

EWA SCHAB-BALCERZAK^{1*)}, MASA-AKI KAKIMOTO²⁾

Sieciovanie żywicy epoksydowej rozgałęzionym poliamidem

CURING OF EPOXY RESIN WITH HYPERBRANCHED POLYAMIDE

Summary — Novel epoxy materials have been prepared by thermal curing of diglycidyl ether of bisphenol A (Epikote-828 resin) with hyperbranched aromatic polyaminoamide (HBP, scheme A). The effects of HBP molecular weight (Table 1) on the course of curing (Fig. 1) and on the properties of cured epoxy resin (EP): thermal properties (Fig. 2), dynamic mechanical properties (Table 2) and tensile properties (Table 3) were investigated. Having chosen HBP molecular weight one can control the investigated functional features of cured EP. Selected properties of novel cured EP were compared with Epikote resin cured with typical aromatic amine — 1,3-phenyldiamine (MPDA).

Key words: hyperbranched aromatic polyaminoamide, epoxy resin, curing, molecular weight of a hardener, functional properties.

Żywice epoksydowe (EP), ze względu na wyjątkowo korzystny zespół właściwości użytkowych w połączeniu ze stosunkowo prostymi metodami przetwarzania, znajdują szerokie zastosowanie, przede wszystkim jako matryce w kompozytowych materiałach konstrukcyjnych, powłoki izolacyjne i antykorozyjne, kleje, lakiery, laminaty, pianki i farby. EP zalicza się do najważniejszych materiałów wśród polimerów termoutwardzalnych. Mimo, iż początek badań nad żywicami epoksydowymi sięga 1909 roku (debiut handlowy ok. 1947 r.) [1], to nadal nie maleje zainteresowanie tego rodzaju polimerami. Wśród właściwości predysponujących EP do różnorodnych zastosowań należy wymienić dużą wytrzymałość mechaniczną, odporność chemiczną, stabilność termiczną, bardzo dobre właściwości elektroizolacyjne oraz doskonałą adhezję do rozmaitych podłoży. Właściwości te osiąga się w wyniku procesu utwardzania EP [2], który pozwala na otrzymanie z oligomerów produktów usieciowanych. Specyficzna budowa pierścienia epoksydowego powoduje, że ulega on łatwo różnym przekształceniom chemicznym, co umożliwia wielokierunkowe modyfikacje właściwości żywicy epoksydowych.

W opracowaniach naukowych z ostatnich paru lat dotyczących EP można wyróżnić kilka głównych kierunków badań zmierzających do zmodyfikowania tych polimerów. Podstawowe cele takich modyfikacji to:

— otrzymanie produktów niepalnych [3—7];

— polepszenie stabilności termicznej [5, 8—10];
— polepszenie właściwości mechanicznych, takich jak elastyczność i udarność [11—15];
— polepszenie właściwości dielektrycznych, np. w wyniku zmniejszenia możliwości absorpcji wody [16];
— nadanie właściwości luminescencyjnych, co pozwala na wykorzystanie np. jako diody elektroluminescencyjnej (LED) [17];
— nadanie właściwości optycznie nieliniowych umożliwiających stosowanie w charakterze materiałów do zapisów holograficznych bądź też do generowania drugiej harmonicznej [18, 19];
— modyfikowanie procesu sieciowania, np. na drodze wykorzystania promieniowania elektromagnetycznego [20].

Nowym, interesującym kierunkiem badań nad polepszeniem właściwości żywic epoksydowych jest zastosowanie dendrymerycznych i silnie rozgałęzionych (*hyperbranched* — HB) polimerów jako modyfikatorów EP [21—27]. Duże możliwości wbudowywania różnych struktur chemicznych do polimerów silnie rozgałęzionych, a także reakcje reaktywnych grup końcowych pozwalają na wielokierunkowe modyfikacje ich właściwości, niezbędne w dostosowywaniu do określonych zastosowań.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości żywicy epoksydowej otrzymanej w wyniku usieciowania silnie rozgałęzionym polimerem (HBP). Określono przy tym wpływ ciężaru cząsteczkowego polimeru sieciującego na właściwości końcowego produktu, a także porównano właściwości termiczne, termomechaniczne oraz mechaniczne EP utwardzonej za pomocą HBP z odpowiednimi właściwościami EP usieciowanej przy użyciu aminy aromatycznej — 1,3-fenylenodiaminy (MPDA).

¹⁾ Centrum Chemii Polimerów PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

²⁾ Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokio 152-8552, Japonia.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: ewabalce@cchp-pan.zabrze.pl

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Sieciovaniu poddano żywicę epoksydową „Epikote-828” [epoksydowy ciężar równoważnikowy (EEW) = 184—194 g/równ.] firmy Japan Epoxy Resin Company-JER Co. Zastosowany do sieciowania silnie rozgałęziony poliaminoamid (HBP) został zsyntetyzowany z monomeru AB₂ [28]. Użyto do tego celu próbek HBP różniących się ciężarem cząsteczkowym.

Utwardzanie

Do 30-proc. roztworu żywicy w tetrahydrofuranie (THF) dodawano polimer sieciujący rozpuszczony w tym samym rozpuszczalniku (stężenie 30 % mas.). Otrzymany układ mieszano w ciągu 1 h, po czym nanoszono na płytki teflonowe. Po odparowaniu rozpuszczalnika (temperatura pokojowa, 48 h) powłoki stopniowo ogrzewano do temp. 100 °C, pozostawiano w tej temperaturze przez 1 h, po czym dodatkowo ogrzewano w temp. 150 °C w ciągu 2 h (dosieciovanie).

Metody badań

Ciężar cząsteczkowy HBP wyznaczano metodą chromatografii żelowej (SEC) w aparacie „Shodex GPC-104/101” firmy Showa Denko Instrument, Japonia (wzorzec polistyrenowy, stężenie 0,002 g/cm³ w DMF).

Temperaturę procesu sieciowania określano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), stosując aparat „Exstar 6000 SII” firmy Seiko Instruments Inc. (szybkość ogrzewania 10 °C/min w atmosferze azotu).

Zmiany strukturalne zachodzące w materiale podczas sieciowania obserwowano metodą spektroskopii w podczerwieni (aparat „Jasco Fourier Transform Infrared Spectrometer FTIR-600 Plus”, próbki w postaci błon naniesionych na płytki KBr).

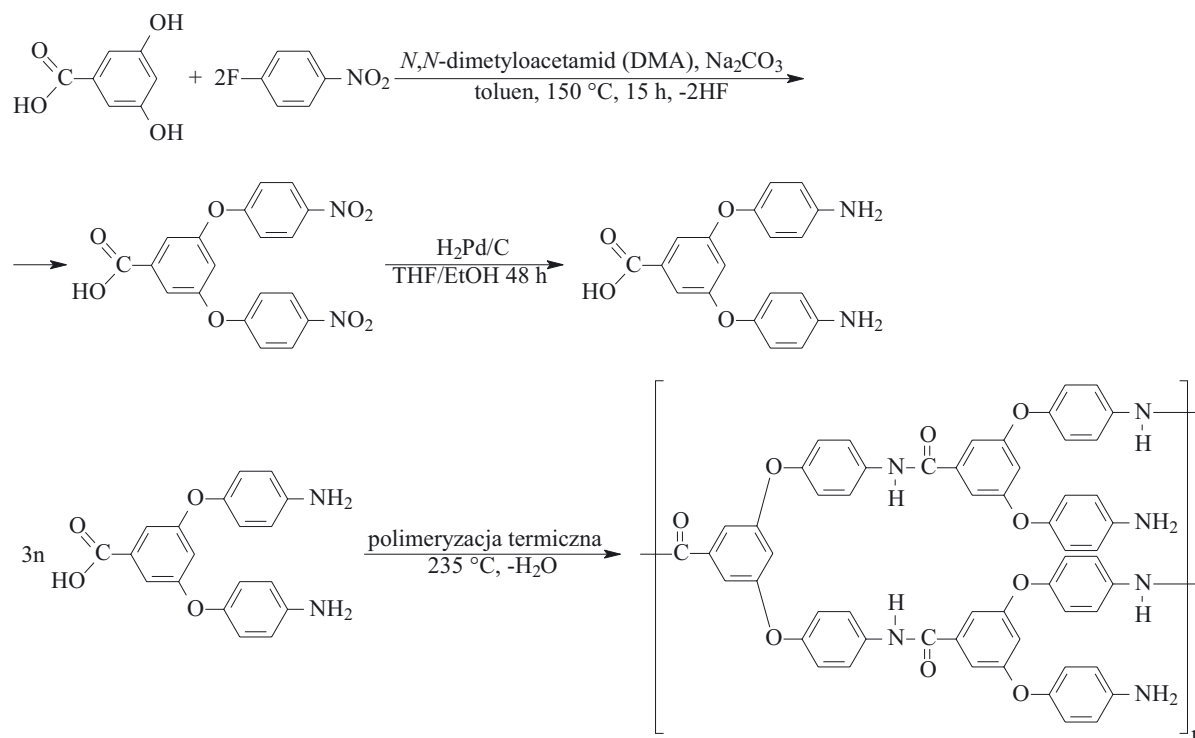
Właściwości mechaniczne podczas rozciągania badano w aparacie „Tensilon/UTM-II-20” firmy Tokyo Baldwin Co. Ltd, Japonia (obciążenie 20 kg, szybkość rozciągania 4 mm/min, temperatura pokojowa). Stosowano próbki o wymiarach: długość 40 mm, szerokość 5 mm, grubość 0,15—0,45 mm.

Dynamiczne właściwości mechaniczne określano za pomocą aparatu „DMA DVA-200”. Prowadzono zapis zmian wartości modułu zachowawczego E' i $\tan \delta$ w funkcji temperatury (częstotliwość 1 Hz, szybkość ogrzewania 5 °C/min).

Stabilność termiczną scharakteryzowano metodą termogravimetryczną (TGA) w atmosferze azotu, stosując aparat „TGA-6200 SII” firmy Seiko Instruments Inc. (szybkość ogrzewania 20 °C/min).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Stosowany przez nas utwardzacz typu HBP stanowił rozgałęziony aromatyczny poliamid zakończony grupa-



Schemat A. Synteza utwardzacza HBP — silnie rozgałęzionego poliaminoamidu
Scheme A. Synthesis of curing agent HBP — hyperbranched polyaminoamide

mi aminowymi. Budowę tego polimeru oraz sposób jego otrzymywania wg [28] przedstawia schemat A.

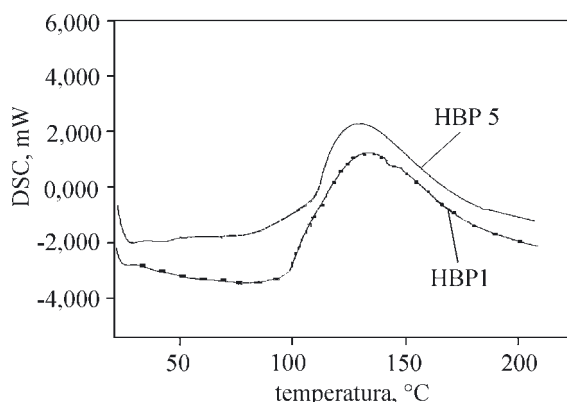
Zsyntetyzowano serię polimerów sieciujących o różnych ciężarach cząsteczkowych (tabela 1).

T a b e l a 1. Ciężary cząsteczkowe poliaminamidów typu HBP

T a b l e 1. Molecular weights of HBP type polyaminoamides

HBP	\bar{M}_n , Da	\bar{M}_w , Da	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{DP}_n
HBP 1	109 000	279 000	2,6	~341
HBP 2	99 000	253 000	2,6	~310
HBP 3	79 000	143 000	1,8	~248
HBP 4	70 000	113 000	1,6	~219
HBP 5	45 000	64 000	1,4	~141

Przebieg sieciowania EP poliaminamidami zbadano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Zastosowanie polimerów sieciujących o różnych ciężarach cząsteczkowych (\bar{M}) nie powoduje przesunięcia szczytu temperaturowego oraz wyraźnej zmiany temperatury początku i końca procesu sieciowania (rys. 1).

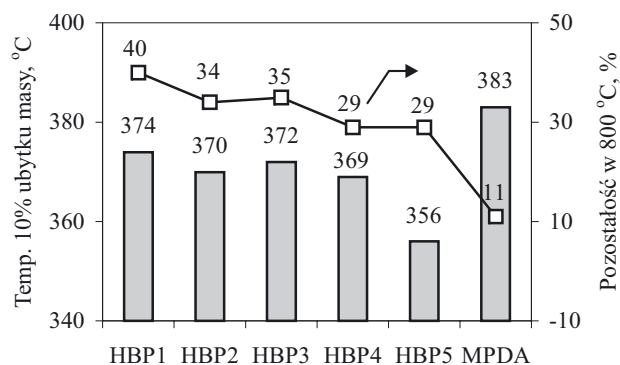


Rys. 1. Wpływ ciężaru cząsteczkowego polimeru sieciującego (HBP) na przebieg sieciowania EP; ciężar cząsteczkowy HBP — por. tabela 1

Fig. 1. Effect of molecular weight of curing polymer (HBP) on the course of EP curing. HBP molecular weight — see Table 1

Zmiany strukturalne spowodowane sieciowaniem żywicy epoksydowej obserwowano rejestrując widmo IR. Zanik charakterystycznego dla grupy oksiranowej pasma absorpcji przy 915 cm^{-1} potwierdził powstanie materiału usieciowanego.

Metodą TGA określono stabilność termiczną usieciowanych produktów (rys. 2). Wyraźny jest tu wpływ ciężaru cząsteczkowego HBP na ilość pozostałości w temp. 800 °C , mianowicie spadek tej ilości wraz ze zmniejszaniem \bar{M} . Natomiast mniej regularnie czynnik ten wpływa na temperaturę 10-proc. ubytku masy, która jest o 18 °C wyższa w przypadku EP usieciowanej poliaminamidem o największym ciężarze cząsteczkowym



Rys. 2. Porównanie stabilności termicznej EP usieciowanej za pomocą HBP o różnych ciężarach cząsteczkowych albo 1,3-fenylendiaminą (MPDA); numery HBP wg tabeli 1, P_{800} = pozostałość w temp. 800 °C , T_{10} — temperatura 10-proc. ubytku masy

Fig. 2. Comparison of thermal stability of EP cured with HBP of different molecular weights with that one cured with 1,3-phenyldiamine (MPDA). HBP numbers as in Table 1, P_{800} — residue at temp. 800 °C , T_{10} — temperature of 10% weight loss

(HBP 1) niż żywicy utwardzonej polimerem sieciującym o najmniejszym \bar{M} (HBP 5). Żywica epoksydowa usieciowana 1,3-fenylendiaminą (MPDA) wykazywała najwyższą temperaturę 10-proc. ubytku masy spośród wszystkich badanych produktów, lecz z drugiej strony polimery typu HBP jako środki sieciujące wyraźnie zwiększają pozostałość materiału w temp. 800 °C w porównaniu z sieciowaniem tą aromatyczną aminą.

Wyniki badań dynamicznych właściwości mechanicznych żywicy utwardzonej wybranymi poliaminamidami i MPDA są zebrane w tabeli 2.

T a b e l a 2. Porównanie dynamicznych właściwości mechanicznych EP usieciowanej z zastosowaniem HBP albo MPDA

T a b l e 2. Comparison of dynamic mechanical properties of EP cured with HBP or MPDA

Utwardzacz	$T_{g'}$, $^{\circ}\text{C}$ (na podstawie tg δ)	E' w temp. 40 °C , GPa	E' w temp. 100 °C , GPa
MPDA	67	10,2	0,02
HBP 2	163	22,5	15,40
HBP 4	168	17,2	12,20
HBP 5	156	14,1	9,14

Temperatura zeszklenia omawianych materiałów epoksydowych została określona jako temperatura odpowiadająca maksimum tg δ . Nie obserwuje się istotnego wpływu ciężaru cząsteczkowego poliaminamidów na temperaturę zeszklenia usieciowanej żywicy, natomiast wartości temperatury zeszklenia produktów usieciowanych z zastosowaniem HBP zdecydowanie przewyższają temperaturę zeszklenia żywicy usieciowanej za pomocą MPDA. Ciężar cząsteczkowy polimerów sie-

ciujących wywiera wpływ na moduł zachowawczy E' , który zwiększa się wraz ze wzrostem \bar{M} . Wartość E' próbek utwardzonych z zastosowaniem HBP znacznie przekracza E' żywicy usieciowanej przy użyciu MPDA; różnica ta jest zwłaszcza drastyczna w temp. 100 °C. Mianowicie, wartość E' żywic usieciowanych poliaminamidem jest w temp. 100 °C zaledwie o 29–35 % mniejsza niż jego wartość w temp. 40 °C, podczas gdy w przypadku sieciowania żywicy za pomocą MPDA moduł E' w temp. 100 °C maleje, praktycznie biorąc, do zera; świadczy to o dobrej stabilności termicznej nowych materiałów EP/HBP.

Zbadaliśmy również właściwości mechaniczne podczas rozciągania żywic epoksydowych usieciowanych pod wpływem HBP (tabela 3). Wyraźnie zaznacza się wpływ ciężaru cząsteczkowego utwardzacza na przedstawione w tabeli 3 właściwości mechaniczne otrzymanych przez nas nowych materiałów. Wszystkie wartości maleją ze zmniejszeniem \bar{M} , lecz prawie zawsze są większe od odpowiednich wartości charakteryzujących żywicę utwardzoną wobec MPDA.

T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne podczas rozciągania EP utwardzonej za pomocą HBP lub MPDA

T a b l e 3. Tensile properties of EP cured with HBP or MPDA

Utwardzacz	Moduł sprężystości wzdłużnej, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
MPDA	0,51	28,2	4,2
HBP 1	11,3	65,4	7,2
HBP 2	9,1	63,4	7,0
HBP 4	9,2	52,4	5,7
HBP 5	3,2	12,6	3,9

PODSUMOWANIE

W efekcie zastosowania, jako środka sieciującego żywicę epoksydową różniących się ciężarem cząsteczkowym silnie rozgałęzionych polimerów poliamidowych z funkcyjnymi grupami aminowymi, otrzymano nowe materiały charakteryzujące się dobrą stabilnością termiczną i lepszymi dynamicznymi właściwościami mechanicznymi oraz właściwościami mechanicznymi podczas rozciągania niż EP usieciowana w sposób tradycyjny (aromatyczną diamina). W przypadku utwardzania żywicy epoksydowej silnie rozgałęzionymi poliaminamidami istnieje możliwość regulowania niektórych właściwości produktu końcowego na drodze doboru ciężaru cząsteczkowego utwardzacza.

LITERATURA

1. May C. A., Tanaka Y.: „Epoxy Resins — Chemistry and Technology”, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 1973.

2. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2004, **49**, 89.
3. Liu Y.-L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **83**, 1697.
4. Cheng K.-Ch., Yu S.-Y., Chiu W.-Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 2733.
5. Chiang Ch.-L., Ma Ch.-Ch. M., Wang F.-Y., Kuan H.-Ch.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 825.
6. Wang Ch.-S., Shieh J.-Y.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 443.
7. Shieh J.-Y., Wang Ch.-S.: *Eur. Polym. J.* 2002, **40**, 369.
8. Su W.-F., Huang H.-W., Pan W.-P.: *Thermochim. Acta* 2002, **39**, 391.
9. Choi D. H., Oh S. J., Cha H. B., Lee J. Y.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1951.
10. Jain P., Choudhary V., Varma I. K.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 181.
11. Kurzeja L., Szeluga U.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Konferencje, Wrocław 2003, str. 173.
12. Park S.-J., Kim T.-J., Kim H.-Y.: *Polym. Int.* 2002, **51**, 286.
13. Pokropski T., Balas A.: *Polimery* 2003, **48**, 417.
14. Pokropski T., Balas A.: *Polimery* 2003, **48**, 591.
15. Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2004, **49**, 233.
16. Lin Ch. H., Jiang Z. R., Wanh Ch. S.: *J. Polym. Sci., Part A* 2002, **40**, 4084.
17. Czub P., Mazela W., Pielichowski J.: *Polimery* 2003, **48**, 641.
18. Viswanathan N. K., Kim D. Y., Bian S., Williams J., Liu W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S. K.: *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1941.
19. Schab-Balcerzak E., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Bednarski H., Sęk D., Miniewicz A.: *Polymer* 2004, **45**, 2483.
20. Bogdał D., Pielichowski J., Penczek P., Górczyk J., Kowalski G.: *Polimery* 2002, **47**, 842.
21. Mezzenga R., Boogh L., Pettersson B., Manson J. A. E.: *Macromol. Symp.* 2000, **149**, 17.
22. Mezzenga R., Manson J. A. E.: *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 4883.
23. Liu H., Wilen C.-E., Skrifvars M.: *J. Polym. Sci., Part A* 2000, **38**, 4457.
24. Ratna D., Varley R., Singh Raman R. K., Simon G. P.: *J. Mater. Sci.* 2003, **38**, 147.
25. Zukas W. X., Wilson P. M., Gassner J. J.: *J. Polym. Mater. Sci. Eng.* 1997, **77**, 232.
26. Okazaki M., Murota M., Kawaguchi Y., Tsubokawa N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 573.
27. Mezzenga R., Boogh L., Manson J. A. E.: *Compos. Sci. Technol.* 2001, **61**, 787.
28. Yang G., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5964.