



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono 04.09.78 (P. 209401)

Int. Cl. C08L 63/00
C08K 5/20

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 13.08.79

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982

Twórcy wynalazku: Irena Słowikowska, Antoni Kozłowski, Krystyna Zawalska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej o zmniejszonej reaktywności, zwłaszcza do celów elastooptycznych, nadającej się do odlewania dużych elementów.

Kompozycje epoksydowe otrzymuje się przez utwardzenie żywicy epoksydowej, które następuje w wyniku zmieszania żywicy z utwardzaczem. Znane kompozycje epoksydowe utwardzane aminami alifatycznymi lub bezwodnikami kwasów organicznych wykazują wiele wad. Kompozycje zawierające aminy alifatyczne są utwardzane w temperaturze pokojowej, ale charakteryzują się krótkim czasem życia i krótkim czasem żelowania. Uniemożliwia to przygotowanie większej ilości kompozycji, z powodu żelowania kompozycji przed jej przetworzeniem. Silnie egzotermiczna reakcja utwardzania powoduje, zwłaszcza podczas formowania dużych odlewów, powstawanie znacznych naprężeń pękanie wyrobów. Kompozycje epoksydowe utwardzane bezwodnikami kwasów organicznych charakteryzują się dłuższym czasem życia i dłuższym czasem żelowania, lecz wymagają przygotowania i utwardzania w temperaturze 140–180°C, co znacznie utrudnia i przedłuża proces formowania odlewów.

Kompozycje epoksydowe utwardzane utwardzaczami typu żywic poliaminamidowych otrzymywanych najczęściej z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych lub innych kwasów dwukarboksylowych i wieloamin alifatycznych mimo stosunkowo długiego życia kompozycji i czasu żelowania nie są stosowane w elastooptyce ze

2

względem na słabe własności elastooptyczne (elastooptyczna stała materiałowa wynosi najczęściej powyżej 20 kG/cm. rz. izochr.), niewielki moduł sprężystości i duże pełzanie mechaniczne oraz niską temperaturę zeszklenia. (Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek — Żywice epoksydowe — WNT 1972).

Okazało się, że wad tych pozbawione są kompozycje epoksydowe wytwarzane sposobem według wynalazku. Kompozycje takie otrzymuje się przez zmieszanie żywicy epoksydowej, zwłaszcza ciekłej dianowej żywicy epoksydowej z utwardzaczem aminoamidowym wytworzonym przez kondensację wieloamin alifatycznych, takich jak etylenodwuamina, dwuetylenopięcioamina, trójetylenoczweroamina i czteroetylenopięcioamina z kwasem benzoesowym, fenyllooctowym, octowym lub bezwodnikami tych kwasów w stosunku molowym 0,8 : 1–2. Kompozycja zawiera 0,8–1,2 równoważników molowych utwardzacza w stosunku do ilości żywicy, korzystnie stechiometryczną ilość w przeliczeniu na grupy epoksydowe.

Kompozycje epoksydowe otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się lepszymi własnościami przetwórczymi – dłuższym czasem życia i dłuższym czasem żelowania oraz lepszą odpornością termiczną i wytrzymałością mechaniczną po utwardzeniu niż odpowiednie kompozycje utwardzane aminami alifatycznymi. Kompozycje epoksydowe otrzymane sposobem według wynalazku przewyższają kompozycje utwardzane bezwodnikami organicznymi łatwiejszymi warunkami przy-

gotowania i utwardzenia kompozycji.

Kompozycja otrzymywana przez zmieszanie stechiometrycznej ilości w przeliczeniu na grupy epoksydowe diaminowej żywicy epoksydowej Epilux 5 i aminomidowego utwardzacza otrzymanego przez kondensację wielomian alifatycznych, takich jak etylenodwumian, dwutylenotrójmian, trójtetylenoczwernian lub czterotylenokwintarian z kwasem benzoesowym, fenyl-octowym, octowym lub bezwodnikami tych kwasów, w stosunku molowym 0,8 : 1,2, charakteryzując się czasem życia 75-120 minut, wystarczającym do przetworzenia dłuższym czasem żelowania (2-4 godziny) oraz niższym szczytem temperaturowym (66-88°) niż kompozycja epoksydowa utwardzana trójtetylenoczwernianem, której szczyt temperaturowy wynosi 103°C.

Kompozycje otrzymane sposobem według wynalazku wykazują po utwardzeniu wysoki moduł sprężystości walcowej — około $34000 - 0,900665 \cdot 10^{-1}$ MPa oraz wysoką temperaturę zeszklenia 63-97°C. Kompozycje te są szczególnie przydatne do formowania drobnych odlewów, zwłaszcza do celiw elastooptycznych, ponieważ po utwardzeniu nie wykazują naprężeń wewnętrznych i efektu krępowego czasu.

Przedmiot wynalazku ilustrują przykłady wykonania.

Przykład I. 136 g (1,0 mol) kwasu fenyl-octowego, 146 g (1,0-mol) trójtetylenoczwernianu i 184 g toluenu (rozpuszczalnik azotropujący) ogrzewa się w kielbce okrągłodennej, zaopatrzonej w termometr i chłodnicę z mieszalną azotropową w temperaturze 135°C w ciągu 4 godzin. Następnie oddestylowując się azotrop toluenu — woda stopniowo podnosić temperaturę do 150°C. Po całkowitym oddestylowaniu azotropu i rozpuszczalnika pozostaje utwardzacz aminomidowy w postaci lepkiej cieczy. 100 g diaminowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,50 ogrzewa się do temperatury 110°C w celu namiędzenia śladowych ilości wody. Po ochłodzeniu do temperatury 35°C dodaje się 26,4 g (ilość stechiometryczna w przeliczeniu na grupy epoksydowe) utwardzacza aminomidowego otrzymanego według wyżej opisanego sposobu. Po dokładnym wymieszaniu kompozycję odpowietrza się pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie wlewa do uprzednio przygotowanej formy pokrytej środkiem antyadhezyjnym. Po 24 godzinach utwardzania w temperaturze pokojowej całość wygrzewa się w temperaturze 130°C w ciągu 1 godziny w celu uzyskania stałych właściwości odlewa.

Kompozycja charakteryzuje się następującymi właściwościami:

czas życia	120 minut
czas żelowania	145 minut
szczyt temperaturowy	66°C
temperatura zeszklenia	85°C
moduł sprężystości walcowej	$34036 - 0,900665 \cdot 10^{-1}$ MPa
elastooptyczna stała materiałowa	14,5 kg/cm. rz. miedzi

Przykład II. Do syntezy utwardzacza użyto 122g (1,0 mol) kwasu benzoesowego, 146 g (1,0 mol) trójtetylenoczwernianu i 184 g toluenu. Syntezę przeprowadzono według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymano utwardzacz aminowy w postaci lepkiej cieczy.

Do kompozycji użyto 100 g diaminowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 oraz 25,0 g otrzymanego według sposobu opisanego wyżej utwardzacza z kwasu benzoesowego i trójtetylenoczwernianu. Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano kompozycję o następujących właściwościach:

czas życia	75 minut
czas żelowania	115 minut
szczyt temperaturowy	85°C
temperatura zeszklenia	97°C
moduł sprężystości walcowej	$36175 - 0,900665 \cdot 10^{-1}$ MPa
elastooptyczna stała materiałowa	13,0 kg/cm. rz. miedzi

Przykład III. 102 g (1,0 mol) bezwodnika octowego, 189 g czterotylenokwintarianu i 200 g ksyleno ogrzewano do wrzenia w ciągu 3,5 godzin, oddzielając azotropowo tworzącą się wodę. Następnie oddestylowano ksylen otrzymując utwardzacz w postaci lepkiej cieczy.

Do sporządzenia kompozycji użyto 100 g diaminowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,52 oraz 28,4g otrzymanego wyżej utwardzacza. Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano kompozycję o następujących właściwościach:

czas życia	105 minut
czas żelowania	130 minut
szczyt temperaturowy	72°C
temperatura zeszklenia	68°C
moduł sprężystości walcowej	$28720 - 0,900665 \cdot 10^{-1}$ MPa
elastooptyczna stała materiałowa	12,2 kg/cm. rz. miedzi

Przykład IV. 113 g (0,5 mola) bezwodnika benzoesowego poddano reakcji z 60 g (1,0 mol) etylenodwumianu. Reakcję prowadzono analogicznie jak w przykładzie III, otrzymując utwardzacz w postaci lepkiej cieczy.

Do sporządzenia kompozycji użyto 100 g diaminowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,48 i 26,2 g otrzymanego utwardzacza. Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano kompozycję o następujących właściwościach:

czas życia	84 minuty
czas żelowania	133 minuty
szczyt temperaturowy	87°C
temperatura zeszklenia	92°C
moduł sprężystości walcowej	$26700 - 0,900665 \cdot 10^{-1}$ MPa
elastooptyczna stała materiałowa	12,7 kg/cm. rz. miedzi

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej, zwłaszcza do celiw elastooptycznych, zmuszony tym, że żywicę epoksydową, zwłaszcza ciekłą diaminową żywicę epoksydową miesza się z 0,8-1,2 równoważników molowych w stosunku do ilości żywicy utwardzacza aminomidowego stanowiącego produkt kondensacji wielomian alifatycznych, takich jak etylenodwumian, dwutylenotrójmian, trójtetylenoczwernian lub czterotylenokwintarian z kwasem benzoesowym, fenyl-octowym, octowym lub bezwodnikami tych kwasów, w stosunku molowym 0,8÷1,2.