

Danuta CHMIELEWSKA¹, Tomasz STERZYŃSKI¹, Michał DUTKIEWICZ²

e-mail: danuta.chmielewska@put.poznan.pl

¹ Zakład Tworzyw Sztucznych, Instytut Technologii Materiałów, Politechnika Poznańska, Poznań² Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Ocena właściwości przetwórczych żywic epoksydowych modyfikowanych silseskwioksanami (POSS)

Wstęp

Modyfikacja żywic epoksydowych jako podstawowego typu matrycy kompozytów dla przemysłu budowlanego, motoryzacyjnego i lotniczego jest nieograniczona, głównie ze względu na ich małą gęstość i wysoką wytrzymałość właściwą.

Monomery epoksydowe są lepkiemi cieczami, które w wyniku reakcji utwardzania przekształcają się w usieciowane nierozpuszczalne tworzywa o dużej wytrzymałości mechanicznej, dobrych właściwościach elektroizolacyjnych i odporności chemicznej.

Kompozyty epoksydowe charakteryzuje niewielki skurcz, dzięki czemu odlewy dokładnie odzwierciedlają kształt formy. Stwarza to doskonałe możliwości uzyskiwania elementów o różnorodnych kształtach. Żywice w zależności od zastosowanego środka utwardzającego reagują w temperaturze podwyższonej, pokojowej, a w niektórych przypadkach poniżej temperatury pokojowej [Czub i in., 2002].

Wielocienne, oligomeryczne silseskwioksany (POSS) w ostatnich latach znalazły zastosowanie jako nanonapełniacze kompozycji polimerowych w tym epoksydowych [Cho i in., 2005; Ni i in., 2004]. Związki te zbudowane są z krzemu tworzącego szkielet w postaci kostki otoczonej ośmioma organicznymi grupami funkcyjnymi, z których jedna lub więcej może być reaktywna [Liu i in., 2005; Ambrożewicz i in., 2012]. Związki POSS są kompatybilne z polimerami i monomerami, mogą łączyć się z osnową polimerową poprzez kopolimeryzację, szczepienie lub mieszanie [Zhang i in., 2007; Mossety-Leszczak i in., 2013]. Wprowadzenie do osnowy polimerowej krzemoorganicznego związku hybrydowego POSS stwarza możliwość wytworzenia kompozytów o lepszych właściwościach.

Warunki utwardzania kompozycji o określonym składzie ustala się w oparciu o badania zmian właściwości w czasie przebiegu reakcji sieciowania prowadzonej w różnych temperaturach, co pozwala na wyznaczenie najkorzystniejszych parametrów przetwarzania [Chmielewska i in., 2013].

Celem niniejszych badań było określenie wpływu oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoksypropylo) oktasileskwioksanu na wartość temperatury procesu sieciowania oraz czas życia kompozycji żywicy epoksydowej.

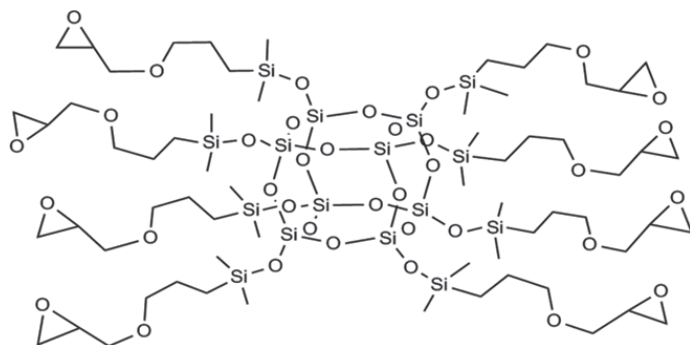
Badania doświadczalne

Materiały

Przedmiotem badań były żywice epoksydowe produkcji Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna: *Epidian 6* o liczbie epoksydowej $0,51 \pm 0,54$ mol/100 g oraz lepkości 10000 ± 5000 [mPa·s] i *Epidian 52* o liczbie epoksydowej $0,51 \pm 0,55$ mol/100 g oraz lepkości 400 ± 800 [mPa·s], utwardzana trietylenoteraaminą (utwardzacz Z1). Jako nanododatek zastosowano oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoksypropylo) oktasileskwioksan (Rys. 1) syntetyzowany przez zespół prof. B. Marcińca w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Metodyka

Żywicę mieszano ze związkiem POSS przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego *Sonopuls* przy częstotliwości 20 kHz i wykonano mieszanki o zawartości 0,5; 1; 1,5 i 2% mas. POSS. Następnie kompozycje łączono z odpowiednią ilością utwardzacza przy użyciu miesz-

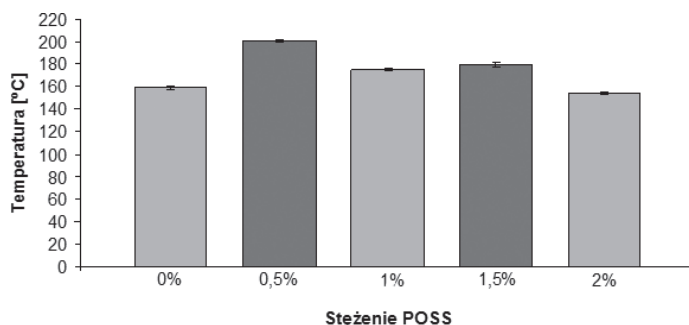


Rys.1. Wzór strukturalny oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoksypropylo) oktasileskwioksanu (POSS)

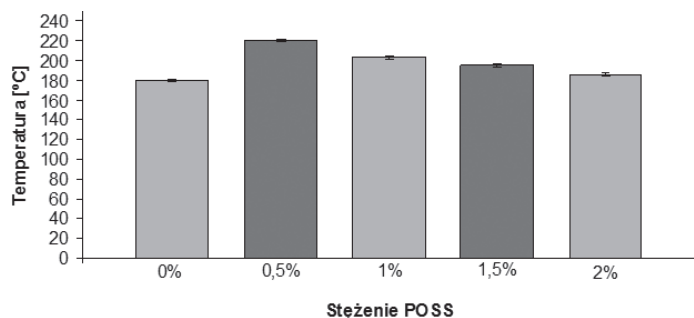
dła mechanicznego. Pomiar wzrostu temperatury żywicy epoksydowej wynikający z przebiegających reakcji egzotermicznych ma szczególne znaczenie w przetwórstwie żywic. Silny wzrost temperatury może być przyczyną gwałtownego i niekontrolowanego przebiegu reakcji utwardzania.

Maksymalna temperatura procesu sieciowania zwana inaczej szczytem temperaturowym była wyznaczana według normy [PN-88/C-89085/21, 1988]. Metoda ta polega na wyznaczeniu krzywej wzrostu temperatury badanej kompozycji w funkcji czasu. Z przebiegu zależności temperatury od czasu wyznacza się szczyt temperatury. Kompozycje żywicy epoksydowej ze związkiem POSS i utwardzaczem o masie 100 g umieszczano w naczyniu o pojemności 200 ml, w którym zanurzano termoparę typu K i monitorowano proces sieciowania. Pomiar prowadzono do momentu, w którym temperatura kompozycji po osiągnięciu maksimum wyraźnie się obniża. Żywicę utwardzano w temperaturze pokojowej 22°C i przy wilgotności względnej ok. 30%. Z zarejestrowanych wykresów zależności temperatury od czasu wyznaczono maksymalną temperaturę procesu sieciowania badanych kompozycji (Rys. 2 i 3).

Czas życia kompozycji jest to czas, po którym kompozycja żywicy z utwardzaczem poddaje się jeszcze procesom odlewania i formowania, przy czym pomiar polega na ustaleniu lepkości, powyżej której kompozycja nie może być przetwarzana. Czas życia badanych kompozycji wyznaczano według normy [PN-88/C-89085/20, 1988]. Otrzymane kompozycje natychmiast po zmieszaniu z utwardzaczem umieszczano w zlewkach o pojemności 25 cm³ i monitorowano zmianę lepkości żywicy w czasie, aż do momentu, gdy kompozycje nie nadawały się już



Rys. 2. Zestawienie maksimum temperatury procesu utwardzania żywicy epoksydowej *Epidian 6* z różną zawartością POSS



Rys. 3. Zestawienie maksimum temperatury procesu utwardzania żywicy epoksydowej *Epidian 52* z różną zawartością POSS

do przetwarzania. Za punkt końcowy pomiaru przyjęto moment, w którym lepkość żywicy uniemożliwia swobodne mieszanie i przetwarzanie kompozycji.

Wnioski

Dodatek związku POSS oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoxypropylo)oktasileskwioksanu przyspiesza proces sieciowania i obniża czas życia kompozycji.

W przypadku obydwóch badanych rodzajów żywic najwyższe wartości szczytu temperaturowego zaobserwowano dla kompozycji zawierającej 0,5% mas. POSS. Reaktywne podstawniki obecne w strukturze dodatku POSS prawdopodobnie biorą udział w reakcji utwardzania skracając czas życia badanych kompozycji.

Ze względu na skład chemiczny wyjściowych surowców, a także obecność rozpuszczalnika obniżającego lepkość, kompozycje *Epidianu 52* charakteryzowały się wyższymi wartościami maksimum temperatury procesu sieciowania w porównaniu z kompozycjami *Epidianu 6*. Należy jednak podkreślić, że temperatury te będą inne dla cienkościennych odlewów – prawdopodobnie niższe, ze względu na większą powierzchnię odprowadzania ciepła.

Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek związku POSS oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoxypropylo)oktasileskwioksanu wpływa na podwyższenie szczytu temperaturowego procesu utwardzania żywicy epoksydowej *Epidian 6* i *Epidian 52* (Tab. 1). Najwyższy wzrost temperatury zaobserwowano dla kompozycji zarówno *Epidianu 6* i *Epidianu 52* zawierającej 0,5% wag. POSS (Rys. 2, 3).

Tab. 1. Wartości maksimum temperatury sieciowania żywicy epoksydowej *Epidian 6* i *Epidian 52* z różną zawartością POSS

Stężenia POSS w żywicy epoksydowej	<i>Epidian 6</i> + utwardzacz Z1	<i>Epidian 52</i> + utwardzacz Z1
[%]	Maksimum temperatury [°C]	
0	159	180
0,5	201	220
1,0	175	203
1,5	179	195
2,0	154	186

Dodatek POSS wpłynął znacząco na obniżenie czasu życia kompozycji. Można przypuszczać, że oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoxypropylo)oktasileskwioksan działa jako przyspieszacz reakcji utwardzania żywic epoksydowych. Czas życia kompozycji żywic *Epidian 6* i *Epidian 52* obniżył się znacznie w porównaniu z czasem życia żywicy bez dodatku POSS (Tab. 2). Dla kompozycji *Epidianu 6* najkrótszym czasem życia charakteryzowała się kompozycja zawierająca 0,5% mas. POSS. Natomiast wraz ze wzrostem udziału dodatku POSS czas życia kompozycji wydłużał się do około 25 minut. Dla kompozycji *Epidianu 52* czas życia kompozycji o stężeniu do 0,5 do 2% wag. POSS był zbliżony i wynosił od 15 do 18 min.

Tab. 2. Zależności wartości czasu życia kompozycji żywicy epoksydowej *Epidian 6* i *Epidian 52* od zawartości POSS

Stężenia POSS w żywicy epoksydowej	<i>Epidian 6</i> + utwardzacz Z1	<i>Epidian 52</i> + utwardzacz Z1
[%]	Czas życia [min.]	
0	30	32
0,5	15	15
1,0	17	15
1,5	18	16
2,0	25	18

LITERATURA

- Ambrozewicz D., Marciniak B., Jesionowski T., 2012. New POSS/magnesium silicate nano-hybrids obtained by chemical or mechanical methods. *Chem. Eng. J.*, **210**, 229-236. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.075
- Chmielewska D., Barczewski M., Sterzyński T., 2013. A new method of curing epoxy resin by using bis(heptaphenylaluminosilsesquioxane) as a hardener. *Polimery*, **58** nr 4, 270-275. DOI: 10.14314/polimery.2013.270
- Cho HS., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U., 2005. Synthesis, morphology and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **15**, 541-553 DOI: 10.1007/s10904-006-9008-0
- Czub P., Penczek P., Bończa-Tomaszewski Z., Pieliuchowski J., 2002. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa
- Liu H., Zheng S., Nie K., 2005. Morphology and thermomechanical properties of organic-inorganic hybrid composites involving epoxy resin and an incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Macromolecules*, **38**, 5088-5097, DOI: 10.1021/ma0504318
- Ni Y., Zheng S., Nie K., 2004. Morphology and thermal properties of inorganic organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Polymer*, **45**, 5557-5568, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.06.008
- Mossety-Leszczak B., Ostyńska P., Dutkiewicz, M., Maciejewski H., Galina H., 2013. Curing of epoxy resin *Epidian*®6 containing reactive organosilicon filler- a differential Canning calorimetry study. *Polimery*, **58**, nr 3, 212-218. DOI: 10.14314/polimery.2013.212
- PN-88/C-89085/20, 1988. *Żywice epoksydowe – Metody badań. Oznaczanie czasu życia żywicy po zmieszaniu z utwardzaczem*
- PN-88/C-89085/21, 1988. *Żywice epoksydowe – Metody badań. Oznaczanie szczytu temperaturowego*
- Zhang Z., Liang G., Wang X., 2007. The effect of POSS on the thermal properties of epoxy. *Polymer Bulletin*, **58**, 1013-1020. DOI: 10.1007/s00289-007-0732-6

Praca została wykonana w ramach projektu na podstawie Umowy Konsorcjum NANOSIL nr UDA-POIG.01.03.01-30-173/09 pt. Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych. Projekt był współfinansowany z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013. Priorytet I. „Badania i rozwój nowoczesnych technologii” Działanie 1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe”, Poddziałanie 13.1 „Projekty rozwojowe”.