

Sposób modyfikacji żywic epoksydowych i kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarności

Przedmiotem wynalazku jest modyfikacja żywic epoksydowych oraz kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarności. Jako modyfikator udarności żywic zastosowano nanomodyfikator o strukturze cząstek typu rdzeń-otoczka (*core-shell*).

Żywice epoksydowe ze względu na wysoką chemoodporność i dobrą przyczepność do wielu materiałów stosowane są w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. jako lepiszcza laminatów konstrukcyjnych, do zalewania elementów układów elektrycznych i elektronicznych, jako kleje, czy jako surowce do otrzymywania pianek lub form twardych. W przypadku niektórych zastosowań wymaga się aby materiał wykazywał jak najmniejszą kruchość, a więc był możliwie jak najbardziej odporny na uderzenia czyli charakteryzował się jak największą udarnością. W tym celu prowadzi się modyfikacje kompozycji epoksydowych modyfikatorami o odpowiednio dobranej budowie chemicznej oraz wielkości cząstek;

Znana jest modyfikacja kompozycji epoksydowych elastomerycznymi lub termoplastycznymi cząstkami w celu poprawy udarności utwardzonej żywicy epoksydowej. Efekt taki można uzyskać przy zastosowaniu jako modyfikatorów polimerów o niskiej temperaturze zeszklenia, zwłaszcza silikonów. Jednak w przypadku zastosowania silikonów jako modyfikatorów występują trudności w ich wprowadzaniu do matrycy żywicy epoksydowej z powodu słabej kompatybilności pomiędzy ich miękkimi segmentami, a polarnymi, sztywnymi segmentami żywicy epoksydowej.

Z publikacji *Journal of Polymer Research* 21 (2014) 348 znany jest sposób rozwiązania tego problemu, polegający na wprowadzaniu cząstek typu rdzeń-otoczka, o wymiarach 177-250 μm , zbudowanych z silikonowego rdzenia otoczonego epoksydową

otoczką w celu poprawy kompatybilności z żywicą epoksydową. Sposób modyfikacji według tej publikacji polega na zdyspergowaniu cząstek modyfikatora w żywicę, a następnie poddaniu uzyskanej kompozycji działaniu ultradźwięków przed utwardzaniem. Udarność kompozytu po utwardzeniu wzrosła o 148% w porównaniu do udarności uzyskiwanej dla niemodyfikowanej utwardzonej żywicy epoksydowej.

Znacznie większy efekt poprawy udarności żywicy epoksydowej ze 117 J/m^2 na 947 J/m^2 uzyskano poprzez modyfikację żywicy epoksydowej sposobem opisanym w publikacji Polymer (2013) 54 4276-4289. Do modyfikacji zostały użyte modyfikatory o strukturze rdzeń-otoczek, o znacznie mniejszej średnicy cząstek, wynoszącej średnio $0,18 \mu\text{m}$. Rdzeń cząstki stanowił „miękki” silikon o temperaturze zeszklenia – $100 \text{ }^\circ\text{C}$, zaś „twardą” otoczkę epoksydy, jak w sposobie opisanym wyżej.

Z publikacji Journal of Materials Science (2011) 46 327-338 znany jest sposób modyfikacji żywic epoksydowych modyfikatorem udarności o strukturze rdzeń-otoczek o wielkości cząstek 250-350 nanometrów, w których rdzeń stanowi polisiloksan zaś otoczkę polimetakrylan metylu. Modyfikator dodany w ilości 25 % w stosunku do masy żywicy, powoduje po utwardzeniu zwiększenie jej udarności z 77 J/m^2 do 500 J/m^2 . Sposób wprowadzania modyfikatora nie został opisany w tej publikacji.

W badaniach nad modyfikacją żywicy epoksydowej za pomocą nanomodyfikatorów o strukturze cząstek typu rdzeń-otoczek, w którym „miękki” rdzeń stanowi żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia poniżej -100°C , zaś „twardą” otoczkę termoplastyczny polimer o temperaturze zeszklenia powyżej $+120^\circ\text{C}$ nieoczekiwanie stwierdzono, że maksymalną poprawę udarności utwardzonej żywicy (zwiększenie udarności nawet o kilkaset %) można osiągnąć poprzez zastosowanie tego typu nanomodyfikatora, także w postaci aglomeratów nanocząstek, dodawanego i mieszanego z żywicą epoksydową w odpowiednio dobranych warunkach temperatury. Sposób postępowania według wynalazku gwarantuje równomierne rozmieszczenie modyfikatora udarności, nawet użytego w postaci aglomeratów, w całej masie żywicy, co z kolei powoduje bardzo skuteczne pochłanianie energii uderzenia przez całą masę kompozytu po jego utwardzeniu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji żywic epoksydowych za pomocą nanomodyfikatorów o strukturze cząstek typu rdzeń-otoczek, w których „miękki” rdzeń stanowi żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia (T_g) poniżej -100°C zaś „twardą” otoczkę termoplastyczny polimer o temperaturze zeszklenia powyżej $+120^\circ\text{C}$.

Sposób modyfikacji żywic epoksydowych za pomocą nanomodifikatorów o strukturze cząstek typu rdzeń-otoczka, w których miękki rdzeń stanowi żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia poniżej -100°C , zaś twardą otoczkę termoplastyczny polimer o temperaturze zeszklenia powyżej $+120^{\circ}\text{C}$, polega według wynalazku na tym, że nanomodifikator w postaci proszku o rozmiarach nanocząstek poniżej 200 nanometrów, także zawierającego aglomeraty nanocząstek, miesza się wstępnie w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki, z żywicą epoksydową, opcjonalnie także ze znanymi dodatkami jak odpieniacze lub napełniacze mineralne, a następnie podgrzewa mieszaninę do temperatury powyżej temperatury zeszklenia twardej otoczki i utrzymuje w tej temperaturze, intensywnie mieszając, do uzyskania homogenicznej mieszaniny, którą schładza się do temperatury poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki.

Korzystnie wstępne mieszanie żywicy z nanomodifikatorem prowadzi się w temperaturze od 25 do 100°C poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki, korzystnie od 40 do 80°C , najkorzystniej od 45 do 55°C .

Korzystnie mieszanie żywicy z nanomodifikatorem w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia twardej otoczki prowadzi się w temperaturze od 120 do 200°C powyżej temperatury zeszklenia twardej otoczki, korzystnie od 130 do 180°C , najkorzystniej od 140 do 160°C powyżej tej temperatury.

Sposobem według wynalazku modyfikuje się znane żywice epoksydowe o liczbie epoksydowej w zakresie od $0,1$ do $0,6$, najkorzystniej od $0,4$ do $0,55$ na przykład: Epidian 5, Epidian 6 lub inne żywice epoksydowe na bazie bisfenolu A o większej masie cząsteczkowej. Do modyfikacji stosuje się nanomodifikatory typu rdzeń-otoczka, w którym rdzeń stanowi częściowo usieciowany elastomer silikonowy, zbudowany z kopolimerów wytworzonych z monomerów lub mieszaniny monomerów silanowych o ogólnym wzorze $\text{RSi}(\text{OR})_3$ (gdzie R stanowi alkilowa lub/i alkenylowa grupa węglowodorów z zakresu $\text{C}_1\text{-C}_6$) oraz cyklosiloksanów, przy czym cząstki elastomeru silikonowego zawierają od 5 do 95% wagowych polidimetylosiloksanu w przeliczeniu na łączny ciężar kopolimeru, a otoczkę stanowi polimer termoplastyczny na przykład polimetakrylan metylu, polistyren lub polimery z grupy poliakrylanów, jak na przykład: poliakrylan butylu, poliakrylan propylu, poliakrylan etylu, poliakrylan metylu, poliakrylan 2-etyloheksylu lub ich kopolimery.

Przedmiotem wynalazku są również kompozycje żywic zmodyfikowanych epoksydowych, które jak stwierdzono, wykazują nieoczekiwanie wysoką udarność.

Kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarności utwardzane utwardzaczami aminowymi lub bezwodnikowymi, według wynalazku charakteryzują się tym, że zawierają żywicę epoksydową zmodyfikowaną sposobem określonym powyżej.

Zmodyfikowaną żywicę sposobem według wynalazku, sezonowaną nie dłużej niż około 1 roku, miesza się ze znanymi utwardzaczami aminowymi na przykład: trietylenotetraaminą, dietylenotriaminą, poliamidoaminami takimi jak utwardzacz PAC lub innymi aminami drugo- lub trzeciorzędowymi, lub bezwodnikowymi na przykład bezwodnikiem ftalowym, bezwodnikiem maleinowym lub innym bezwodnikiem kwasu o co najmniej dwóch grupach karboksylowych w cząsteczce, a następnie utwardza w znany sposób.

Efektem sposobu modyfikacji prowadzonego według wynalazku jest uzyskanie wyjątkowo wysokiej udarności utwardzonej kompozycji epoksydowej przewyższającej kilkakrotnie udarność takiej samej utwardzonej kompozycji, otrzymanej z żywicy epoksydowej modyfikowanej przez zwykłe w mieszanie nanomodyfikatora.

Sposób według wynalazku modyfikacji żywic epoksydowych oraz otrzymywanie z tak zmodyfikowanych żywic kompozycji o wysokiej udarności, zilustrowano w przykładach wykonania.

Przykład I.

W reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszczono żywicę epoksydową Epidian 5 o liczbie epoksydowej rzędu 0,49 – 0,52 z dodatkiem 1 cz. wag. środka antypiennego BYK A555 na 100 cz. wag. żywicy. Całość podgrzano do temperatury 50°C i mieszano stosując prędkość mieszania 200 obrotów na minutę. Do reaktora dodano proszek nanomodyfikatora o średnicy cząstek 100 - 150 nm, zawierający aglomeraty nanocząstek o budowie rdzeń-otoczka, których rdzeń stanowiła żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia -122,6°C, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia +121,1°C w ilości 7,5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy, następnie intensywnie mieszano podwyższając temperaturę do 160°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie otrzymaną kompozycję odpowietrzono pod próżnią oraz schłodzono do temperatury 60°C. Do kompozycji dodano trietylenotetraminę w ilości 10 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i wymieszano. Zmodyfikowaną kompozycję po wylaniu do form sezonowano w temperaturze 25°C do wstępnego zżelowania, a następnie wygrzewano w suszarce elektrycznej przez 60 minut w temperaturze 150 °C. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej utwardzona kompozycja

charakteryzowała się udarnością $19,5 \text{ kJ/m}^2$, mierzona metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-1eU.

Ta sama żywica modyfikowana tym samym nanomodyfikatorem, dodanym w tych samych ilościach przez jego jednostopniowe wmieszanie, w temperaturze 40°C i utwardzona tym samym utwardzaczem, zastosowanym w tej samej ilości, wykazała udarność $3,3 \text{ kJ/m}^2$, zbadaną tą samą metodą pomiarową.

Przykład II

W reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszczono żywicę epoksydową Epidian 6 o liczbie epoksydowej rzędu 0,51 – 0,55 z dodatkiem 1 cz. wag. środka antypiennego BYK A555 na 100 cz. wag. żywicy. Całość podgrzano do temperatury 40°C i mieszano stosując prędkość mieszania 150 obrotów na minutę. Do reaktora dodano, zawierający aglomeraty cząstek, modyfikator udarności o budowie rdzeń-otoczka, których rdzeń stanowiła żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia $-122,6^\circ\text{C}$, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia $+121,1^\circ\text{C}$ w ilości 10 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy, następnie intensywnie mieszano podwyższając temperaturę do 170°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie otrzymaną kompozycję odpowietrzono pod próżnią oraz schłodzono do temperatury 50°C . Zmodyfikowaną kompozycję po wylaniu do form sezonowano w temperaturze 25°C do wstępnego zżelowania, a następnie wygrzewano w suszarce elektrycznej przez 90 minut w temperaturze 160°C . Po schłodzeniu do temperatury pokojowej utwardzona kompozycja charakteryzowała się udarnością $19,0 \text{ kJ/m}^2$ mierzona metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-1eU.

Ta sama żywica modyfikowana tym samym nanomodyfikatorem przez jego jednostopniowe wmieszanie przez 8 minut, w temperaturze 55°C i utwardzona tym samym utwardzaczem wykazała udarność $4,1 \text{ kJ/m}^2$

Przykład III.

W reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszczono żywicę epoksydową Epidian 5 oraz dodatek antypienny BYK A555 w ilości 1 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy. Całość podgrzano do temperatury 50°C i mieszano stosując prędkość mieszania 150 obrotów na minutę. Do reaktora dodano nanomodyfikator udarności o budowie rdzeń-otoczka, o średnim rozmiarze cząstek 120 nm, których rdzeń stanowiła żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia $-122,6^\circ\text{C}$, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia $+121,1^\circ\text{C}$ w ilości 7,5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i podgrzewano mieszaninę do temperatury 160°C intensywnie

mieszając w tej temperaturze przez 15 minut do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Tak otrzymaną kompozycję schłodzono do temperatury pokojowej i odpowietrzono pod próżnią następnie dodano bezwodnik kwasu 5-metylo 2,3-dikarboksylo norbornenowego w ilości 89 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i wymieszano dodając porcjami 3-rzędową aminę N-benzylodimetyloaminę do łącznej zawartości 3 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy epoksydowej. Po zhomogenizowaniu zmodyfikowaną kompozycję wylano do form, a następnie sezonowano w temperaturze 25°C do wstępnego zżelowania, a następnie wygrzewano w suszarce elektrycznej przez 140 minut w temperaturze 200 °C. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej utwardzona kompozycja charakteryzowała się udarnością 9,8 kJ/m² mierzoną metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-1eU.

Przykład IV.

W reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszczono żywicę epoksydową Epidian 5 z dodatkiem 1 cz. wag. środka antypiennego BYK A555 na 100 cz. wag. żywicy. Całość podgrzano do temperatury 50°C i mieszano stosując prędkość mieszania 150 obrotów na minutę. Do reaktora dodano nanomodifikator udarności o średnim rozmiarze cząstek 120 nm, zawierający także aglomeraty tych nanocząstek o budowie rdzeń-otoczka, których rdzeń stanowiła żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia -122,6°C, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia +121,1°C, w ilości 5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i podgrzewano do temperatury 130°C, intensywnie mieszając w tej temperaturze przez 15 minut aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Tak otrzymaną kompozycję najpierw schłodzono do temperatury pokojowej i odpowietrzono pod próżnią, następnie dodano trietylenotetraminę w ilości 10 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i wymieszano. Zmodyfikowaną kompozycję po wylaniu do form sezonowano w temperaturze 25°C do wstępnego zżelowania, a następnie wygrzewano w suszarce elektrycznej przez 30 minut w temperaturze 200 °C. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej utwardzona kompozycja charakteryzowała się udarnością 16,5 kJ/m² mierzoną metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-1eU.


Anna Królikowska
rzecznik patentowy