



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

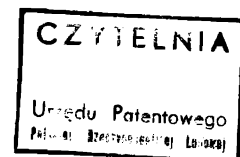
Int. Cl.³ C08L 67/06
C08G 63/76

Zgłoszono: 84 06 14 (P. 248245)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 04 24

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31



Twórcy wynalazku: Halina Szalińska, Mirosław Pietrzak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób modyfikacji żywicy poliestrowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji żywicy poliestrowej występującej pod nazwą handlową Polimal-109 stosowanej w przemyśle elektrotechnicznym.

Żywice poliestrowe, szczególnie utwardzone radiacyjnie, odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi, dobrą wytrzymałością mechaniczną oraz małą wrażliwością na działanie wilgoci. Jednakże ze względu na duży skurcz polimeryzacyjny, powodujący pękanie odlewów i stosunkowo niską odporność termiczną mają ograniczoną możliwość zastosowania w przemyśle elektrotechnicznym i ustępują miejsca znacznie droższym i trudniejszym w stosowaniu żywicom epoksydowym.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 111 772 sposób modyfikacji żywicy poliestrowej, przeznaczonej do zalewania elementów elektrycznych, prowadzący do zmniejszenia skurczu, polegający na dodaniu około 10% wagowych żywicy epoksydowej zawierającej wiązania nienasycone, a następnie na utwardzeniu promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$, dawką $1,5 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. W sposobie tym uzyskano 2,8% objętościowych skurczu żywicy.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 348 499 podano sposób otrzymywania żywic poliestrowych, odpornych termicznie i o małym skurczu. Kompozycje takie uzyskano w wyniku polikondensacji polioliu (alkohol wielowodorotlenowy) z produktem reakcji zhydrolizowanego nienasyconego bezwodnika dwukarboksylowego i mieszaniny węglowodorów C_{10} zawierającej 66–99% dwucyklopentadienu. Roztwór styrenowy 30% otrzymanej żywicy utwardzano nadtlakiem benzoilu w obecności naftienianu kobaltu. Utwardzone próbki żywicy miały temperaturę odkształcenia cieplnego 419 K i skurcz termiczny 1,85% po 24 h w temperaturze 483 K.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 263 417 podano sposób podwyższenia stabilności cieplnej kompozycji żywicy poliestrowej w temperaturze 343 K do 369 K, w wyniku wprowadzenia do żywicy sieciującego kopolimeru metakrylanu metylu i metakrylanu allilu.

Lakiery elektroizolacyjne o dobrej stabilności wymiarów oraz znakomitej odporności na ciepło i wilgoć uzyskano w wyniku modyfikacji nienasyconej żywicy poliestrowej nowolakową żywicą epoksydową w ilości 5–40% wagowych w stosunku do poliestru. Sposób ten podano w japońskim opisie patentowym nr 8 116 563.

W opisie patentowym Związku Radzieckiego nr 834 037 podano sposób otrzymywania kompozycji polimerowych o dobrych właściwościach fizyko-mechanicznych, dobrej odporności

cieplnej oraz charakteryzującej się niską temperaturą utwardzania. Produkt reakcji glikolu dwuetylenowego, bezwodnika maleinowego oraz bezwodnika ftalowego rozpuszczono w kwasie akrylowym jako monomerze sieciującym. Do roztworu żywicy dodawano tlenki lub wodorotlenki magnezu, wapnia oraz baru w ilości 105–112 części wagowych w stosunku do żywicy.

Znany jest także sposób zwiększania temperatury mięknięcia utwardzonych żywic poliestrowych, polegający na wprowadzeniu do żywicy metalu i chemicznym połączeniu go z łańcuchem poliestrowym. Żywice poliestrowe otrzymywane na bazie soli magnezu i wapnia, monohydroksyetyloftalanu, bezwodnika maleinowego i metakrylanu metylu charakteryzowały się odkształceniem cieplnym w temperaturze 383 K. Sposób ten jest opisany w czasopiśmie „Journal Macromolecular Science Chemistry” A-10/6/, 1143 (1976). W czasopiśmie „Wysokomolekularnyje Sojedinienija” B, 15,3 (1973) opisano sposób podwyższania temperatury mięknięcia, polegający na wprowadzeniu pochodnych ferrocenu do łańcucha poliestru nienasyconego i powodujący znaczne podwyższenie parametrów fizyko-mechanicznych żywicy.

Sposób ten zapewnia uzyskanie wzrostu stabilności termicznej czystej żywicy z temperatury 383 K do 493 K.

Znany jest również z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2 339 509, sposób modyfikacji żywicy polegający na wprowadzeniu do żywicy poliestrowej tlenku magnezu, który przyspieszał proces sieciowania. Do pełnego usieciowania żywicy z tlenkiem magnezu zastosowano dawkę promieniowania elektronowego $3,0 \cdot 10^4$ Gy, gdy tymczasem dla żywicy bez tlenku konieczna była dawka $5,0 \cdot 10^4$ Gy promieniowania elektronowego.

Sposób modyfikacji żywicy poliestrowej według wynalazku polega na tym, że do nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się akrylany metali, korzystnie akrylan sodu, akrylan potasu, akrylan wapnia, akrylan magnezu, akrylan baru, akrylan miedzi, akrylan żelaza, akrylan manganu, akrylan kobaltu, korzystnie w ilości 0,05–3,0% w zależności od rodzaju akrylanu. Akrylany metali równorzędnie ze styrenem biorą udział w sieciowaniu żywicy ze względu na obecność w ich cząsteczkach wiązania podwójnego. Jednocześnie tworzą one z cząsteczkami oligomeru wiązania wodorowe, asocjaty obdarzone ładunkiem elektrycznym i związane z głównym łańcuchem. W celu podwyższenia parametrów wytrzymałościowych modyfikowanej żywicy wprowadza się do niej mączkę kwarcową w ilości 1 części wagowej mączki na 1 część wagową żywicy. Tak zmodyfikowaną żywicę poddaje się następnie utwardzaniu za pomocą promieniowania $\gamma^{60}\text{Co}$ o mocy dawki $2,0\text{--}7,0 \cdot 10^4$ Gy/h.

W sposobie według wynalazku drobno sproszkowane akrylany metali wprowadza się do żywicy i przez intensywne mieszanie rozprowadza równomiernie w całej masie, aż do uzyskania klarownego przezroczystego roztworu. Metal połączony chemicznie z żywicą powoduje w ostatecznym efekcie zmniejszenie skurczu objętościowego żywicy i podwyższenie jej odporności termicznej.

Sposób modyfikacji według wynalazku ilustrują bliżej podane niżej przykłady oraz tabela, w której umieszczono wyniki pomiarów właściwości utwardzonej żywicy poliestrowej.

Przykład I. Do 1 kg żywicy poliestrowej, o nazwie handlowej Polimal-109, dodano 30 g akrylanu sodu w postaci pasty w styrenie, po czym mieszano mieszadłem propellerowym o 144 obr/min. w czasie 1,0 h, a następnie pozostawiono mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej do chwili całkowitego rozpuszczenia akrylanu. Tak zmodyfikowaną żywicę poddano następnie utwardzeniu w temperaturze pokojowej, w cylindrycznej formie aluminiowej za pomocą promieniowania γ dawką $2,0 \cdot 10^4$ Gy. Wyniki utwardzania radiacyjnego żywicy, czyli skurcz objętościowy, zawartość frakcji nierozpuszczalnej oraz temperaturę mięknięcia według Vicata zestawiono w tabeli.

Przykład II. Do 1 kg żywicy poliestrowej Polimal-109 dodano 30 g czystego akrylanu potasu w postaci pasty w styrenie. Żywicę dokładnie mieszano w celu rozpuszczenia soli, po czym $0,1 \text{ dm}^3$ tak zmodyfikowanej żywicy poddano utwardzaniu radiacyjnemu jak w przykładzie I. Wyniki pomiarów utwardzonej kompozycji zestawiono w tabeli.

Przykład III. Do 1 kg żywicy poliestrowej Polimal-109 dodano 30 g akrylanu magnezu w postaci pasty w styrenie. Żywicę dokładnie mieszano w celu rozpuszczenia soli, po czym $0,1 \text{ dm}^3$ tak zmodyfikowanej żywicy poddano utwardzeniu radiacyjnemu dawką $2,0 \cdot 10^4$ Gy. Uzyskane wyniki pomiarów właściwości utwardzonej żywicy przedstawiono w tabeli.

Przykład IV. Do 1 kg żywicy poliestrowej Polimal-109 dodano 30 g akrylanu wapnia w postaci pasty w styrenie. Żywicę dokładnie mieszano aż do rozpuszczenia soli, po czym poddano ją utwardzaniu promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$ o mocy dawki $0,5 \cdot 10^4 \text{ Gy/h}$. Do pełnego utwardzenia kompozycja ta wymagała dawki $5,0 \cdot 10^3 \text{ Gy}$. Po utwardzeniu kompozycję poddano badaniom, których wyniki umieszczono w tabeli.

Przykład V. Do 0,5 kg kompozycji otrzymanej jak w przykładzie IV, dodano 0,5 kg mączki kwarcowej. Po dokładnym wymieszaniu, kompozycję utwardzono promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$ dawką $5,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Wyniki pomiarów utwardzonej kompozycji zestawiono w tabeli.

Przykład VI. Do 0,5 kg Polimalu-109 dodano 15 g akrylanu baru w postaci pasty w styrenie i dokładnie wymieszano w celu równomiernego rozprowadzenia soli w całej masie żywicy. Tak zmodyfikowaną żywicę poddano utwardzeniu radiacyjnemu dawką $7,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Uzyskane wyniki pomiarów właściwości zestawiono w tabeli.

Przykład VII. Do 0,5 kg Polimalu-109 dodano 2,0 g akrylanu żelaza. Kompozycję mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia soli, po czym poddano ją utwardzaniu radiacyjnemu, przy czym do pełnego usieciowania konieczna była dawka $5 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Wyniki badań właściwości utwardzonej żywicy przedstawiono w tabeli.

Przykład VIII. Do 0,5 kg Polimalu-109 dodano 0,5 g akrylanu miedzi. Po dokładnym wymieszaniu kompozycję poddano utwardzaniu promieniami γ o mocy dawki $0,5 \cdot 10^4 \text{ Gy/h}$. Wyniki pomiarów właściwości utwardzonej żywicy umieszczono w tabeli.

Przykład IX. Do 1 kg żywicy poliestrowej Polimal-109 dodano 30 g akrylanu manganu w postaci pasty w styrenie. Żywicę dokładnie mieszano w celu rozpuszczenia soli, po czym $0,1 \text{ dm}^3$ tak zmodyfikowanej żywicy poddano utwardzaniu radiacyjnemu dawką $3,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli.

Przykład X. Do 1 kg żywicy poliestrowej Polimal-109 dodano 30 g akrylanu kobaltu w postaci pasty w styrenie. Po dokładnym rozpuszczeniu soli $0,1 \text{ dm}^3$ zmodyfikowanej żywicy poddano utwardzaniu radiacyjnemu dawką $7,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Wyniki pomiarów właściwości tak utwardzonej żywicy przedstawiono w tabeli.

Przykład XI. Do 0,5 kg żywicy zamodyfikowanej akrylanem kobaltu, jak w przykładzie X, wymieszano dokładnie z 0,5 kg mączki kwarcowej. Tak otrzymaną kompozycję utwardzono promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$ dawką $7,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$. Wyniki badań właściwości przedstawiono w tabeli.

Przykład XII. W celach porównawczych poddano także utwardzaniu radiacyjnemu żywicę poliestrową Polimal-109. Sposób utwardzania był analogiczny jak żywicy modyfikowanej w przykładzie I. Wyniki pomiarów właściwości po zakończeniu utwardzania zestawiono w tabeli.

T a b e l a

Nr przykładu	Skład kompozycji żywicy	Dawka $\times 10^4$ [Gy]	Skurcz [% obj.]	Zawartość frakcji usieciowanej [% wag.]	Temperatura mięknięcia wg Vicata [K]
1	2	3	4	5	6
I	Polimal-109				
	Akrylan sodu	2,0	3,5	90,93	363
II	Polimal-109				
	Akrylan potasu	7,0	3,8	88,90	366
III	Polimal-109				
	Akrylan magnezu	2,0	2,9	92,73	373
IV	Polimal-109				
	Akrylan wapnia	5,0	3,9	94,32	381
V	Polimal-109				
	Akrylan wapnia				
	Mączka kwarcowa	5,0	2,5	96,35	397

1	2	3	4	5	6
VI	Polimal-109				
	Akrylan baru	7,0	2,5	92,93	372
VII	Polimal-109				
	Akrylan żelaza	5,0	1,0	89,87	363
VIII	Polimal-109				
	Akrylan miedzi	5,0	3,4	91,46	358
IX	Polimal-109				
	Akrylan manganu	3,0	2,4	91,63	371
X	Polimal-109				
	Akrylan kobaltu	7,0	1,9	92,07	371
XI	Polimal-109				
	Akrylan kobaltu				
	Mączka kwarcowa	7,0	0,8	94,53	392
XII	Polimal-109	5,0	8,2	93,32	350

Z przedstawionej tabeli wynika, że modyfikacja żywicy poliestrowej Polimal-109 akrylanami metalu sodu, potasu, magnezu, wapnia, baru, żelaza, miedzi, manganu oraz kobaltu powoduje zmniejszenie skurczu objętościowego żywicy utwardzonej radiacyjnie z 8,2% do 3,9–1,0%, zwiększenie temperatury mięknienia o 8–30 K. Zawartość frakcji usieciowanej dla kompozycji modyfikowanych akrylanami wapnia jest nieco niższa, niż dla czystej żywicy, jednakże mieści się ona w granicach błędu popełnionego podczas pomiaru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji żywicy poliestrowej, z ewentualnym dodatkiem mączki kwarcowej w stosunku wagowym 1 : 1, polegający na radiacyjnym utwardzeniu, **znamienny tym**, że nienasyconą żywicę poddaje się modyfikacji akrylanami metali, takich jak akrylan sodu, akrylan potasu, akrylan wapnia, akrylan magnezu, akrylan baru, akrylan żelaza, akrylan miedzi, akrylan kobaltu oraz akrylan manganu w ilości 0,05–3,0% wagowych, a następnie otrzymaną kompozycję poddaje się utwardzaniu za pomocą promieniowania $\gamma^{60}\text{Co}$, dawką $2,0\text{--}7,0 \cdot 10^4 \text{ Gy}$.