

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229965**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411922**

(51) Int.Cl.
C08L 63/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.04.2015**

(54) **Sposób modyfikacji żywic epoksydowych
i kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarności**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.10.2016 BUP 21/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.09.2018 WUP 09/18

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
MICHAŁ KRZYŻEWSKI, Warszawa, PL
JANUSZ KOZAKIEWICZ, Warszawa, PL
JOANNA TRZASKOWSKA, Warszawa, PL
IZABELA OFAT, Radom, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Jolanta Rosińska

PL 229965 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest modyfikacja żywic epoksydowych oraz kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarności. Jako modyfikator udarności żywica 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/m² na 947 J/m² uzyskano poprzez modyfikację żywicy epoksydowej sposobem opisanym w publikacji Polymer (2013) 54 4276–4289. Do modyfikacji zostały użyte modyfikatory o strukturze rdzeń-otoczka, o znacznie mniejszej średnicy cząstek, wynoszącej średnio 0,18 μm . Rdzeń cząstki stanowił „miękki” silikon o temperaturze zeszklenia – 100°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-otoczka 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/m² do 500 J/m². Sposób wprowadzania modyfikatora nie został opisany w tej publikacji.

W badaniach nad modyfikacją żywicy epoksydowej za pomocą nanomodyfikatorów o strukturze cząstek typu rdzeń-otoczka, w którym „miękki” rdzeń stanowi żywica silikonowa o temperaturze zeszklenia poniżej -100°C, zaś „twardą” otoczkę termoplastyczny polimer o temperaturze zeszklenia powyżej +120°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-otoczka, 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°C.

Sposób modyfikacji żywic epoksydowych za pomocą nanomodyfikatorów 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°C, polega według wynalazku na tym, że nanomodyfikator 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 napelniacze 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 w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki prowadzi się w temperaturze od 25 do 100°C, korzystniej 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, korzystniej od 130 do 180°C, najkorzystniej od 140 do 160°C.

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 nanomodyfikatory 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 alkenylova 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.

Efektom 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 wmieszanie nanomodifikatora.

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

P r z y k ł a d 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 antypieniowego 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 nanomodifikatora 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 trietylenotetraaminę 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 kJ/m², mierzoną metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-1eU.

Ta sama żywica modyfikowana tym samym nanomodifikatorem, 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 kJ/m³, 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°C, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia +121,1°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 kJ/m² mierzoną metodą opisaną w normie PN-EN ISO 179-leU.

Ta sama żywica modyfikowana tym samym nanomodyfikatorem przez jego jednostopniowe w mieszanie przez 8 minut, w temperaturze 55°C i utwardzona tym samym utwardzaczem wykazała udarność 4,1 kJ/m².

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°C, a otoczkę polimetakrylan metylu o temperaturze zeszklenia +121,1°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-dikarboksylnorbornenowego 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-leU.

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 nanomodyfikator 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-leU.

Zastrzeżenia patentowe

1. 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 $+120^{\circ}\text{C}$, **znamienny tym**, że nanomodifikator w postaci proszku, 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 następnie chłodzi się do temperatury poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki.
2. Sposób modyfikacji żywic epoksydowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wstępne mieszanie żywicy z nanomodifikatorem w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia twardej otoczki prowadzi się w temperaturze od 25 do 100°C , korzystniej od 40 do 80°C , najkorzystniej od 45 do 55°C .
3. Sposób modyfikacji żywic epoksydowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie żywicy z nanomodifikatorem w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia twardej otoczki prowadzi się w temperaturze od 120 do 200°C , korzystniej od 130 do 180°C , najkorzystniej od 140 do 160°C .
4. Kompozycje epoksydowe o podwyższonej udarowości utwardzane utwardzaczami aminowymi lub bezwodnikowymi, **znamiennie tym**, że zawierają żywicę epoksydową zmodyfikowaną sposobem określonym w zastrz. od 1 do 3.

