

## BADANIA MAS Z ALKALICZNĄ ŻYWICĄ REZOŁOWĄ ZMIERZAJĄCE DO OPRACOWANIA KOMPOZYCJI ALKALICZNA ŻYWICA REZOŁOWA I PROMOTOR ADHEZJI

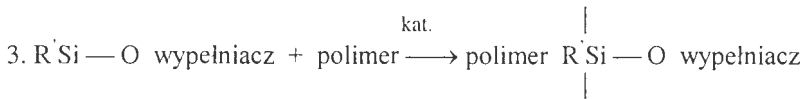
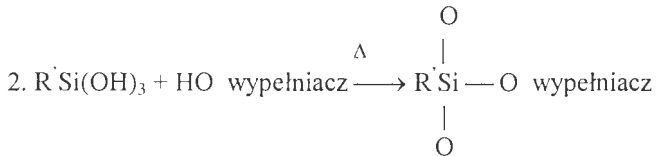
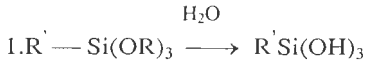
Barbara CHWIAŁKOWSKA, Mieczysław DĘBSKI  
Instytut Odlewnictwa  
ul. Zakopiańska 73, 30-418 KRAKÓW

### 1. Wprowadzenie

Historia stosowania związków sprzęgających sięga lat sześćdziesiątych, lecz zasadniczy ich rozwój rozpoczął się w latach siedemdziesiątych. Uważa się, że duże zainteresowanie tego rodzaju substancjami było wynikiem kryzysu energetycznego i surowcowego, który wymusił w tym okresie znalezienie nowego rodzaju technologii umożliwiającej modyfikację dotychczas stosowanych materiałów, m.in. takich jak tworzywa sztuczne wzmocnione bądź napełniane substancjami nieorganicznymi. Prace badawcze wielu laboratoriów skoncentrowały się zatem na poszukiwaniu metody, która umożliwiłaby korzystną zmianę charakteru oddziaływań fizyczno-chemicznych pomiędzy polimerami organicznymi a wypełniaczem nieorganicznym. Powodzenie tego rodzaju badań było wówczas niezbędne w aspekcie polepszenia wytrzymałości materiałów kompozytowych jako nowej technologii w zakresie inżynierii materiałowej. Opracowane związki sprzęgające działają na zasadzie tworzenia molekularnych połączeń między powierzchnią wypełniacza nieorganicznego a polimerem organicznym.

Obecnie stosowane środki sprzęgające wywodzą się z dwóch grup związków chemicznych: tytanianów i związków krzemooorganicznych, czyli „silanów”. Z uwagi na to, że tytanianowe środki sprzęgające mogą być stosowane tylko w niektórych układach nieorganiczno-organicznych ( $\text{CaCO}_3$ , tlenki metali -PCV, poliestrowe żywice alkidowe i epoksydowe), bardziej interesującą grupę środków sprzęgających stanowią związki krzemooorganiczne. Możliwość ich stosowania jest daleko większa ze względu na strukturę chemiczną, która pozwala na chemiczne wiązanie różnorodnych struktur nieorganicznych i organicznych. Jednoznaczne wyjaśnienie zjawisk zachodzących na powierzchni wypełniacza nieorganicznego stykającego się z polimerem organicznym jest trudne, zwłaszcza w skali cząsteczkowej. Uniwersalna teoria adhezji nie tłumaczy specyficznych zjawisk determinujących mechanizm działania silanów. Przyjmuje się, że

najistotniejszą rolę w adhezji odgrywa tzw. mechanizm wiązania chemicznego. Zgodnie z tą teorią silan wiąże się kowalencyjnie zarówno z materiałem nieorganicznym, jak i z polimerem organicznym. Ogólny schemat tego mechanizmu jest następujący:



Aby silan mógł skutecznie działać, powinno istnieć chemiczne powinowactwo funkcji organicznej rodnika R' do aktywnych centrów polimeru organicznego. Ponadto, gdy powierzchnia wypełniacza nieorganicznego nie ma wystarczającej ilości zaabsorbowanej wody, niezbędnej do zhydrolizowania grup alkoksylowych na atomie krzemu, wówczas polimer wiąże się z wypełniaczem tylko w przypadkowych punktach. Efektem stosowania silanu jest m.in. zwiększenie ogólnie rozumianej wytrzymałości mechanicznej i odporności na fizyczno-chemiczne oddziaływania zewnętrzne. Skuteczność działania silanu jest doskonała dla wypełniaczy typu krzemionka, kwarc czy włókno szklane, dobra dla krzemianów i glinokrzemianów oraz słaba dla niektórych metali, węglanów bądź siarczanów nieorganicznych (baryt, kreda, gips). Nie stwierdzono korzystnego oddziaływania silanów w przypadku ciał amorficznych typu sadza. Jak zauważono wyżej, warunkiem efektywnego działania silanu jest tworzenie trwałego wiązania kowalencyjnego między powierzchnią wypełniacza a silanem. Pierwszy etap wymaga hydrolizy grup alkoksylowych wskutek oddziaływania wody z powierzchni wypełniacza. Jest to proces skomplikowany, choć sama reakcja jest bardzo szybka. Drugim celem silanu jest wiązanie polimeru organicznego. Jest to realizowane w wyniku kowalencyjnego wiązania organicznej funkcji rodnika R' z reaktywnymi centrami struktury polimeru. Decydujące znaczenie ma więc dobór funkcji organicznego rodnika R', uwzględniający jego powinowactwo chemiczne do polimeru organicznego. Aby to działanie silanu było efektywne, muszą być zatem spełnione trzy warunki:

- 1) polimer organiczny musi zawierać grupy reaktywne (w samym polimerze lub utwardzaczu czy katalizatorze) zdolne do wchodzenia w reakcje chemiczne podczas procesów technologicznych,
- 2) organofunkcyjny silan musi posiadać zdolność do reakcji chemicznej z aktywnymi fazami polimeru,

- 3) szybkość reakcji silanu z funkcjami organicznymi polimeru nie może być mniejsza niż szybkość utwardzania polimeru spełniającego funkcję spoiwa w masie formierskiej.

Zmiana właściwości żywic, która zachodzi w czasie ich składowania, jak również różne właściwości poszczególnych gatunków żywic, takie jak: zawartość wody, wolnego formaldehydu, alkoholu furfurylowego, granice pH, granica kąta zwilżalności, tzw. Q, lepkość, gęstość i inne, wpływają niekorzystnie na czas modyfikującego działania aminosilanu i na przyrost wytrzymałości masy chemoutwardzalnej. Wzajemny dobór rodzaju i właściwości żywic oraz aminosilanu lub opracowanie żywic o szczególnych właściwościach, jak też wprowadzenie do żywic tzw. stabilizatorów pozwala uzyskać maksymalny efekt modyfikacji, trwający przez długi czas, wyrażający się dużym przyrostem wytrzymałości mas.

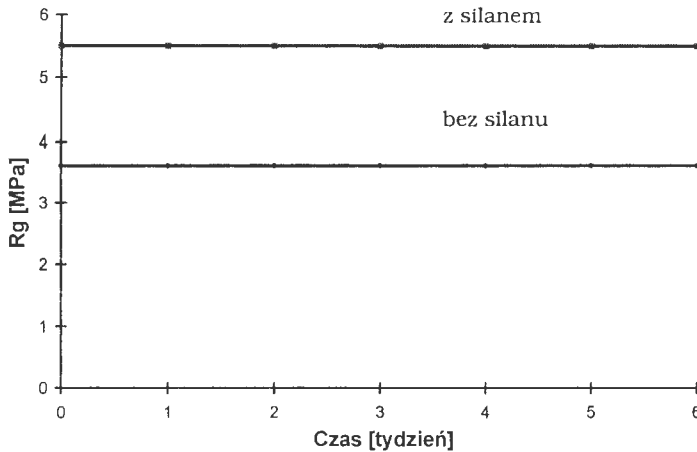
Głównymi producentami silanów są następujące firmy: OSJ, Dow Corning, Degussa, Hüls, Wacker Chemie, Shin-Etsu, General Electric oraz krajowa firma Unisil w Tarnowie.

### Modyfikowanie silanami krajowych żywic furanowych

Wg posiadanych informacji wszystkie krajowe żywice furanowe produkowane w kraju są modyfikowane silanami. Dzięki temu uzyskuje się przyrost wytrzymałości mas. Wyniki badania mas o składzie:

piasek kwarcowy o frakcji głównej 0,40/0,32/0,20	100,0 cz. wag.
żywica furanowa	1,2 cz. wag.
utwardzacz	0,8 cz. wag.

do których zastosowano żywicę modyfikowaną i niemodyfikowaną silanem A 1100 3-aminopropylotrietoksyilan o wzorze  $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  przedstawiono na wykresie – rys. 1.



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie mas z żywicą furanową bez dodatku silanu oraz modyfikowaną silanem A 1100

Fig. 1. The bending strength of sands with furan resin without silane addition and modified with silane A 1100

Wynika z niego, że żywica niemodyfikowana zapewniła masie wytrzymałość na zginanie 3,6 MPa, a żywica modyfikowana aż 5,5 MPa. Aktywność działania silanu w przypadku żywic furanowych jest długa i wynosi około 6 tygodni.

Żywice furanowe charakteryzują się niską zawartością wody – około 4% – dzięki czemu czas aktywności silanu jest długi. Modyfikacja żywic furanowych sprowadza się tylko do mechanicznego wymieszania silanu z żywicą.

### Modyfikacja silanami krajowych żywic fenolowo-formaldehydowych

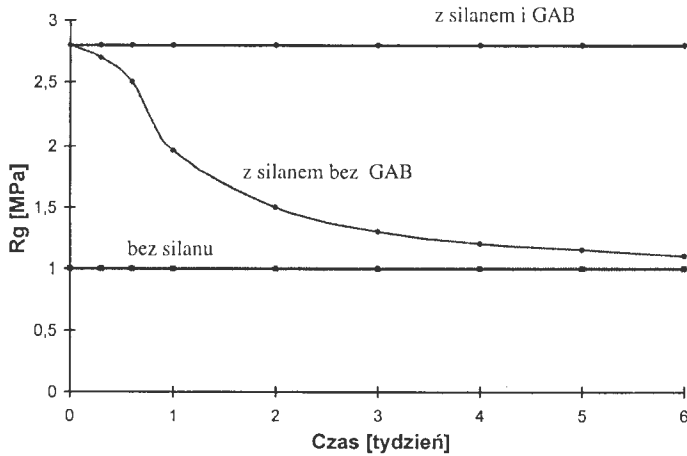
W odlewnictwie do produkcji rdzeni są powszechnie stosowane masy z żywicami fenolowo-formaldehydowymi utwardzane kwasami paratoluenosulfonowymi. Żywice te nie zawierają w swoim składzie alkoholu furfurylowego, a zawartość wody jest wysoka. Wpływa ona niekorzystnie na czas aktywności działania silanu. Aby czas ten wydłużyć opracowano specjalny dodatek GAB wprowadzany do żywicy.

Badania prowadzono dla następującego składu masy:

piasek kwarcowy o frakcji głównej 0,40/0,32/0,20	100,0 cz. wag.
żywica fenolowo-formaldehydowa	1,2 cz. wag.
utwardzacz	1,0 cz. wag.

Do modyfikacji żywicy zastosowano silan A1100.

Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresu na rys. 2.



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie mas z żywicą fenolowo-formaldehydową bez dodatku silanu oraz modyfikowaną silanem A 1100

Fig. 2. The bending strength of sands with phenol-formaldehyde resin without silane addition and modified with silane A 1100

Krzywe przedstawiają wytrzymałość na zginanie mas z żywicą niemodyfikowaną, żywicą modyfikowaną i dodatkiem GAB oraz żywicą modyfikowaną bez dodatku GAB.

Ten rodzaj żywicy musi być modyfikowany silanem, ponieważ żywica niemodyfikowana zapewnia masom wytrzymałość na zginanie rzędu 1,0 MPa, a po modyfikacji wartość ta wzrasta do 2,8 MPa. Jest to zatem prawie trzykrotny przyrost wytrzymałości.

Właściwym rozwiązaniem problemu modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych jest to, aby aktywność silanu wynosiła co najmniej 6 tygodni. Efekt taki uzyskano po opracowaniu specjalnego dodatku GAB wprowadzanego do żywicy.

### Modyfikacja silanami nowo opracowanej alkalicznej żywicy rezolowej

Aktualnie prowadzone są badania zastosowania odpowiedniego rodzaju silanu, o przedłużonym czasie aktywności, z zastosowaniem do alkalicznej żywicy rezolowej, która służy do sporządzania mas utwardzanych ciekłymi estrami.

Dla informacji podajemy, że alkaliczna żywica rezolowa została opracowana we współpracy Instytutu Odlewnictwa w Krakowie i Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie. Produkcja jej na skalę przemysłową została uruchomiona w Zakładach Tworzyw Sztucznych ERG S.A. w Pustkowie. Posiada ona jednak tę niedogodność, że czas modyfikującego działania silanu wynosi tylko 4 dni. W związku z tym istnieje konieczność wprowadzania silanu do żywicy w odlewni, co wymaga odpowiedniej dyscypliny technologicznej. Właściwe będzie takie rozwiązanie, w którym aktywność

działania silanu w alkalicznej żywicy rezolowej będzie wynosiła co najmniej 6 tygodni i wtedy silan będzie mógł być dodawany u producenta żywicy.

Dla uzasadnienia prowadzenia powyższych badań pragniemy podkreślić, że wdrażanie masy z alkaliczną żywicą w odlewni w METALODLEW S.A. do wykonywania form dwuwarstwowych spełniły szereg wymagań stawianych przez odlewnie, a mianowicie:

- masy z wybitych form i rdzeni nadają się do wspólnej regeneracji,
- uzyskany regenerat nadaje się zarówno do sporządzania mas ze szkłem wodnym jak i mas z żywicą alkaliczną rezolową,
- masy zapewniają wysoką jakość powierzchni odlewów – masy są bardziej przyjazne dla środowiska niż masy furanowe,
- maksymalne zredukowanie kosztów masy użytej do wykonywania form dwuwarstwowych.

Do badań zastosowano następujące silany:

- A 1100 3-aminopropylotrietoksylsilan o wzorze  $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ , z importu, produkcji firmy OSJ
- A 187 3-glicydoksypropylotrimetoksylsilan o wzorze  $OCH_2CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , z importu, produkcji firmy OSJ
- silan krajowy U-15 N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan, o wzorze  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , produkowany przez firmę UNISIL w Tarnowie.

Silan wprowadzano do żywicy w ilości 0,5%.

Do badań użyto alkaliczną żywicę rezolową o następujących własnościach:

lepkość w temperaturze +20°C	120–200 MPa.s
gęstość w temperaturze +20°C	1,17–1,25 g/cm <sup>3</sup>
zawartość wolnego fenolu	max 0,5%
zawartość wolnego formaldehydu	max 0,5%
pH	11–12

Sporządzony skład masy był następujący:

piasek kwarcowy o frakcji głównej 0,40/0,32/0,20	100,0 cz. wag.
alkaliczna żywica rezolowa	1,5 cz. wag.
modyfikowana silanem	
utwardzacz	0,5 cz. wag.

Wyniki badań zestawiono odpowiednio w tablicach 1, 2 i 3.

Uzyskane wyniki wskazują na to, że dodatek silanu do żywicy powoduje ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości masy. Aktywność silanu A 1100 i U-15 wynosi 3 dni. Natomiast dłuższy czas aktywności wykazuje silan A 187. Dochodzi on nawet do 3 tygodni.

Niedogodnością stosowania do sporządzania mas kompozycji alkaliczna żywica/silan jest zbyt krótki czas aktywności silanu wynoszący tylko 3 dni. Zmusza to do wprowadzania silanu do żywicy w odlewni., co wymaga dużej dyscypliny technologicznej.

Tablica 1. Wyniki badania czasu aktywności silanu A 1100 firmy OSI wprowadzanego do żywicy fenolowej alkalicznej

Table 1. The results of testing the duration of silane A 1100 effect (made by OSJ) added to alkaline phenol resin

Lp	Wytrzymałość na zginanie, MPa, po czasie utwardzania								Uwagi
	Skład masy	Ilość	15'	30'	1h	2h	4h	24h	
1.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,5	natychmiast po dodaniu silanu do żywicy
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 1102	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
2.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,5	po 3 dniach
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 1102	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
3.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9	po 1 tygodn.
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 1102	1,5							
	Utwardzacz								
4.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	masa wyjściowa bez silanu
	Żywica fen. rezolowa bez silanu	1,5							
	Utwardzacz	0,5							

### Omówienie wyników badań

Celem określenia korzyści wynikających ze stosowania silanów do modyfikacji żywicy jest ustalenie o ile można zredukować udział żywicy w masie zachowując jej wytrzymałość na zginanie.

W wyniku prowadzonych badań ustalono, że dzięki modyfikacji żywicy można zredukować ich udział w masie. Obniżenie ilości żywicy w masie oraz znacznie niższy koszt silanu wprowadzanego do żywicy pozwalają na bardzo duże obniżenie kosztu masy. Ponadto masy z niską zawartością żywicy, około 1,5 cz. wag., wykazują dobrą płynność oraz niski współczynnik toksyczności.

### Wnioski

1. Na podstawie prowadzonych badań ustalono, że dzięki modyfikacji żywicy silanami uzyskuje się przyrost wytrzymałości na zginanie mas chemoutwardzalnych. Przyrost ten wynosi:

dla mas z żywicami furanowymi

około 30%

dla mas z żywicami fenolowo-formaldehdowymi 200–300%  
i żywicą fenolową alkaliczną

W związku z powyższym, zachowując założoną wytrzymałość mas, można zredukować udział żywicy w masie:

żywicy furanowej z 1,4 cz. wag. do 1,0 cz. wag.  
żywicy fenolowo-formaldehdowej z 3,5 cz. wag. do 1,2–1,5 cz. wag.  
i żywicy fenolowej alkalicznej

Tablica 2. Wyniki badania czasu aktywności silanu A 187 firmy OSI wprowadzanego do żywicy fenolowej alkalicznej

Table 2. The results of testing the duration of silane A 187 effect (made by OSI) added to alkaline phenol resin

Lp	Wytrzymałość na zginanie, MPa, po czasie utwardzania								Uwagi
	Skład masy	Ilość	15	30	1h	2h	4h	24h	
1.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,6	natychmiast po dodaniu silanu do żywicy
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 187	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
2.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,6	po 3 dniach
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 187	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
3.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,6	po 1 tygodn.
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 187	1,5							
	Utwardzacz								
4.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,4	po 3 tygodn.
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 187	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
5.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1,1	po 5 tygodn.
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu A 187	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
6.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	masa wyjściowa bez silanu
	Żywica fen. rezolowa bez silanu	1,5							
	Utwardzacz	0,5							



Tablica 3. Wyniki badania czasu aktywności silanu krajowego U-15 wprowadzanego do żywicy fenolowej alkalicznej

Table 3. The results of testing the duration of silane U-15 effect (domestic product) added to phenol-alkaline resin

Lp	Wytrzymałość na zginanie, MPa, po czasie utwardzania								Uwagi
	Skład masy	Ilość	15'	30'	1h	2h	4h	24h	
1.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,2	0,5	0,8	0,9	1,5	natychmiast po dodaniu silanu do żywicy
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu U-15	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
2.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	1,5	po 3 dniach
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu U-15	1,5							
	Utwardzacz	0,5							
3.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9	po 1 tygodn.
	Żywica fen. rezolowa + 0,5% silanu U-15	1,5							
	Utwardzacz								
4.	Piasek Szczakowa	100,0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	masa wyjściowa bez silanu
	Żywica fen. rezolowa bez silanu	1,5							
	Utwardzacz	0,5							

Masy z niską zawartością modyfikowanej żywicy, o wysokich własnościach wytrzymałościowych spełniają stawiane wymagania, a mianowicie: niski koszt masy, korzystne własności technologiczne, niski – korzystny współczynnik toksyczności.

- Z uwagi na krótki czas modyfikującego działania silanu w żywicy fenolowo-formaldehidowej (3 dni) opracowano specjalny dodatek stabilizator GAB, który przedłuża czas modyfikującego działania silanu do 6 tygodni.
- Krótki czas modyfikującego działania silanu w żywicy fenolowej alkalicznej sprawia, że musi on być dodawany do żywicy w odlewni, co stanowi dużą niedogodność procesu wykonywania rdzeni i form. W związku z powyższym podjęto współpracę z Centrum Technologicznym Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu w celu opracowania silanu o przedłużonym czasie działania.

4. Uzyskane dotychczas wyniki badań z żywicą fenolową alkaliczną były podstawą do opracowania projektu celowego pt „Kompozycje wiążące nowej generacji dla odlewnictwa”. Projekt ten, decyzją Komitetu Badań Naukowych z października 1999 roku, został skierowany do realizacji.

## Literatura

- [1] Dębski M. i inni: Opracowanie nowych technologii mas samoutwardzalnych zapewniających oszczędność energii i materiałów, poprawę ochrony środowiska oraz intensyfikację formowania, Praca naukowo-badawcza Instytutu Odlewnictwa, z. I. 3029/13, 3029/23, 3029/33, 3029/43, Kraków 1986–1990 (nie publikowana).
- [2] Dębski M. i inni: Prowadzenie prac marketingowo-aplikacyjnych rezolowej żywicy fenolowej B-1, Praca naukowo-badawcza Instytutu Odlewnictwa, z. I. 8310, Kraków 1991 (nie publikowana).
- [3] Katalogi firmy Unicon Carbide.
- [4] Lollis N. J. De, Adhesives Age., 1968, nr 12.
- [5] Marciniec B., Badania fizyko-chemiczne układu spoiwo-osnowa piaskowa poddanych działaniu 3-aminopropylotrietoksylanu i odpowiedników oraz aminopodstawionych siloksanów i polisiloksanów, Praca naukowo-badawcza Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, zI. JGU 5/86 Poznań 1986 (nie publikowana).
- [6] Matonis W. A., Polymer Engineering and Science, t. 9, 1969.
- [7] Dębski M. i inni: Badania zmierzające do opracowania aminowego promotora adhezji o przedłużonym czasie działania, minimum 3 miesiące. Praca naukowo-badawcza Instytutu Odlewnictwa, zI. 7045/00, Kraków 1999 (nie publikowana).
- [8] Baliński A., Dębski M.: Wpływ modyfikacji aminosilanami żywic na przyrost wytrzymałości mas chemoutwardzalnych, Komisja Budowy Maszyn PAN – Oddział w Poznaniu zeszyt 11, 1993

Recenzował: dr hab. inż. Andrzej Białobrzeski, prof. nadzw.