Mańkowska-Rudy, Maria

Wpływ rozpuszczalników aktywnych na stopeń przemiany żywicy epoksydowej w polimer nierozpuszczalny

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 6 (77), 161-176

1977

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

MUZEUM HISTORII POLSKI

ACTA UNIVERSITATIS NICOLAI COPERNICI
ZABYTKOZNAWSTWO I KONSERWATORSTWO VI
NAUKI HUMANISTYCZNO-SPOŁECZNE — ZESZYT 77 (1977)

Zakład Konserwacji
Elementów Architektonicznych

Maria Mańkowska-Rudy

WPŁYW ROZPUSZCZALNIKÓW AKTYWNYCH NA STOPIEŃ PRZEMIANY ŻYWICY EPOKSYDOWEJ W POLIMER NIEROZPUSZCZALNY

W licznych pracach konserwatorskich dotyczących impregnacji materiałów porowatych stosuje się roztwory żywic epoksydowych (otrzymanych z dianu i epichlorochydryny) w rozpuszczalnikach organicznych nieaktywnych, czyli takich, które chemicznie nie biorą udziału w procesie utwardzania. Dodatek rozpuszczalnika nie tylko znacznie zmniejsza lepkość żywic ciekłych, lecz także rozpuszcza żywice stałe (Epidian 1 i 2).

Badania nad zdolnością utwardzania żywic epoksydowych w rozpuszczalnikach nieaktywnych pozwoliły wykryć pewną wadę polegającą na niepełnym usieciowaniu żywicy znajdującej się w roztworze [1]. Część z niej pozostaje w stanie rozpuszczonym i wraz z rozpuszczalnikiem migruje do powierzchni, gdzie osadza się uszczelniając pory materiałów porowatych.

W trakcie badań stwierdzono, że ilość takich rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej utwardzanej w roztworze można zmniejszyć stosując mieszaniny różnych rozpuszczalników. Za najodpowiedniejsze uznano mieszaniny węglowodorów aromatycznych z alkoholami. Alkohole, które w ograniczonej ilości mieszają się z żywicami epoksydowymi (80 części żywicy + 20 części alkoholu) w sposób zasadniczy wpływają na zmniejszenie ilości rozpuszczalnych frakcji. Im więcej alkoholu można dodać w stosunku do węglowodoru aromatycznego (bez wytrącenia się żywicy z roztworu), tym mniejsza jest ilość rozpuszczalnych frakcji żywicy, a wzrasta stopień jej przereagowania.

Na przykład po 3 dobach utwardzania w temp. pokojowej z 10% roztworów w ksylenie żywica Epidian 5 nie wytrąca się wcale natomiast z roztworów zawierających jako rozpuszczalnik mieszaninę ksylenu (K) z pro-

[1] W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 15/1966, s. 66—67.

panolem (Pr) wytrąciły się następujące ilości żywicy: K:Pr = 1:2 — 70,1%; K:Pr = 1:4 — 80,6%; K:Pr = 1:8 — 85,2%, a pozostała jej część tworzyła roztwory [2].

Oprócz rozpuszczalników decydujące znaczenie w procesie sieciowania żywicy w roztworach ma czas utwardzania. Aby uzyskać znaczne przereagowanie żywicy proces należy prowadzić przez okres minimum 10 dób w normalnej temperaturze w warunkach hamujących odparowywanie rozpuszczalników.

Jednakże pomimo maksymalnego ograniczenia ilości frakcji rozpuszczalnych żywicy, przy uwzględnieniu określonych warunków utwardzania (rodzaj rozpuszczalników, temperatura, czas utwardzania, stężenie roztworu, rodzaj żywicy epoksydowej), pewna jej część pozostaje zawsze nieusieciowana co, jak już wyżej wspomniano, jest zjawiskiem niekorzystnym w przypadku wzmacniania struktur porowatych.

Oprócz rozpuszczalników nieaktywnych, które nie posiadają grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z żywicą epoksydową lub utwardzaczem istnieją rozpuszczalniki aktywne, które wiążą się chemicznie w procesie utwardzania, wbudowując się w przestrzenną strukturę żelu [3].

Rozpuszczalniki te ze względu na rodzaj grup funkcyjnych i sposób wiązania w reakcjach utwardzania, podzielić można na:

1) rozpuszczalniki zawierające jedną lub dwie grupy epoksydowe, które stanowią najczęściej: etery glicydowe, tlenek styrenu, tlenki olefin, oraz rozpuszczalniki typu żywic epoksydowych np. etery glicydowe alkoholi (żywice alifatyczne), niektóre ciekłe żywice cykloalifatyczne;

2) rozpuszczalniki nie zawierające grup epoksydowych, reagujące innymi grupami funkcyjnymi: np. fosforan trójfenylowy, laktony, nitryle alifatyczne czy nienasycone monomery.

Spośród nitryli alifatycznych w literaturze [4] zwraca się uwagę na akrylonitryl i acetonitryl. Ten ostatni wprowadzony jako rozpuszczalnik wiąże się w procesie utwardzania żywic epoksydowych aminami; jednakże mechanizm tej reakcji nie jest wyjaśniony. L. Bulczyńska w pracy nad powłokami lakierowymi na podstawie żywic epoksydowych podaje, że połączenia zawierające grupy $—CONR_2$, $—SO_3R$, $—NO_2$, $—CN$ okazały się inhibitorami reakcji utwardzania małocząsteczkowych żywic epoksydowych [5]. Jedno z tych połączeń zawiera acetonitryl (— CN).

Nienasycone monomery jak styren czy estry metakrylowe — metakrylan metylu, metakrylan butylu — zaliczane są [6] do grupy rozpuszczalników

---

[2] Ibid., s. 101.

[3] Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek, *Żywice epoksydowe,* Warszawa 1972, s. 210.

[4] Ibid., s. 221.

[5] L. Bulczyńska, *Bezrozpuszczalnikowe powłoki lakierowane na podstawie żywic epoksydowych,* Polimery, R. 14, 3/1969, s. 133.

[6] Z. Brojer, op. cit., s. 212, 221.

aktywnych i nieaktywnych, zależnie od stosowanych kompozycji epoksydowych. Jako rozpuszczalniki aktywne stosowane mogą być w kompozycjach z żywicami zawierającymi wiązania nienasycone, jak np. epoksydowane oligomery butedienu, kopolimeryzowane przy użyciu katalizatorów nadtlenkowych, lub też w kompozycjach utwardzanych nienasyconymi bezwodnikami.

W Czechosłowacji stosuje się kompozycje rozcieńczane styrenem, które utwardza się aminą alifatyczną (DETA) z dodatkiem nadtlenku organicznego. W układzie tym, oprócz procesu utwardzania żywicy epoksydowej, przebiega polimeryzacja styrenu inicjowana przez układ redoks (amina — nadtlenek). W podobny sposób reagować mogą inne nienasycone monomery: metakrylan metylu, metakrylan butylu, octan winylu. Nie jest natomiast wyjaśnione czy następuje tu powiązanie grup nienasyconych z grupami epoksydowymi [7].

Biorąc pod uwagę fakt niepełnego utwardzania żywicy epoksydowej w roztworach rozpuszczalników nieaktywnych (węglowodory aromatyczne + alkohole) podjęto badania nad wpływem rozpuszczalników aktywnych na stopień przemiany żywicy epoksydowej w polimer nierozpuszczalny. Próbowano dociec, czy rozpuszczalnik aktywny zmniejszy ilość rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej będących w roztworze, a więc:

1) czy nastąpi całkowita przemiana żywicy w polimer nierozpuszczalny,

2) z jakim składnikiem reagować może rozpuszczalnik aktywny (z aminą czy z żywicą).

Zakładano, iż obecność rozpuszczalników, podanych w literaturze jako aktywne chemicznie, zwiększy funkcyjność układu sieciującej żywicy epoksydowej. W przypadku ich reagowania mogą powstawać związki o większym ciężarze cząsteczkowym, które powinny posiadać mniejszą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych nieaktywnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań zastosowano żywicę epoksydową Epidian 5 produkcji Zakładów Chemicznych w Sarzynie. Żywicę utwardzano utwardzaczem Z-1 (trójetylenoczteroamina-TECZA) pochodzącym z tej samej wytwórni. Do modyfikacji Epidianu 5 użyto: monomery nienasycone — metakrylan metylu i styren produkcji Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu, inicjator — nadtlenek benzoilu, prod. Argon — Łódź, nitryle alifatyczne-acetonitryl, prod. belgijskiej.

Do rozpuszczania żywicy użyto węglowodór aromatyczny — toluen oraz alkohol metylowy o czystości technicznej.

---

[7] Ibid., s. 212—213.

Stosowane oznaczenia:

Ep — żywica epoksydowa
TECZA — trójetylenoczteroamina
rozp. akt. — rozpuszczalnik aktywny
frakcje rozp. — frakcje rozpuszczalne
T — toluen
M — metanol
MM — metakrylan metylu
St. — styren
Ac — acetonitryl

Prace doświadczalne obejmowały następujące badania:

a) wpływ rozpuszczalników aktywnych na stopień usieciowania żywicy w roztworze,

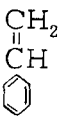
b) próby związania chemicznego TECZA z rozpuszczalnikami aktywnymi,

c) badania nad oznaczaniem niezwiązanych chemicznie rozpuszczalników aktywnych w roztworach po utwardzeniu żywicy epoksydowej,

d) badanie wpływu monomerów w obecności inicjatora na stopień usieciowania żywicy epoksydowej w roztworze.

1. Badania nad wpływem rozpuszczalników aktywnych na stopień usieciowania żywicy epoksydowej w roztworze w obecności różnych ilości utwardzacza

W badaniach stosowano rozpuszczalniki aktywne nie zawierające grup epoksydowych, a reagujące innymi grupami funkcyjnymi.

Były to nienasycone monomery: styren  i metakrylan metylu $CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$ — związki posiadające jedno podwójne wiązanie oraz acetonitryl $CH_3{-}C{\equiv}N$ z jednym wiązanie potrójnym.

Aktywność acetonitrylu i monomerów nienasyconych badano na podstawie zawartości frakcji rozpuszczalnych żywicy epoksydowej w roztworach zawierających rozpuszczalniki aktywne, w porównaniu z ilością tych frakcji w roztworach nie zawierających rozpuszczalników aktywnych.

Stopień przereagowania żywicy epoksydowej badano w sposób następujący: w probówkach umieszczono określoną ilość roztworu żywicy epoksydowej Epidian 5, do którego dodawano odpowiednią ilość utwardzacza oraz rozpuszczalnik aktywny (próbki kontrolne nie zawierały rozpuszczalnika aktywnego). Po zmieszaniu wszystkich składników zamykano probówki aby zapobiec ulatnianiu się rozpuszczalników i utwardzano żywice w określonych warunkach. Celem zbadania ilości rozpuszczalnych frakcji żywicy roztwór zlewano znad osadu do zważonych szalek Petriego po okresie 3 dób. Osad przemywano dwukrotnie rozpuszczalnikiem, który dolewano do roztworu w szalce, odparowywano całość w temperaturze pokojowej, a następnie przez 5 godz. w temperaturze 150° C.

Na podstawie suchej pozostałości obliczono zawartość rozpuszczalnych frakcji żywicy zarówno w roztworach z dodatkiem rozpuszczalnika aktywnego, jak i w roztworach nie zawierających tego rozpuszczalnika.

Tam, gdzie żywica wytrącała się w postaci gąbczastej masy, absorbując duże ilości rozpuszczalnika, rozdrabniano ją w probówce i dokładnie przepłukiwano rozpuszczalnikiem, a następnie przesącz z rozpuszczonymi frakcjami żywicy zlewano przez filtr bibułowy do oznaczonych szalek Petriego. Ilość frakcji rozpuszczalnych obliczano w stosunku do żywicy z utwardzaczem i rozpuszczalnikiem aktywnym (jeśli znajdował się w danym roztworze). Do badań stosowano 10% roztwory żywicy epoksydowej Epidian 5 w rozpuszczalnikach: toluen + metanol = 1:2, a jako utwardzacz aminę alifatyczną — trójetylenoczteroaminę.

W badaniu tym istotne były dwa zagadnienia, a mianowicie:

a) wpływ stosowania stechiometrycznej ilości utwardzacza w stosunku do żywicy bez uwzględnienia obecności rozpuszczalników aktywnych na zawartość rozpuszczalnych frakcji żywicy w roztworze,

b) wpływ stosowania zwiększonej ilości utwardzacza w stosunku do żywicy z uwzględnieniem obecności rozpuszczalników aktywnych na zawartość rozpuszczalnych frakcji.

Zwiększoną ilość utwardzacza stosowano w przypadku użycia metakrylanu metylu i styrenu, zakładając iż na 1 cząsteczkę aminy przypadają 2 cząsteczki rozpuszczalnika aktywnego reagującego z 1-rzędowymi grupami aminowymi

$$MM-\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_2H_4-\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_2H_4-\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_2H_4-\overset{H}{\overset{|}{N}}-MM$$

W przypadku użycia acetonitrylu stosowano jedynie stechiometryczną ilość utwardzacza w stosunku do żywicy; zmieniano zaś ilość acetonitrylu w stosunku do żywicy.

Prowadzono obserwacje omawianych roztworów w trakcie utwardzania żywicy epoksydowej przez okres trzech dób w stałej temperaturze. Poczynione spostrzeżenia zawarto w tab. 1.

Z obserwacji roztworów żywicy epoksydowej w trakcie jej utwardzania wynika, że najszybciej mętniały, a następnie wytrącały się osady utwardzonej żywicy z roztworów nie zawierających w swym składzie rozpuszczalników aktywnych (próbki kontrolne). W najmniejszym stopniu wytrącała się żywica w roztworach z dodatkiem acetonitrylu, niezależnie od jego ilości.

Żywica w roztworach zawierających utwardzacz w ilości największej (19%) wytrącała się w postaci gąbczastej masy, absorbując duże ilości rozpuszczalników (oprócz roztworu z dodatkiem metakrylanu metylu). Wyniki badań wpływu rozpuszczalników aktywnych na zawartość rozpuszczalnych frakcji Epidianu 5, przy zmiennym stężeniu TECZA przedstawiono w tab. 2.

Na podstawie wyników przedstawionych w tab. 2 nasuwa się główny wniosek, a mianowicie: obecność rozpuszczalników aktywnych (styrenu,

Tabela 1

Obserwacja roztworów żywicy epoksydowej w trakcie jej utwardzania
Żywica Epidian 5, stężenie roztworów 10%, rozpuszczalniki nieaktywne T:M = 1:2, temperatura utwardzania 20°, czas utwardzania 3 doby

Badane roztwory	Ilość rozpuszczalnika w stosunku do Ep. 5 w %	Ilość TECZA %	Obserwacje		
			po 16 h	po 1 dobie	po 3 dobach
Metakrylan metylu	10	12	słabe zmętnienie roztworu	wytrącony osad	b.z.
Styren			„	„	b.z.
Próba kontrolna	—		wyraźne zmętnienie	silnie wytrącony osad	b.z.
Metakrylan metylu	10	15	słabe zmętnienie roztworu	obficiej wytrącony osad	b.z.
Styren			„	„	b.z.
Próba kontrolna	—		wyraźnie zmętnienie	silnie wytrącony osad	b.z.
Metakrylan metylu	10	19	b. słabe zmętnienie roztworu	obficiej wytrącony osad	b.z.
Styren			„	gąbczasty żel wytrącony w masie	b.z.
Próba kontrolna	—		wyraźne zmętnienie roztworu	gąbczasty żel wytrącony w masie	b.z.
Acetonitryl	5	12	słabe zmętnienie	słabo wytrącony osad	wyraźny niewielki osad na dnie
	10		„	„	
	20		„	„	

Tabela 2

Badanie wpływu rozpuszczalników aktywnych na zawartość rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej w obecności różnych ilości utwardzacza
Żywica Epidian 5, rozpuszczalnik T:M = 1:2, stężenie roztworu 10%, temperatura utwardzania 20°, czas utwardzania 3 doby

Badane roztwory	Ilość rozpuszczalnika w stosunku do Ep. 5 w %	Ilość TECZA %	Ilość frakcji rozpuszczalnych %
Metakrylan metylu	10	12	36,14
Styren			31.66
Próba kontrolna	—		36,77
Metakrylan metylu	10	15	24,09
Styren			23,63
Próba kontrolna	—		26,24
Metakrylan metylu	10	19	19,36
Styren			17,4 żel
Próba kontrolna	—		21,48 żel
Acetonitryl	5	12	35,03
	10		36,03
	20		35,00
Próba kontrolna	—		36,77

metakrylanu metylu i acetonitrylu) w określonych roztworach żywicy epoksydowej nie ma praktycznie wpływu na zmniejszenie ilości rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej utwardzanej w roztworach.

Niewielkie różnice procentowe pomiędzy ilością frakcji w próbkach z rozpuszczalnikami aktywnymi a ilością frakcji w próbce kontrolnej (przy jednakowym stężeniu utwardzacza) mogą być wynikiem pewnych nieścisłości pomiaru, co jest możliwe ze względu na niewielkie ilości roztworów używanych do badań (po 30 ml w probówce).

Następne spostrzeżenie nie związane z założeniami prowadzonych badań dotyczy spadku ilości frakcji rozpuszczalnych wraz ze wzrostem stężenia utwardzacza. Jest to widoczne głównie przy porównaniu zawartości frakcji w próbkach, gdzie użyto 12% utwardzacza z próbkami zawierającymi 19% utwardzacza.

Dokładne badania nad wpływem stężenia TECZA na zawartość rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej w roztworze były prowadzone wcześniej w pracy dotyczącej badań na strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych [8].

W wyniku licznych doświadczeń stwierdzono tam, iż stężenia TECZA większe od ilości równoważnikowej (nadmiar 50 i 100%) w niewielkim stopniu wpływa na zmniejszenie zawartości frakcji rozpuszczalnych (kilkunastoprocentowy spadek frakcji przy zwiększaniu ilości aminy).

W powyższej pracy uzyskano większe wytrącenie Epidianu 5 (przy zwiększaniu się ilości TECZA) niż uzyskał W. Domasłowski, co należy tłumaczyć innymi warunkami stosowanymi w trakcie badań (inna żywica, inne stężenie roztworu oraz inne warunki utwardzania).

2. *Badania nad możliwością związania chemicznego TECZA z rozpuszczalnikami aktywnymi*

Uwzględniając negatywne rezultaty pierwszego etapu badań postanowiono stwierdzić jakie są tego przyczyny.

Idąc śladem sugestii literatury [9] próbowano dowiedzieć się, czy istnieje możliwość chemicznego związania utwardzacza epoksydowego z zastosowanymi rozpuszczalnikami aktywnymi. Badania przeprowadzono mieszając w probówkach określone ilości TECZA z rozpuszczalnikami aktywnymi (bez użycia żywicy epoksydowej), a następnie szczelnie zamknięte naczynia wygrzewano w cieplarce. W pierwszym badaniu przyjęto, iż na 1 cząsteczkę aminy przypadają 2 cząsteczki rozpuszczalnika aktywnego uwzględniając ilość wodorów w 1-rzędowych grupach aminowych, w drugim zaś na 1 cząsteczkę aminy przypadało 6 cząsteczek rozpuszczalnika aktywnego uwzględniając fakt istnienia 6 wodorów aminowych.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń ilustruje tab. 3.

---

[8] W. Domasłowski, op. cit., s. 117.

[9] Z. Brojer, op. cit., s. 221.

Tabela 3

Próby związania chemicznego TECZA z rozpuszczalnikami aktywnymi (styren, metakrylan metylu i acetonitryl)

Stosunek molowy aminy do rozpuszczalników aktywnych	Rozpuszczalnik aktywny	Stosunek obj. TECZA do rozpuszczalników aktywnych	Obserwacje					
			tem. 25°C			temp. 40°C		
			16 h	2 doby	6 dób	8 dób	12 dób	po 17 dobach
1:2	M.M	0,73:1	zgęstnienie, konsystencja oleju	b.z.	silne zgęstnienie konsystencja Ep. 5	b.z.	b.z.	bardzo silne zgęstnienie galaretowate, wyraźny zapach aminy
	St.	0,7:1	zgęstnienie bardzo słabe zmiana zabarwienia	b.z.	zgęstnienie bardziej znaczne	b.z.	b.z.	słabe zgęstnienie, substancja lekko zmętniała
	Ac	1,78:1	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	bardzo słabe zgęstnienie	b.z.
1 : 6	M.M	0,24:1	b.z.	b.z.	b.z.	słabe zgęstnienie	b.z.	b.z.
	St.	0,24:1	b.z. niewielka zmiana zabarwienia	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.
	Ac	0,58:1	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.

Ogólny wniosek jaki nasuwa się po zakończeniu badania, prowadzi do następujących sformułowań:

— w wyniku połączenia utwardzacza aminowego żywicy epoksydowej — TECZA z rozpuszczalnikami aktywnymi — styrenem, metakrylanem metylu i acetonitrylem w temp. podwyższonej do 40° C nie następuje chemiczne związanie tych substancji w formie stałej, usieciowanej. Przyczyną zgęstnienia niektórych mieszanin jest prawdopodobnie początek polimeryzacji monomerów, który może zajść pod wpływem podwyższonej temperatury w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Uzyskane wyniki częściowo pokrywają się z wnioskami wysuniętymi w początkowych badaniach, iż stosowane rozpuszczalniki nie reagują ze składnikami badanych roztworów żywicy epoksydowej.

3. Badania nad oznaczeniem niezwiązanych chemicznie rozpuszczalników aktywnych w mieszaninach po utwardzeniu żywicy epoksydowej

Wobec braku pewności czy stosowane w badaniach rozpuszczalniki tworzą w użytych roztworach produkty nierozpuszczalne, czy ciekłe, czy też w ogóle nie reagują chemicznie, pozostając w roztworze w stanie niezwiązanym, podjęto badania nad ilościowym ich oznaczeniem po określonym czasie utwardzania żywicy epoksydowej.

Obecność i ilość niezwiązanego styrenu badano określając zawartość wiązań nienasyconych metodą Kufmanna-Hanusa w pozostałości po utwardzeniu żywicy epoksydowej.

Wiadomo, iż chlorowce, a szczególnie jod i brom, łatwo reagują ze związkami posiadającymi wiązania nienasycone (podwójne, potrójne). W miejsce podwójnego wiązania przyłączone zostają dwa atomy jodu lub bromu. Szczególne skłonności do wysycenia wiązań wykazuje połączenie typu —C=C—. Znając ilość bromu użytą do rozerwania wiązań podwójnych można, dzięki prostym przeliczeniom chemicznym, podać ilościową zawartość związku nienasyconego. Przy oznaczaniu styrenu dodawano do roztworów bromek jodu w kwasie octowym, który reagował ze związkiem nienasyconym. W miejsce wiązań podwójnych przyłączały się 2 atomy bromu (jako bardziej aktywne) zaś nadmiar bromku jodu reagował z jodkiem potasu dodawanym w nadmiarze do badanych roztworów po określonym czasie, w wyniku czego powstał wolny jod odpowiadający stechiometrycznie ilości przereagowanego z bromem styrenu. Oznaczenie ilościowe jodu wykonywano przez miareczkowanie tiosiarczanem sodowym (0,1 n roztwór) powstałego jodu w roztworze badanym i kontrolnym; różnicę pomiędzy ilościami zużytego tiosiarczanu przeliczano na wolny jod, zaś ten z kolei na styren.

Próbkami kontrolnymi były roztwory nie zawierające styrenu, prób-

kami badanymi roztwory o identycznym składzie chemicznym z dodatkiem styrenu. W tab. 4 przedstawiono średnią z poszczególnych badań.

Uwaga: próbki utwardzane przez 27 dób zawierały 27,77 ml roztworu, a próbki utwardzane przez 3,5 doby — 9,25 ml roztworu, stąd ilość styrenu w kolejnych próbach jest różna. Podobna uwaga dotyczy wyników z tab. 5, gdzie rozpuszczalnikiem aktywnym był metakrylan metylu.

Uzyskane wyniki przedstawione w tab. 4 potwierdzają wcześniejsze wnioski: styren, który jest określany w literaturze jako aktywny nie bierze udziału w reakcji utwardzania żywicy epoksydowej, na co wskazuje 90% jego obecność w roztworze po utwardzeniu Epidianu 5 (po okresie 3,5 doby).

Niższa zawartość procentowa wolnego styrenu w próbkach badanych po 27 dobach może być wynikiem:

1) odparowania pewnej części rozpuszczalnika aktywnego w czasie utwardzania żywicy,

2) adsorpcji rozpuszczalnika przez żywicę,

3) błędów pomiaru wynikających z miareczkowania niewielkich ilości mieszanin różnych związków chemicznych takich jak żywica epoksydowa, amina alifatyczna, rozpuszczalniki organiczne, monomery nienasycone.

Podobnie badano ilość wolnego (niezwiązanego) metakrylanu metylu w roztworze po utwardzeniu żywicy epoksydowej. Oznaczenie ilościowe określano za pomocą tzw. próby bromometrycznej, w której podobnie jak przy oznaczaniu styrenu wykorzystano zdolność przyłączania się bromu do wiązania nienasyconego.

Różnica pomiędzy metodą bromometryczną a metodą Kaufmanna-Hanusa polega na różnym stopniu zakwaszenia środowiska badanego związku.

W wypadku oznaczania MM reakcja przyłączania przebiega łatwiej w silnie kwaśnym środowisku, podczas gdy styren reaguje łatwo już w środowisku obojętnym. Do badanych przesączów dodawano roztwór bromku-bromianu, z którego brom przyłącza się do wiązania nienasyconego metakrylanu metylu. Dalsze postępowanie przy oznaczaniu jego zawartości jest identyczne jak przy badaniu styrenu. Wyniki badań podano w tab. 5.

Obecność niezwiązanego chemicznie metakrylanu metylu w roztworze po utwardzeniu żywicy epoksydowej w ilości 70% po 30 dobach utwardzania oraz 76% po 3,5 dobach utwardzania w stosunku do całkowitej ilości metakrylanu metylu wprowadzonego do roztworu na początku badań świadczy o braku jego chemicznej aktywności, jako rozpuszczalnika aktywnego w badanych roztworach żywicy epoksydowej. Wyniki przeprowadzonego badania wskazują, iż pewna część metakrylanu metylu (ok. 30%) mogła przereagować z żywicą lub utwardzaczem aminowym jednakże wydaje się to mało prawdopodobne. Za negacją powyższego stwierdzenia przemawiają czynniki podobne jak przy oznaczaniu ilości niezwiązanego styrenu.

Trzecim rozpuszczalnikiem użytym do badań był acetonitryl. Obecność tego rozpuszczalnika aktywnego w przesączach nie była badana, ponieważ

Tabela 4

Oznaczanie ilości rozpuszczalnika aktywnego (styren) w roztworze pozostałym po utwardzeniu żywicy epoksydowej Epidian 5
Stężenie roztworu 10%, rozpuszczalnik nieaktywny T:M = 1:2, ilość TECZA 12%, rozpuszczalnik aktywny
w ilości 10% w stosunku do żywicy, temperatura utwardzania 25°C

Czas utwardzania Ep. 5 w dobach	Roztwór znad osadu utwardzonej żywicy w ml	Obecność rozpuszczalnika aktywnego	Przesącz użyty do badań w ml	Różnica $Na_2S_2O_3$ 0,1 n w ml	Ilość wolnego styrenu zawarta w przesączu w g	Ilość styrenu użytego do badań w g	Ilość wolnego styrenu zawarta w przesączu w%
27	27,77	próba kontrolna	10	15,55	0,222	0,3	74
		próba ze styrenem	10				
3,5	9,25	próba kontrolna	5	9,5	0,09	0,1	90
		próba ze styrenem	5				

Tabela 5

Oznaczanie ilości rozpuszczalnika aktywnego (metakrylan metylu) w roztworze pozostałym po utwardzeniu żywicy epoksydowej Epidian 5
Stężenie roztworu 10%, rozpuszczalnik nieaktywny T:M =1:2, ilość TECZA 12%, rozpuszczalnik aktywny
w ilości 10% w stosunku do żywicy, temperatura utwardzania 25°C

Czas utwardzania Ep. 5 w dobach	Roztwór znad osadu utwardzonej żywicy w ml	Obecność rozpuszczalnika aktywnego	Przesącz użyty do badań w ml	Różnica $Na_2S_2O_3$ 0,1 n w ml	Ilość wolnego MM zawarta w przesączu w g	Ilość MM użyta do badań w g	Ilość wolnego MM zawarta w przesączu w %
30	27,77	próba kontrolna	5	6,9	0,21	0,3	70
		próba z MM	5				
3,5	9,25	próba kontrolna	5	8,2	0,076	0,1	76
		próba z MM	5				

istniały trudności z jego oznaczeniem ilościowym. Oznaczenie to wykonano badając żywicę bezrozpuszczalnikową. Wykonywano je w następujący sposób: do naczyń szklanych posiadających szczelne zamknięcia, dodawano określone ilości żywicy Epidian 5, a także 12, 15 i 19% utwardzacza TECZA w stosunku do żywicy oraz 20% acetonitrylu w stosunku do żywicy; próbki kontrolne nie zawierały acetonitrylu. Po dokładnym wymieszaniu składników w poszczególnych próbkach, zamknięto je szczelnie i utwardzono w stałej temperaturze 25° C przez tydzień. Po tym czasie naczynia otwarto i wygrzewano pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w temperaturze rzędu 40—60° C po to, aby nieutrwardzone lotne składniki badanych mieszanin mogły całkowicie odparować. Porównując ciężary poszczególnych błon w próbkach kontrolnych z ciężarami błon w próbkach, gdzie był dodany acetonitryl stwierdzono, iż w tych pierwszych nie ma zasadniczych różnic pomiędzy ciężarem błony bezpośrednio po utwardzeniu żywicy epoksydowej a ciężarem tej błony po wygrzaniu jej pod zmniejszonym ciśnieniem, natomiast ciężary powłok zawierających początkowo acetonitryl zmniejszyły się znacznie po wygrzaniu próżniowym z powodu odparowania rozpuszczalnika. Ciężary poszczególnych błon oraz ilość odparowanego, niezwiązanego acetonitrylu podano w tab. 6.

Analizując przedstawione wyniki w tab. 6 stwierdzić należy, iż większa część użytego do badań acetonitrylu odparowała z mieszanin po tygodniowym procesie utwardzania żywicy epoksydowej, a następnie 12-godzinnym okresie wygrzewania próżniowego.

Zaobserwowano, iż ciężar błon zawierających rozpuszczalnik aktywny systematycznie maleje w miarę upływu czasu z tym, że po pierwszych 6 godzinach odparowywania ubytek masy jest bardziej znaczny. Powolny, lecz stały spadek ciężaru powłok świadczy o obecności rozpuszczalnika w masie utwardzonej żywicy, który to rozpuszczalnik z trudem przedostaje się do powierzchni z głębszych warstw powłoki. Stąd ilość odparowanego acetonitrylu może nie pokrywać się całkowicie z jego ilością użytą pierwotnie do badań.

Tak więc stwierdzić należy, iż uzyskane wyniki świadczą o braku chemicznej aktywności acetonitrylu jako rozpuszczalnika aktywnego.

4. Badanie wpływu nienasyconych monomerów w obecności inicjatora na stopień usieciowania żywicy epoksydowej w roztworze

W końcowym etapie badań podjęto próby utwardzania żywicy epoksydowej w roztworach, w obecności nienasyconych monomerów (styren, metakrylan metylu) z dodatkiem nadtlenku organicznego. W kompozycji takiej, oprócz procesu utwardzania żywicy epoksydowej, powinna przebiegać polimeryzacja monomeru inicjowana przez układ redoks (amina —

Tabela 6

Oznaczanie acetonitrylu niezwiązanego chemicznie w mieszaninach Epidianu 5 z utwardzaczem aminowym

Ilość acetonitrylu — 20% w stosunku do żywicy, temp. utwardzania żywicy epoksydowej 25°C

Próba	TECZA w %	Ciężar mieszaniny przed utwardzaniem w g	Ilość Ac w mieszaninie w g	Ciężar błony Ep. 5 po 1 tygodniu utwardzania w g	Ciężar błony żywicy epoksydowej suszonej pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40—60°C				Ilość odparowanego Ac po 12 h w g	Ilość niezwiązanego chemicznie Ac w %
					po 3 h	po 6 h	po 8 h	po 12 h		
kontrola 1	12	2,2080	—	2,2048	2,2154	b.z.	b.z.	b.z.	—	—
kontrola 2	15	2,2604	—	2,2597	2,2597	b.z.	b.z.	b.z.	—	—
kontrola 3	19	2,3328	—	2,3409	2,3607	b.z.	b.z.	b.z.	—	—
Ac 1	12	2,5479	0,386	2,4534	2,3899	2,3268	2,3030	2,3009	0,2470	63,9
Ac 2	15	2,6047	0,385	2,5873	2,4217	2,3580	2,3436	2,3403	0,2644	68,6
Ac 3	19	2,6745	0,384	2,6019	2,5337	2,4992	2,4587	2,4549	0,2196	57,0

nadtlenek). Sądzono, iż taki układ może wykazywać zdolność pełniejszego sieciowania Epidianu 5, dzięki powiązaniu grup nienasyconych z grupami epoksydowymi. Sprawdzianem powyższych przypuszczeń było badanie zawartości frakcji rozpuszczalnych żywicy epoksydowej w roztworach zawierających monomery z inicjatorem — nadtlenkiem benzoilu w porównaniu z ilością tych frakcji w roztworach nie zawierających tych związków.

Stopień przereagowania żywicy epoksydowej badano podobnie jak w pierwszej części badawczej. Stosowano różne stężenia monomerów przy zachowaniu tej samej ilości aminy oraz nadtlenku organicznego. Wyniki badań przedstawiono w tab. 7.

Fakt niezmniejszania się ilości frakcji rozpuszczalnych żywicy epoksydowej w roztworach zawierających układ: nienasycony monomer-inicjator (niezależnie od ilości monomeru) w porównaniu z ilością frakcji rozpuszczalnych w próbach nie zawierających takiego układu (próbki kontrolne) świadczy o braku powiązań pomiędzy grupami nienasyconymi a grupami epoksydowymi, które mogłyby przyczynić się do pełniejszego utwardzania (sieciowania) żywicy epoksydowej.

Nie przebiega także polimeryzacja samego monomeru. Stosowana w badaniach zwiększona ilość monomerów w stosunku do Epidianu 5 spowodowała jedynie pewne opóźnienia w procesie wytrącania się żywicy epoksydowej, co widoczne było przy obserwacji badanych roztworów przez okres 3 dób.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badając możliwość zmniejszenia rozpuszczalności żywic epoksydowych utwardzanych w roztworach stosowano metakrylan metylu, styren i acetonitryl, które są podawane przez literaturę jako rozpuszczalniki aktywne, czyli biorące udział w reakcji z poliaminami lub grupami epoksydowymi.

Przeprowadzone badania nie potwierdziły tej hipotezy, albowiem:

1) w wypadku stosowania wymienionych rozpuszczalników jako dodatków do roztworów żywicy epoksydowej z poliaminą nie stwierdzono zmniejszenia się ilości frakcji rozpuszczalnych żywicy epoksydowej;

2) przeprowadzono badania nad możliwością chemicznego związania badanych rozpuszczalników z poliaminą — badania te wykazały iż ta ostatnia nie reaguje chemicznie ze stosowanymi rozpuszczalnikami;

3) oznaczenie ilościowe stosowanych monomerów nienasyconych (reakcje przyłączania chlorowców) w roztworach po utwardzeniu żywicy epoksydowej wykazało brak chemicznej aktywności tych rozpuszczalników w stosunku do składników badanych roztworów;

4) acetonitryl zaliczany w literaturze do rozpuszczalników aktywnych

Tabela 7

Badanie wpływu nienasyconych monomerów w obecności inicjatora na zawartość rozpuszczalnych frakcji żywicy epoksydowej utwardzanej w roztworach

Żywica Epidian 5, rozpuszczalniki nieaktywne T:M = 1:2, utwardzacz TECZA — 12% w stosunku do żywicy, stężenie roztworu 10%, inicjator — nadtlenek benzoilu 1% w stosunku do monomeru, temperatura utwardzania 25°C, czas utwardzania — 3 doby

Monomer	Ilość monomeru w stosunku do żywicy w %	Ilość frakcji rozpuszczalnych w %	Obserwacja roztworów żywicy Epidian 5 w trakcie jej utwardzania			
			po 16 h	po 1 dobie	po 2 dobach	po 3 dobach
Metakrylan metylu	10	19,92	zmętnienie roztw. z lekkim wytrąc. białego osadu	wyraźne wytrąc. osadu	b.z.	b.z.
Styren	10	21,27	,,	,,	b.z.	b.z.
Próba kontrolna	—	23,12	,,	,,	b.z.	b.z.
Metakrylan metylu	50	25,11	b.z.	b.z.	wytrącony biały osad	silnie wytrącony osad
Styren	50	25,35	b.z.	b.z.	,,	,,
Próba kontrolna	—	27,50	słabo wytrącony białawy osad	wyraźny biały osad	b.z.	b.z.

także nie wykazuje zdolności reagowania ze składnikami sieciującej żywicy, na co wskazuje jego ilość odparowana z powłok utwardzonego Epidianu;

5) stosując dodatki nienasyconych monomerów z inicjatorem (nadtlenek organiczny) w roztworach żywicy epoksydowej z poliaminą nie stwierdzono zmniejszenia się ilości frakcji rozpuszczalnych żywicy epoksydowej.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki stwierdza się, że rozpuszczalniki typu związków nienasyconych oraz podany w literaturze acetonitryl nie nadają się do chemicznej modyfikacji żywic epoksydowych-dianowych, utwardzanych w roztworach w temp. pokojowej.

Maria Mańkowska-Rudy

AN INFLUENCE EXERTED BY THE ACTIVE SOLVENTS ON THE DEGREE OF CONVERSION OF EPOXY RESIN IN INSOLUBLE POLYMER

(Summary)

Investigating the possibility of decreasing the dissolvability of epoxy resins hardened in solutions the authoress has used methyl methacrylate, styrene and acetonitrile, which are considered in literature to be active solvents, i.e. participating in reaction with poliamines or the epoxy groups.

The experiments carried by the authoress of this paper did not confirm that hypothesis, for:

1. in the cas of employment of the mentioned solvents fixtures into the solutions of epoxy resin mixed with poliamine there was no decrease in the number of soluable fractions of epoxy resin,

2. the experiments were also carried on the possibility of chemical linking the examined solvents with poliamine; those experiments revealed that poliamine doesn't react chemically with those solvents,

3. the quantitative designation of the employed nonsaturated monomers (the reactions of linking the halogens) in solutions after hardening the epoxy resin has proved the lack of chemical activity of those solvents in relation to the components of the examined solutions,

4. acetonitrile quoted in literature as an active solvent doesn't prove the capability of reaction with the components of net resin, what was determined by its vaporized amount from the coats of hardened Epidian,

5. using the fixtures of nonsaturated monomers with initiator (organic peroxide) in epoxy resin solutions mixed with poliamine no decrease of the number of fractions of soluable epoxy resin was discovered.

Taking into account the obtained results the authoress comes to conclusion that the solvents of the unsaturated compounds type as well as the mentioned acetonitrile cannot be adopted to the chemical modification of epoxy and dian resins hardened in solutions in a room temperature.