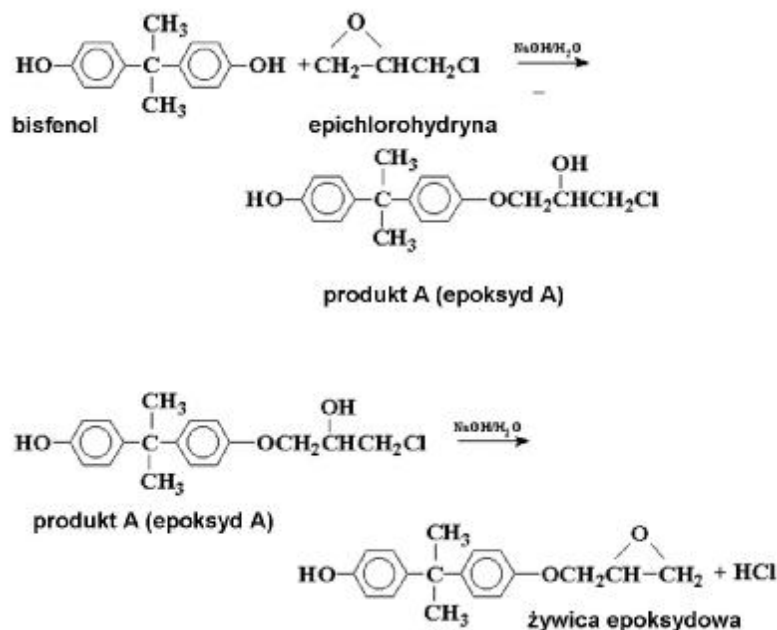


## Ćwiczenie 1.

### Żywice epoksydowe – otrzymywanie i podstawowe właściwości

Żywice epoksydowe są to chemoutwardzalne związki, których cząsteczki zawierają, co najmniej dwie grupy epoksydowe. Żywice epoksydowe są otrzymywane bezpośrednią metodą polikondensacji 1,2-epoksy-3-chloropropanu (epichlorohydryna) z dihydroksylowymi fenolami lub poliglikolami w środowisku alkalicznym (Rys 1).



Rys 1. Schemat otrzymywania żywicy epoksydowej

#### Otrzymywanie

Synteza dienowych żywic epoksydowych przebiega w układzie wielofazowym w środowisku silnie alkalicznym. Żywice epoksydowe są produkowane metodą ciągłą oraz metodą wsadową. Podczas kondensacji dianu i epichlorohydryny nie powstają uboczne lotne produkty reakcji. Powstający produkt A to tzw masa bisfenolowa zwana inaczej składnikiem zasadniczym łączony może być z aminą (lub aminami), które spełniają rolę utwardzacza lub tzw składnika B.

Proces utwardzania żywicy epoksydowej jest reakcją grup epoksydowych i wodorotlenowych obecnych w cząsteczkach żywicy z aktywnymi grupami utwardzaczy. Do utwardzania żywic epoksydowych są stosowane bezwodniki kwasów i poliaminy.

Bezwodniki kwasowe są utwardzaczami reagującymi z żywicami w podwyższonej temperaturze. Bezwodnik ftalowy (nazwa handlowa Utwardzacz F) i bezwodnik heksahydroftalowy to najczęściej stosowane związki z tej grupy. W celu przyspieszenia reakcji, do mieszaniny wprowadza się aminy trzeciorzędowe, np. N,N-dimetyloanilinę, diazobicykloundekan, związki litu, niektóre organiczne związki cyny lub organiczne borany.

Związki aminowe, jak poliamidy alifatyczne, aminy cykloalifatyczne, modyfikowane aminy alifatyczne i cykloalifatyczne, aminy trzeciorzędowe, aminy aromatyczne, modyfikowane aminy aromatyczne, poliaminoamidy, imidazoole stanowią drugą liczną grupę utwardzaczy żywic epoksydowych.

**Uwaga!** Zbyt wysoki udział utwardzacza prowadzi do kleistości, zmiękczenia lub pęcznienia masy. Zbyt niska ilość utwardzacza do max.7% powoduje podwyższenie siły wiążącej z podłożem przy pozostałych cechach bez zmian. Wysoką siłę wiązania z podłożem przypisuje się grupom OH w cząsteczce i częściowo otwartym grupom epoksydowym powyżej mostków wodorowych.

## **Dodatki do żywic epoksydowych**

### **1. Rozcieńczalniki**

Żywice epoksydowe charakteryzują się dużą lepkością, co jest w wielu przypadkach czynnikiem utrudniającym ich stosowanie i przetwarzanie. W celu zmniejszenia lepkości przetwarzanych Mieszanin stosuje się rozcieńczalniki nieaktywne, które nie biorą udziału w reakcji i pozostają nie związane w utwardzonej żywicy (węglowodory aromatyczne, ftalany i metakrylany) oraz rozcieńczalniki aktywne, które reagują z żywicą lub utwardzaczem (etery monoglicydowe alkoholi i fenoli, tlenek styrenu, tlenki olefin i terpenów).

### **2. Napełniacze**

Napełniacze są kolejnym składnikiem kompozycji (nie wszystkich) żywic epoksydowych. Stosowanie napełniaczy przynosi wiele korzyści technologicznych, jak przedłużenie czasu życia kompozycji, stabilność cieplną, ognioodporność itp. Napełniacze – w zależności od postaci, w jakiej są dodawane do żywic epoksydowych – można podzielić na proszkowe, granulowane i włókniste. Aluminium, korund, krzemian glinu, kreda, krzemionka koloidalna, mączka kwarcowa, sproszkowana miedź, mika, mikrokulki szklane, piasek kwarcowy, talk itp. to najczęściej stosowane napełniacze proszkowe. Napełniacze o budowie włóknistej są to na ogół włókna szklane, grafitowe, kwarcowe lub metalowe, rzadziej pochodzenia organicznego. Pewien rodzaj napełniaczy stanowią maty wykonane z włókien i stosowane do wytwarzania laminatów (NP. TEKSTOLIT).

### **3. Barwniki**

Osobną grupę stanowią związki barwiące, które mogą być równocześnie barwnikami i napełniaczami. Związkami barwiącymi mogą być barwniki i pigmenty pochodzenia organicznego i nieorganicznego, jak: biel barytowa ( $BaSO_4$ ), biel cynkowa ( $ZnS$ ), biel tytanowa ( $TiO_2$ ), grafit, sadza itp.

## **Zastosowanie**

Żywice epoksydowe i ich kompozyty znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, lotniczym, elektronicznym, budowlanym. Laminaty (tkaniny z włókna szklanego lub węglowego nasycone żywicą epoksydową) są stosowane do produkcji szybów, karoserii samochodowych, jachtów. Puszki konserwowe maluje się lakierami epoksydowymi. Są one również używane jako syciwa elektroizolujące w elektrotechnice i elektronice. W przemyśle stoczniowym i maszynowym są powszechnie stosowane epoksydowe farby proszkowe. Wykazują one również wysoką odporność na czynniki atmosferyczne. Farby proszkowe stosunkowo łatwo nakłada się na powierzchnię.

Kolejną grupę wyrobów epoksydowych stanowią kleje epoksydowe. Kleje charakteryzują się wysoką przyczepnością do każdego podłoża. Skutecznie mogą zastępować lutowanie, spawanie i nitowanie. W przemyśle samochodowym, elektrotechnicznym i elektronicznym są stosowane wyroby uzyskane z tłoczyw epoksydowych. Szerokie zastosowanie znajdują lane żywice epoksydowe. Są one doskonałym materiałem do izolacji i hermetyzacji przekładników prądowych, przekładników napięciowych, prostowników i kondensatorów. Lane żywice epoksydowe są również stosowane w budownictwie jako materiały uszczelniające i podłogowe.

W Polsce żywice epoksydowe są produkowane pod nazwą Epidian. Epidiany są czystymi dianowymi żywicami epoksydowymi – niezawierającymi rozpuszczalników, rozcieńczalników, wypełniaczy i innych dodatków. W zależności od stosunków molowych substratów (epichlorohydryny, dianu) i warunków kondensacji są otrzymane Epidiany różniące się między sobą wielkością cząsteczki, ilością grup epoksydowych i grup hydroksylowych:

– Epidian® 3, Epidian® 4, Epidian® 5, Epidian® 6 – żywice małocząsteczkowe w postaci lepkich cieczy

- Epidian® 1, Epidian® 2 – żywice średnicząsteczkowe w postaci stałej, o niskiej temperaturze mięknięcia
- Epidian® 010, Epidian® 011, Epidian® 011A, Epidian® 012, Epidian® 013, Epidian® 014, Epidian® 016 – żywice wysokocząsteczkowe w postaci stałej, o wysokiej temperaturze mięknięcia.

Epidiany są stosowane do produkcji lakierów, farb, klejów, syciw, szpachlówek itp. W tabeli 1 zestawiono kompozycje epoksydowe produkcji krajowej wytwarzane na bazie Epidianów.

Tabela 1. Kompozycje wykonane na bazie Epidianów

Symbol kompozycji Epidian	Zastosowanie	Utwardzacz	Uwagi
51, 52, 53	Klej do metali, szkła, ceramiki, spoiwo, syciwo, masa zalewowa	trietylenotetraamina	kompozycja zawiera rozcieńczalnik oraz napelniacz (mączka kwarcowa, porcelanowa lub statytowa)
57	Klej do metali, szkła, ceramiki, tworzyw sztucznych, skóry	trietylenotetraamina	
100	Klej do metali, szkła, ceramiki, tworzyw sztucznych	dicyjanodiamid	żywica i utwardzacz zmieszane razem; kompozyt w postaci proszku lub nieregularnych bryłek
101	Klej do metali, impregnat	dicyjanodiamid	mieszanina żywicy i utwardzacz zawierająca lotny rozpuszczalnik
111	Lakier elektroizolacyjny	poliaminoamid	duża zawartość rozpuszczalnika
112	Lakier ochronny	poliaminoamid	duża zawartość rozpuszczalnika
115, 1450	Półprodukt do farb	poliaminoamid	duża zawartość rozpuszczalnika
200, 202	Syciwo do laminatów, klej do papieru, drewna, skóry	poliaminoamid	duża zawartość rozpuszczalnika; możliwość zamiany utwardzacza na poliamid
311	Szpachlówka	poliaminoamid	zawiera rozcieńczalnik i napelniacze mineralne
410	Szpachlówka samochodowa	trietylenotetraamina	pył aluminiowy jako napelniacz
430 KM	Kit	trietylenotetraamina	rozcieńczalnik z mączką kwarcową
450	Spoiwo, syciwo	trietylenotetraamina	rozcieńczalnik z mączką kwarcową
505	Spoiwo do mas podlogowych	poliaminy	rozpuszczalnik z mączką kwarcową
520	Spoiwo do laminatów, syciwo	dimetyloanilina	zawiera rozpuszczalnik
560	Roztwór do gruntowania podłoża pod posadzki epoksydowe	modyfikowana amina alifatyczna	zawiera rozpuszczalnik
560 (561 lux)	Wylewka kompozycja posadzkowa	modyfikowana amina alifatyczna	zawiera mączkę kwarcową i rozcieńczalnik
562	Antyelektrostatyczna kompozycja posadzkowa	poliamina alifatyczna	zawiera mączkę kwarcową, włókno węglowe i rozcieńczalnik
601, 607	Spoiwo, syciwo	poliaminy	zawiera rozcieńczalnik
664	Masa na cienkopowłokową posadzkę	diamina cykloalifatyczna	zawiera mączkę kwarcową, pigmenty i rozcieńczalnik

#### Ogólne zalety i wady żywic epoksydowych:

- dobra do doskonałej odporność na wodę;
- dobra odporność na wpływy atmosferyczne (z wyjątkiem kredowania);
- tendencja do kredowania
- dobre fizyczne własności powłoki, takie jak: twardość, elastyczność i odporność na ścieranie (szczególnie w wersji bezrozpuszczalnikowej);
- dobra odporność na temperaturę do 120°C przy stałym narażeniu w suchych warunkach;
- dobra do doskonałej odporność chemiczna (najlepsza dla żywic epoksydowych utwardzanych aminami);
- dobra przyczepność do różnych rodzajów podłoża;
- wyroby dwuskładnikowe (wymagają uważnego mieszania i przechowania);
- utwardzanie jest zależne od temperatury.

## Wykonanie ćwiczenia

W pierwszym etapie pracy należy określić liczbę charakterystyczną dla otrzymanej żywicy; liczbę epoksydową (LE). Badanie przeprowadzić według przepisu.

### 1. Oznaczenie liczby epoksydowej (LE)

*Odczynniki:*

kwasy solny  $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$

4 ml

dioksan

250 ml

wodorotlenek sodu: roztwór 0,2 molowy w alkoholu

czerwień krezolowa

*Przygotowanie roztworu kwasu solnego w dioksanie:*

4 ml stężonego kwasu solnego miesza się z 250 ml dioksanu w rozdzielaczu. Po odstaniu, odlewa się dolną warstwę, a roztwór kwasu solnego w dioksanie przelewa się do butelki.

*Wykonanie oznaczenia:*

Okolo 0,5 g badanej substancji odważa się na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g, wprowadzając ją do kolby Elenmayera (200ml). Żywicę zadaje się 13 ml roztworu kwasu solnego w dioksanie. Następnie do tej mieszaniny wprowadza się 5 kropli roztworu czerwieni krezolowej i miareczkuje 0,2 molowym alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu. W trakcie zobojętniania barwa roztworu zmienia się z czerwonej poprzez żółtą do fioletowej.

Liczbę epoksydową wyznacza się wg wzoru:

$$LE = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n}{10 \cdot m}$$

gdzie:

$V_1$  - ilość ml 0,2 molowego NaOH użytego do miareczkowania ślepej próby (HCl w dioksanie, bez żywicy),

$V_2$ , - ilość ml 0,2 molowego NaOH użytego do miareczkowania badanej próby,

$n$  - miano roztworu NaOH,

$m$  - naważka

Liczba epoksydowa wyrażona w molach  $\times 10^{-2}$  odpowiada liczbie epoksydowej w procentach pomnożonej przez 43.

*Literatura: PN 75/C-89085*

### 2. Wytworzenie kształtek do badań mechanicznych

Do pojemnika wprowadzić 10 ml żywicy i zmieszać z utwardzaczem w stosunku podanym przez prowadzącego. Mieszaninę utwardzacz – żywica intensywnie mieszać przez ok. 7-10 minut. Jednolitą masę podzielić ja na dwie części: pierwszą wylać do przygotowanej wcześniej formy (pudelka z folii) do drugiej dodać 2, 5, 7 lub 10% wypełniacza (koloidalna krzemionka). Żywicę wraz z napełniaczem mieszać aż do uzyskania jednolitej konsystencji a następnie przelać do formy. Postawić do utwardzenia.

### 3. Badania mechaniczne kształtek z żywicy epoksydowej

- Próbki w postaci beleczek z materiałów wskazanych przez prowadzącego zmierzyć używając suwmiarki.
- Na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435 przeprowadzić próby trójpunktowego zginania beleczek.  
Dla każdej próbki zmierzyć siłę maksymalną i odkształcenie przy zginaniu.
- Z zależności siła-odkształcenie odczytać poszczególne wielkości i podstawić do odpowiednich wzorów.
- Obliczyć wartości średnie wytrzymałości, modułu Younga i energii pęknięcia oraz przedziały ufności dla tych wielkości na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  zgodnie z zależnościami:

$$\sigma_z = \sigma_z \pm \Delta$$

$$\gamma = \gamma \pm \Delta$$

$$E = E \pm \Delta$$

Wartości  $\Delta$  obliczać wg zależności:

$$\Delta = t_{n-1,\alpha} \cdot s(x)$$

gdzie:

$t_{n-1,\alpha}$  — wartość krytyczna  $t_{r,\alpha}$  rozkładu Studenta,

$s(x)$  — odchylenie standardowe średniej,

$n$  — liczba pomiarów,

$\bar{x}$  — średnia arytmetyczna gęstości rzeczywistej

$$s(\bar{x}) = \left[ \frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{0,5}$$

- Wyznaczyć energię pęknięcia materiałów z zależności siła-odkształcenie (miarą energii pęknięcia jest pole pod krzywą siła-odkształcenie)

## Opracowanie wyników

Sprawozdanie powinno zawierać: cel ćwiczenia, wyniki oznaczeń: dla liczby charakterystycznej (LE), krótki opis sposobu otrzymywania żywicy i kompozycji żywicy z krzemionką (z uwzględnieniem zastosowanej zawartości). Wyniki pomiarów próbek przygotowanych do badań mechanicznych, obliczenia wykonane na podstawie badań mechanicznych i obliczenia statystyczne (tabela 2).

Tabela 2. Tabela zbiorcza wyników badań mechanicznych

	Żywica			Żywica z SiO <sub>2</sub>		
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Wymiary						
Rozstaw podpór $l$ [mm]						
Różnica pomiędzy dolną a górną wartością siły $\Delta F$						
Różnica pomiędzy odkształceniem dla granicznych wartości sił $\Delta s$						
Wytrzymałość na zginanie [MPa] $\sigma_{zg} = 3F_{max}l / 2bh^2$						
Wartość średnia						
Moduł Younga [GPa] $E = (l^3 / 4bh^3)(\Delta F / \Delta s)$						
Wartość średnia						
Odształcenie maksymalne [mm]						
Energia pęknięcia [J/m <sup>2</sup> ]						
Wartość średnia						

Oznaczenia we wzorach:

$\sigma_{zg}$  – wytrzymałość na zginanie [MPa]

$F_{max}$  – siła maksymalna [N]

$b$  – szerokość próbki [mm]

$h$  – wysokość próbki [mm]

$l$  – rozstaw podpór [mm]

$E$  – moduł Younga [GPa]

$\Delta F$  – różnica między  $F_1$  i  $F_2$

$\Delta s$  – różnica pomiędzy strzałkami ugięcia dla granicznych wartości sił