

JERZY SZYMAŃSKI, BARBARA KOŹBIAŁ, DANUTA HANKE

**BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ ZASTOSOWANIA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH
JAKO LEPISZCZA W MASACH FORMIERSKICH**
(Komunikat)

Streszczenie. Badania dotyczyły możliwości zastosowania żywic epoksydowych w odlewnictwie. Stosowano żywicę o nazwie handlowej Epidian-5, a jako utwardzacza: etylenodwuaminę, sześciometylenodwuaminę i dwuetylenotrójaminę. Najszybciej działającym utwardzaczem okazała się etylenodwuamina. Epidian-5 z utwardzaczem etylenodwuaminą może mieć zastosowanie jako spoiwo do mas formierskich utwardzanych na zimno.

1. Wprowadzenie

Pierwsze żywice epoksydowe otrzymał w r. 1930 A. Bluner, a produkcję przemysłową rozpoczęto w 1946 r. w Szwajcarii (CIBA) pod nazwą araldit. W Polsce żywice te noszą nazwę epidianów.

Otrzymuje się je drogą kondensacji epichlorohydryny i dwuhydroksydwufenylopropanu.

Charakteryzują się one zawartością nie mniej niż jednej grupy epoksydowej na cząsteczkę żywicy.

Żywice epoksydowe mają postać gęstych cieczy lub ciał stałych rozpuszczalnych w ketonach i węglowodorach aromatycznych. Dobra żywica musi posiadać odpowiednią liczbę epoksydową (l.ep. - zawartość grup epoksydowych na 100 g żywicy) oraz odpowiednią lepkość.

Lepkość tych żywic w temperaturze pokojowej wynosi ok. 15000 cP, a nawet więcej. Jest to lepkość zbyt wysoka, aby żywica w tej postaci mogła być stosowana do szeregu celów. Wymaga się bowiem, aby żywica miała lepkość nie większą niż 700-1000 cP, a w niektórych wypadkach, np. do celów impregnacyjnych 100-200 cP. Dlatego też konieczna jest modyfikacja żywicy, która pozwala na wydatne obniżenie lepkości, a jednocześnie nie powoduje pogarszania się własności utwardzanego tworzywa.

Obniżenie lepkości żywic może być osiągnięte poprzez dodanie związków chemicznych łatwo rozpuszczających żywice i posiadających przy tym małą lepkość.

Do tego celu mogą być użyte rozpuszczalniki, które można podzielić na dwie podstawowe grupy:

a) rozpuszczalniki nieaktywne, czyli takie, które nie posiadają grup aktywnych zdolnych do reakcji z żywicą podstawową lub utwardzaczem, a

więc nie biorących udziału w procesie utwardzania (np. ftalen dwubuty-
lu, ksylen itp.),

- b) rozpuszczalniki aktywne, które biorą udział w procesie utwardzania wbu-
dowując się w przestrzenną strukturę żelu, np. alkohole, polisiarczki
itp.

Żywice epoksydowe należą do tworzyw termoplastycznych, tzn. ogrzane do
temp. powyżej 100°C mięknią, a nawet topią się. Dzięki temu pozwalają się
wielokrotnie formować i przerabiać. Można je jednak po dodaniu pewnych
związków chemicznych utwardzić na stałe.

W przypadku utwardzania na gorąco stosuje się bezwodniki kwasów dwuza-
sadowych, np. bezwodnik ftalowy, bezwodnik maleinowy.

Środkami utwardzającymi na zimno są alifatyczne aminy pierwszo- i dru-
gorzędowe. Mechanizm procesu utwardzania tłumaczy się reakcją wodorów grup
aminowych z grupami epoksydowymi żywicy.

Aromatyczne wieloaminy np. fenylenodwuaminę stosuje się w procesie u-
twardzania w temp. 50-120°C.

Żywice epoksydowe różnią się od innych żywic syntetycznych tym, że pod-
czas utwardzania prawie nie zmieniają objętości (skurcz ok. 1%) oraz nie
wydzielają żadnych lotnych produktów reakcji.

Utwardzone żywice stają się nietopliwe i nierozpuszczalne. Ponadto od-
znaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi, dużą odpornością na wa-
runki atmosferyczne, działanie czynników chemicznych oraz dużą adhezją do
metali, ceramiki i innych tworzyw.

Żywice epoksydowe znalazły zastosowanie jako żywice lane, kleje, kity,
spoiwa do laminatów i lakierów oraz jako żywice do tłoczysz. W Japonii prze-
prowadzono badania nad zastosowaniem żywic epoksydowych jako lepiszcza w
masach formierskich.

Jako utwardzacza używano m.in. tlenku dwufenylo-dwumetylodwuaminy

$$\text{NH}_2\text{CH}_2 \langle \text{---} \rangle \text{O} \langle \text{---} \rangle \text{CH}_2\text{NH}_2$$

Badania dały pozytywne wyniki, a metoda została opatentowana.

2. Badania wstępne

Badania te miały na celu ustalenie czasów utwardzania żywicy epoksydo-
wej w temp. 20°C poszczególnymi utwardzaczami, wybranie największego
utwardzacza oraz takiego stosunku wagowego żywicy i utwardzacza, aby cza-
sy utwardzania były możliwie jak najkrótsze. Wyniki ujęto w tabl. 1.

Opierając się na uzyskanych wynikach w dalszych badaniach stosowano na-
stępujące utwardzacze: etylenodwuaminę, sześciometylenodwuaminę oraz dwu-
etylenotrójaminę.

Ostatnia z amin nie była wstępnie przebadana, gdyż sam producent pole-
ca ten utwardzacz jako odpowiedni do używanej przez nas żywicy.

Tablica 1

Szybkości działania utwardzaczy w czystej żywicy

Nazwa utwardzacza	% utwardzacza	Czas utwardzania (godz.)
etylenodwuamina	5%	4
	10%	3,5
	15%	3
sześciometylenodwuamina	5%	10
	10%	2,1
	15%	1
p-fenylenodwuamina	5%	nie utw.
	10%	17
	15%	9
amina PP	5%	-
	10%	84
	15%	56

3. Przebieg doświadczenia

Do badań pobierano próbki płukanego piasku w ilości 500 g.

Stosowana żywica epoksydowa nosi nazwę handlową Epidian-5. Utwardzono ją kolejno: dwuetylenotrójamina, sześciometylenodwuamina, etylenodwuamina. Utwardzacze wraz z żywicą stanowiły w pierwszym pomiarze 3%, a w drugim 6% w stosunku do masy piasku.

Epidian-5 jest substancją półstałą o dużej lepkości. W celu obniżenia jego lepkości, a tym samym umożliwienia całkowitego rozprowadzenia żywicy w próbce piasku, rozpuszczano ją w acetonie. Roztwór żywicy mieszano z piaskiem w mieszalniku i pozostawiano na powietrzu na okres 24 godzin aby rozpuszczalnik mógł odparować, gdyż - jak wykazały dalsze badania - opóźnia on proces utwardzania. Po upływie tego czasu do próbki piasku z żywicą dodawano utwardzacza w odpowiedniej ilości.

Dwuetylenotrójamina, która ma postać półpłynnej masy, oraz sześciometylenodwuamina, która jest ciałem stałym, rozpuszczano uprzednio w acetonie i dopiero ich roztwory mieszano z piaskiem z żywicą.

Etylenodwuamina, która jest cieczą, dodawano bezpośrednio. Tak przygotowane próbki wysypywano z mieszalnika i pozostawiano aż do utwardzenia.

Ilości dodawanych żywic i utwardzaczy (w procentach i gramach) oraz czasy utwardzania ujęto w tabl. 2.

Tablica 2

Składy próbek i szybkości działania utwardzaczy

Nazwa utwardzająca	3%-15 g utw. + żywica			6%-30 g utw.+żywica	
	10%:90% 1,5gu+13,5gż	20%:80% 3gu+12gż	50%:50% 7,5gu+7,5gż	20%:80% 6gu+24gż	50%:50% 15gu+15gż
dwuetylenotrójamina	18 godz.	13 godz.	10 godz.	11,5 godz.	12,5 godz.
sześciometylenodwuamina	10 godz.	6 godz.	niewtw.	8 godz.	niewtw.
etylenodwuamina	9 godz.	3 godz.	niewtw.	2 godz.	niewtw.

4. Omówienie wyników

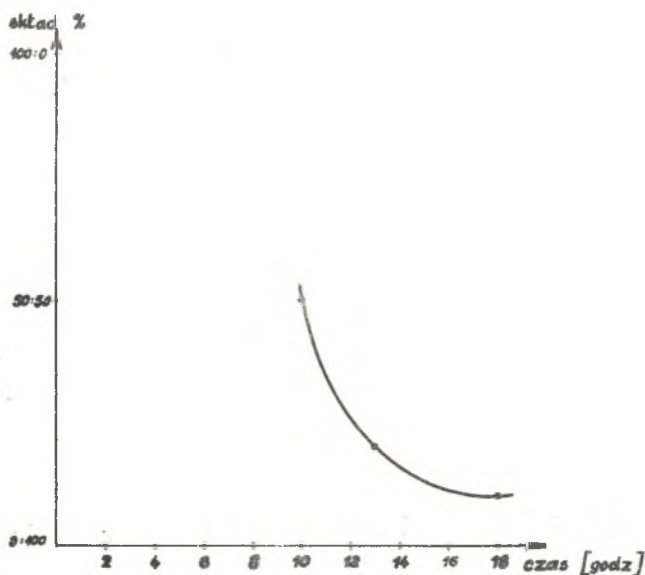
1. Z porównania danych z tabl. 1 i 2 wynika, że jedynie w przypadku zastosowania etylenodwuaminy jako utwardzacza, pokrywają się czasy reakcji utwardzania tak w mieszaninie utwardzacza i czystej żywicy, jak i dodatkiem piasku. Natomiast czasy reagowania dwóch pozostałych utwardzaczy są znacznie krótsze w przypadku stosowania ich z czystą żywicą, niż w próbkach z piaskiem.

Fakt ten ma pewne uzasadnienie. Jak już wspomniano, dwuetylenotrójaminy i sześciometylenodwuaminy przed użyciem rozpuszczano w acetonie. Rozpuszczalnik ten musiał odparować zanim nastąpiło utwardzenie próbek, co wymagało pewnego okresu czasu. Poza tym, odparowywanie następowało najpierw na powierzchni próbki piasku i w tym też miejscu rozpoczynało się utwardzanie, co jeszcze bardziej utrudniało odparowywanie acetonu z wnętrza próbki. Natomiast etylenodwuamina jako ciecz nie wymagała wstępnego rozpuszczenia i dodawana była do piasku z żywicą bezpośrednio. Tym samym rozpuszczalnik nie utrudniał utwardzania.

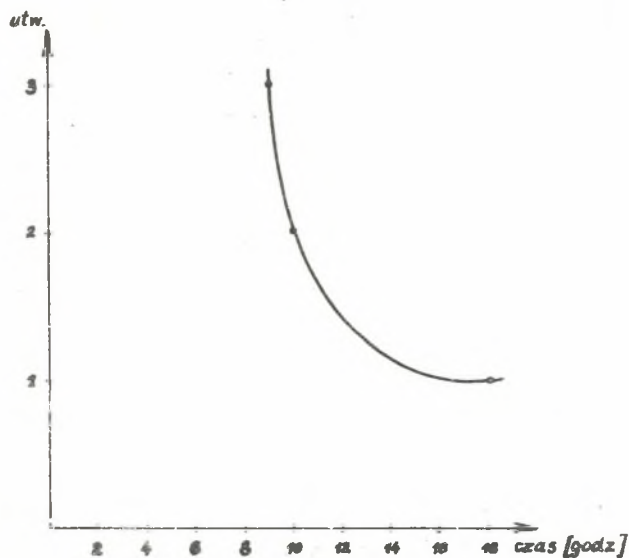
2. Najszybciej działającym utwardzaczem okazała się etylenodwuamina i to zarówno w wypadku, gdy stanowiła ona wraz z żywicą 3% masy piasku (stos 10:90 i 20:80), jak również dla 6% (stos. 20:80). Ilustrują to wykresy 2, 3 i 4.

3. Dwuetylenotrójamina jako jedyny spośród badanych utwardzaczy powodował utwardzenie próbki przy stosunku żywicy do utwardzacza 50:50 i to zarówno dla 3% jak i 6%, a nawet dla 3% lepiscza stosunek ten jest najkorzystniejszy. Ilustruje to wykres 1.

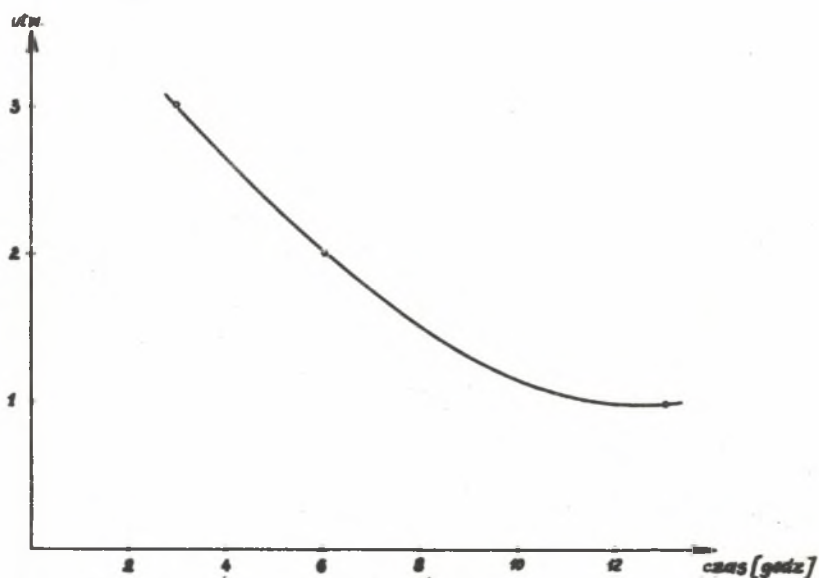
4. Sześciometylenodwuamina i etylenodwuamina przy stosunku utwardzacza do masy żywicy 50:50 nie utwardzały całkowicie próbek. Utwardzanie następowało tylko do pewnego stanu, po czym piasek pozostawał elastyczny nawet jeszcze po kilku dniach.



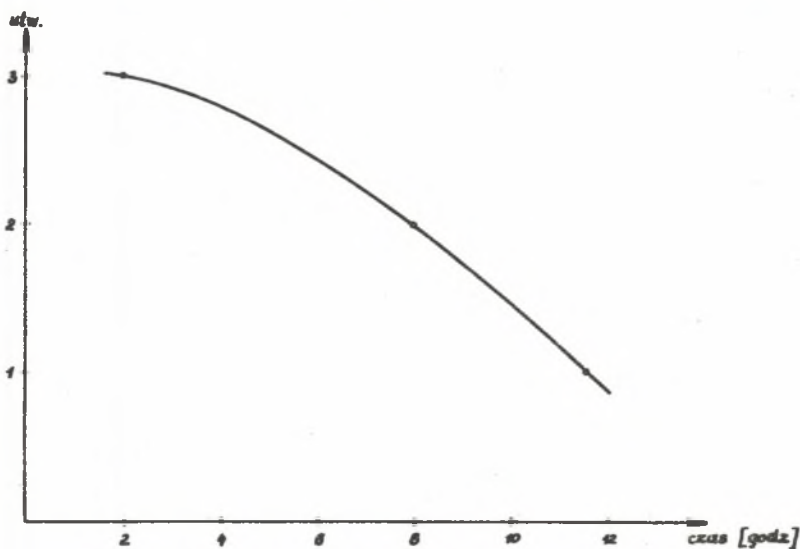
Rys. 1. Wykres zależności czasu utwardzania od składu lepiszcza dla dwuetylenotrójaminy (3%)



Rys. 2. Wykres zależności czasu utwardzania od rodzaju utwardzacza
1 - dwuetylenotrójamina; 2 - sześciometylenodwuamina; 3 - etylenodwuamina (3%, 10:90)



Rys. 3. Wykres zależności czasu utwardzania od rodzaju utwardzacza
 1 - dwuetylenotrójamina, 2 - sześciometylenodwuamina, 3 - etylenodwuamina
 (3%, 20:80)



Rys. 4. Wykres zależności czasu utwardzania od rodzaju utwardzacza
 1 - dwuetylenotrójamina, 2 - sześciometylenodwuamina, 3 - etylenodwuamina
 (6%, 20:80)

5. Dla sześciometylenodwuaminy najodpowiedniejszy jest stosunek 20:80, przy ilości 3% lepiszcza. Obniżenie ilości tego utwardzacza do 10% wpływa niekorzystnie, powodując przedłużenie czasu utwardzania do 10 godzin.

6. Podobnie zachowuje się etylenodwuamina; dla stosunku żywicy i utwardzacza 20:80 czas utwardzania jest trzykrotnie krótszy niż dla stosunku 10:90. Jak wynika z powyższych badań rozpuszczalnik wpływa niekorzystnie na proces utwardzania.

Do celów formierskich należy więc zastosować inny sposób rozprowadzania żywicy w piasku oraz utwardzacz ciekły nie wymagający wstępnego rozpuszczania. W ten sposób będzie można wydatnie skrócić czas utwardzania się masy formierskiej. Wymaga to jednak dodatkowych badań.

LITERATURA

- [1] Tokarzewski L. - "Chemia i technologia tworzyw sztucznych" U.Śl. Katowice 1969 r. str. 195-199.
- [2] Chudzyński St., Krajewski Br. - "Zastosowanie tworzyw sztucznych w przemyśle i życiu codziennym", PWT W-wa 1958 r., str. 103-104.
- [3] Brojer Z., Hertz Z., Penczek St. - "Żywice epoksydowe" PWT W-wa 1960 r. str. 33-102.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ ВЯЖУЩЕГО ВЕЩЕСТВА В ФОРМОВОЧНЫХ МАССАХ

Р е з ю м е

Исследования касались возможности применения эпоксидных смол в литейном производстве.

Применено смола, которая в торговле называется Эпидиан-5, а как отвердители: этилендиамин, гексаметилендиамин и диэтилентриамин.

Самым быстродействующим отвердителем оказался этилендиамин. Эпидиан-5 с отвердителем может применяться как свежая в формовочных массах отверждённых в холодной температуре.

INVESTIGATIONS ON THE APPLICATION OF EPOXY
RESINS AS BINDERS TO MOULDING SANDS

S u m m a r y

The work relate to the possibility of applying of epoxy resins in the foundry practice. The resin tested was Epidian-5 (trade name of a resin covered by the Polish patent) and ethylenediamine, hexamethylenediamine and diethylenetriamine were used as hardeners. It was stated that among amines mentioned above, ethylenediamine has proved to be the most active hardening agent. Epidian-5 with ethylenediamine as a hardener may be successfully used as a binding material to cold setting moulding sands.