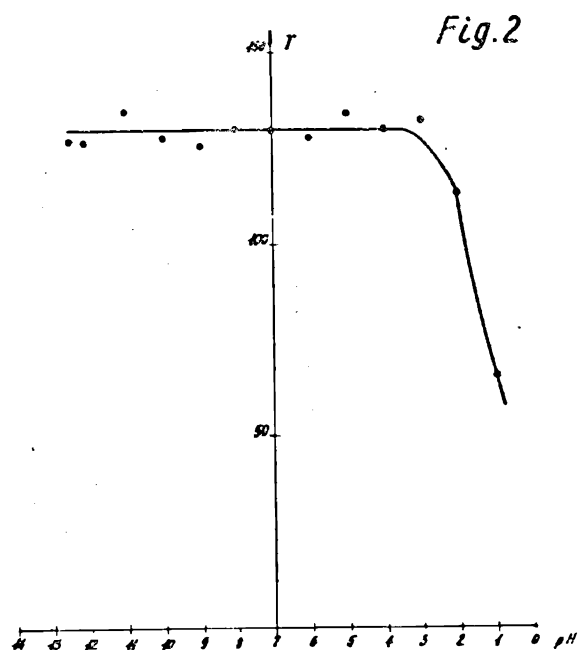


Fig 4

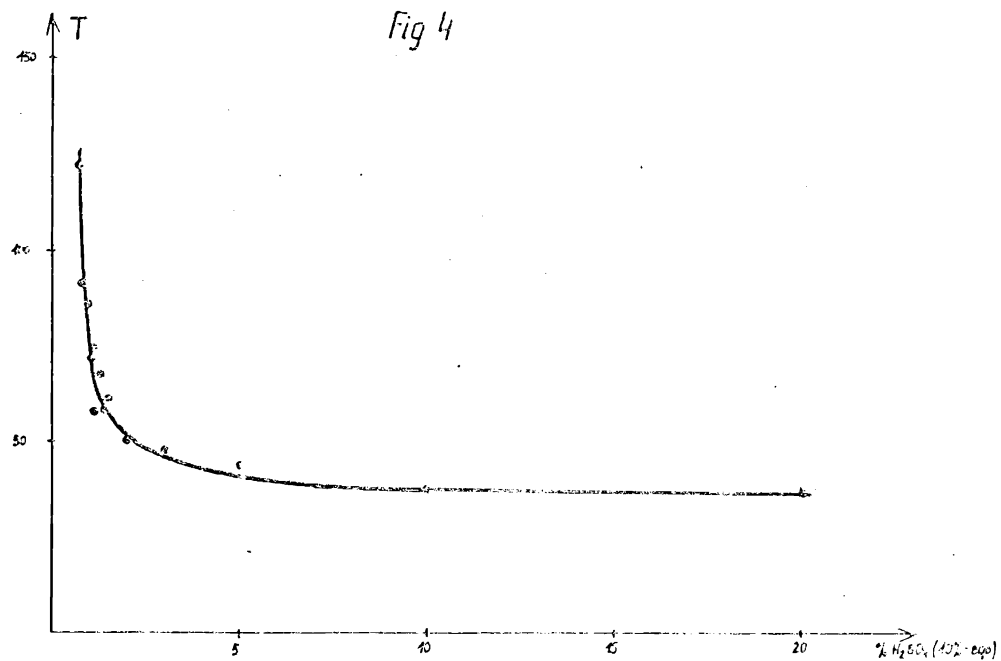


Fig 5

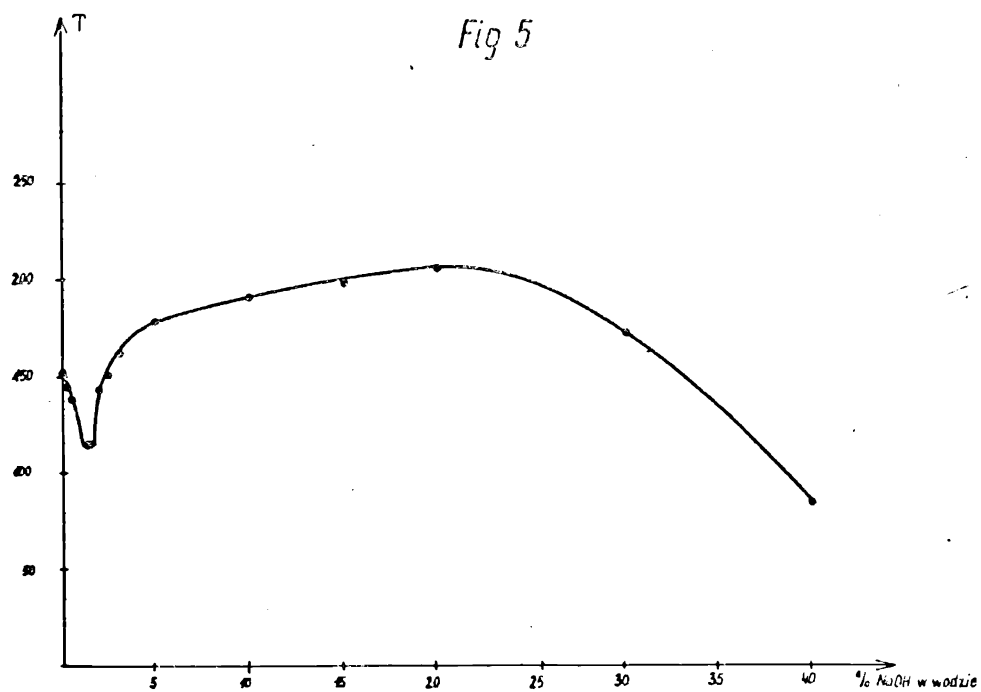


Fig 6

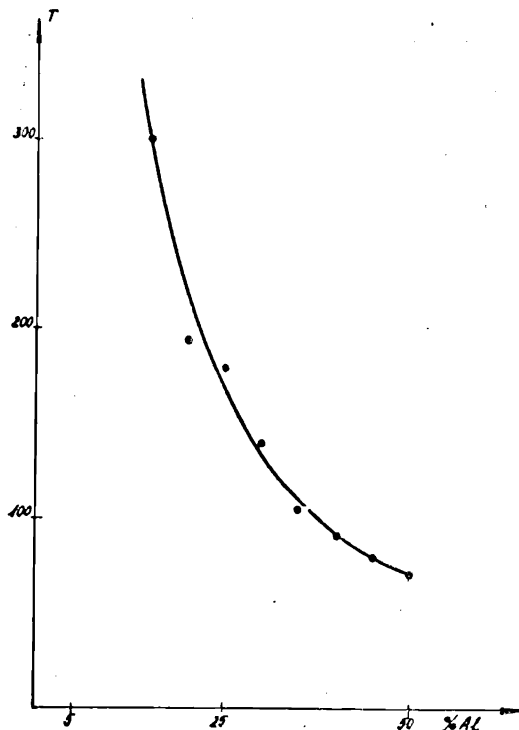


Fig 7

