

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE



WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

KIERUNEK STUDIÓW: Technologia i Inżynieria Chemiczna

SPECJALNOŚĆ: Technologia Chemiczna

INSTYTUT: Instytut Polimerów

(Jakub Adamus)

Nr albumu: 22052

"Materiały epoksydowe sieciowane cieczami głęboko eutektycznymi"

(Epoxy materials crosslinked with deep eutectic solvents)

Praca inżynierska wykonana w Instytucie Polimerów
pod kierunkiem Prof.dr hab. Inż. Tadeusza Spychaj

Szczecin, 2015

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że przedkładaną pracę dyplomową napisałem samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu pracy poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałem z pomocy osób, a w szczególności nie zlecałem opracowania pracy lub jej części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej części od innych osób.

Jednocześnie przyjmuję do wiadomości, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o wydaniu mi świadectwa zostanie cofnięta.

Szczecin, dnia

.....

(podpis)

Oświadczam, że wyrażam zgodę na udostępnienie mojej pracy dyplomowej pt. Materiały epoksydowe sieciowane cieczami głęboko eutektycznymi.

Szczecin, dnia

.....

(podpis)

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie możliwości sieciowania żywicy epoksydowej za pomocą głęboko eutektycznych cieczy jonowych będących kompozycjami chlorków metali dwuwartościowych cynku i cyny oraz chlorku choliny. Badania przeprowadzono przy pomocy technik instrumentalnych skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i reometrii naprężeniowej (ARES). Właściwości termomechaniczne usieciowanych materiałów charakteryzowano metodą dynamicznej analizy termicznej (DMTA), palność metodą indeksu tlenowego (OI) a trwałość termiczną metodą analizy termogravimetrycznej (TGA).

Spis treści

| | |
|--|----|
| Cel pracy..... | 3 |
| CZEŚĆ LITERATUROWA..... | 5 |
| 1. Ciecze głęboko eutektyczne..... | 6 |
| 1.1. Ogólna charakterystyka DES..... | 6 |
| 1.2. Otrzymywanie i właściwości DES z udziałem chlorków metali..... | 8 |
| 2. Materiały epoksydowe..... | 11 |
| 2.1. Wprowadzenie..... | 11 |
| 2.2. Otrzymywanie żywic epoksydowych..... | 12 |
| 2.3. Aminy I° i II° jako czynniki sieciujące..... | 13 |
| 2.4. Aminy III° jako czynniki sieciujące..... | 14 |
| 2.5. Konwencjonalne ciecze jonowe imidazoliowe jako czynniki sieciujące..... | 14 |
| 2.6. Ciecze głęboko eutektyczne jako czynniki sieciujące..... | 19 |
| CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA..... | 30 |
| 1. Charakterystyka surowców..... | 31 |
| 2. Sporządzanie próbek..... | 33 |
| 2.1. Sporządzanie cieczy głęboko eutektycznych..... | 33 |
| 2.2. Sporządzanie kompozycji epoksydowych: żywica/DES..... | 34 |
| 2.3. Odlewanie kształtek do analizy DMTA oraz OI..... | 34 |
| 2.4. Przygotowanie próbek do oceny palności metodą indeksu tlenowego..... | 35 |
| 3. Metody badawcze..... | 35 |
| 3.1. Badanie zmian lepkości kompozycji na reometrze ARES..... | 35 |
| 3.2. Badanie procesu sieciowania metodą DSC..... | 36 |
| 3.3. Badanie dynamicznych właściwości mechanicznych metodą DMTA..... | 37 |
| 3.4. Badanie palności metodą indeksu tlenowego OI..... | 38 |
| 3.5. Badanie trwałości termicznej otrzymanych materiałów metodą TGA..... | 39 |
| 4. Wyniki badań..... | 40 |
| 4.1. Ocena czasu składowania kompozycji żywica/DES w temperaturze otoczenia..... | 40 |
| 4.2. Ocena przebiegu procesu sieciowania kompozycji epoksydowych..... | 41 |
| 4.2.1. Kompozycje E6_2ZnCl ₂ /ChCl | 41 |
| 4.2.2. Kompozycje E6_2SnCl ₂ /ChCl | 43 |
| 4.2.3. Kompozycje Epi_2SnCl ₂ /ChCl | 44 |
| 4.3. Ocena dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów..... | 45 |
| 4.3.1. Kompozycje E6_2ZnCl ₂ /ChCl | 45 |
| 4.3.2. Kompozycje E6_2SnCl ₂ /ChCl | 46 |
| 4.3.3. Kompozycje Epi_2SnCl ₂ /ChCl | 47 |
| 4.4. Ocena palności otrzymanych materiałów epoksydowych..... | 48 |
| 4.4.1. Kompozycje E6_2ZnCl ₂ /ChCl | 48 |
| 4.4.2. Kompozycje E6_2SnCl ₂ /ChCl | 49 |
| 4.4.3. Kompozycje Epi_2SnCl ₂ /ChCl | 50 |
| 4.5. Ocena trwałości termicznej otrzymanych materiałów..... | 51 |
| 5. Wnioski końcowe..... | 53 |
| Wykaz rysunków..... | 54 |
| Wykaz tabel..... | 56 |
| Streszczenie..... | 57 |
| Literatura..... | 58 |

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Ciecze głęboko eutektyczne

1.1. Ogólna charakterystyka DES

Eutektykiem nazywamy mieszaninę dwóch lub więcej substancji, wykazującą największe z możliwych obniżenie temperatury topnienia względem użytych do jej otrzymywania czystych składników. Powstanie mieszaniny eutektycznej jest uwarunkowane występowaniem oddziaływań międzycząsteczkowych wywierających znaczny wpływ na fizykochemiczne cechy układu.

Ciecze głęboko eutektyczne, w skrócie DES (ang. Deep Eutectic Solvents) podobnie jak klasyczne sole nieorganiczne składają się wyłącznie z jonów. Istotną cechą wyróżniającą DES spośród innych substancji jonowych jest ich nadzwyczajnie niska temperatura topnienia. Temperatura topnienia (T_m) jako kryterium zaliczenia danego układu do DES nie może bowiem przekraczać 100°C [4]. Ponadto, niektóre układy topią się już w temperaturze pokojowej (okolice 22°C) zachowując jednocześnie wysoką lepkość wynikającą z obecności dużych jonów posiadających niewielkie wolne przestrzenie pomiędzy nimi [2].

DES zawdzięczają nadzwyczaj niską wartość T_m wspomnianym oddziaływaniom zachodzącym między ich składnikami. W sieci krystalicznej klasycznej soli nieorganicznej - przykładowego chlorku sodu, pojedynczo naładowane indywidua (kationy sodowe i aniony chlorkowe) znajdują się w niewielkich odległościach od siebie. Pozwalają im na to stosunkowo niewielkie promienie jonowe. Konsekwencją bliskiego sąsiedzowania pojedynczo naładowanych jonów są duże siły Coulomba utrzymujące je ściśle w węzłach sieci krystalicznej.

$$F = \frac{1}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

*Rysunek 1: Prawo
Coulomba*

F – siła działająca na dowolny jon w sieci krystalicznej [N].

Q_1, Q_2 – wartości ładunków elektrycznych dwóch oddziałujących ze sobą jonów [C].

ϵ – względna przenikalność elektryczna ośrodka [F/m].

r – odległość między jonami. [m].

Siły te utrzymują jony w stałej, precyzyjnie określonej przez rozmiary komórki elementarnej odległości, uniemożliwiając topnienie typowej soli nieorganicznej w temperaturze pokojowej.