

## Elektroizolacyjna kompozycja epoksydowa o wysokiej ciepłoodporności

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono eksperyment polegający na otrzymaniu materiału badawczego wykonanego z żywicy epoksydowej oraz mieszaniny utwardzaczy reagujących w różnych temperaturach: pokojowej oraz 200 °C. Tak otrzymane materiały z różną zawartością wysokotemperaturowego utwardzacza przebadano i określono podstawowe właściwości elektryczne, traktując kompozycję utwardzoną utwardzaczem aminowym Z-1 jako bazę odniesienia. Wszystkie składniki zostały dodane do siebie w temperaturze pokojowej. Utwardzanie za pomocą bezwodnika nie wymagało zastosowania wysokiej temperatury ponieważ bezwodnik ten był aktywowany utworzoną in-situ aminą trzeciorzędową. Uzyskano tym samym efekt dotwardzenia kompozycji epoksydowej niewielką ilością utwardzacza bezwodnikowego (co-utwardzacza), traktowanego jako substancja wspomagająca sieciowanie.

**Abstract.** The paper presents studies on obtaining material from epoxy resin and the mix of hardeners reacting in different temperatures: room and 200 °C. Basic electric properties of new materials with different contents of high-temperature hardener were examined and compared with material cured with typical hardener Z-1. All reactants were mixed in room temperature. The anhydride hardening process haven't required high temperature conditions as the anhydride activation was caused by in-situ formed tertiary amine. A little anhydride concentration being only a co-curing agent has effected post-hardening reaction. **(Electroisolating epoxy composition with high thermal stability)**

**Słowa kluczowe:** żywica epoksydowa, utwardzanie, utwardzacz poliaminowy, bezwodnikowy, właściwości elektryczne

**Keywords:** Epoxy resin, curing, curing agents, polyamine, carboxylic anhydride, electrical properties

### Wstęp

Od ponad 60 lat tworzywa sztuczne znajdują coraz większe zastosowanie w różnych dziedzinach techniki i życia codziennego. Stosowane początkowo jako namiastki tradycyjnych i zarazem deficytowych tworzyw wytwarzanych z surowców naturalnych, stały się następnie pełnowartościowymi materiałami o nowych, niespotykanych dotychczas właściwościach. Umożliwiło to zajęcie im równorzędnej, a w niektórych dziedzinach przodującej pozycji wobec innych materiałów. Obecnie tworzywa sztuczne nie tylko dorównują szeregiem właściwości tradycyjnym materiałom, ale i przewyższają je pod wieloma względami.

Względy ekologiczne i materiałowe wymuszają wielokierunkowe badania materiałów w celu polepszenia ich właściwości. Rozwój nowoczesnych technologii zmusza konstruktorów do poszukiwania coraz to nowszych materiałów konstrukcyjnych. Znane i dostępne mieszaniny polimerowe są wciąż modyfikowane i ulepszone. Kompozyty epoksydowe znajdują szereg zastosowań w elektrotechnice jako izolatory, elementy konstrukcyjne, obudowy, kleje, powłoki, szczeliwa czy podłoża [1].

Innym kierunkiem działania jest wykorzystywanie różnego rodzaju odpadów jako domieszek do tworzyw sztucznych, będącym pewnego rodzaju recyklingiem [2].

Na podstawie przeprowadzonych badań, określono wpływ specyficznego bezwodnika na właściwości elektryczne otrzymanego tworzywa. Jest to próba odpowiedzi na pytanie,

czy otrzymany w ten sposób materiał mógłby nadawać się do praktycznego wykorzystania.

### **Sposób utwardzania**

Badane próbki powstały z kolejno dodawanych do siebie, odważonych składników, w kolejności: żywicy epoksydowej Epidian 6D, bezwodnika kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego i trietylenotetraaminy. Dokładnie wymieszano zawartość i odważono odpowiednią ilość poliaminy. Ponownie dokładnie wymieszano żywicę z dodanymi reagentami. W celu usunięcia wtrącin powietrza, które pojawiły się w wyniku mieszania, kompozycję poddano odgazowaniu poprzez umieszczenie w komorze próżniowej. Po odgazowaniu gotową kompozycję wprowadzono do specjalnie przygotowanych form metalowych. Utwardzanie trwało około 2 godziny temperaturze 70 °C.

Bezwodnik kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego otrzymano w reakcji Dielsa-Aldera. Jest to niezwykle popularna w chemii organicznej reakcja. Pozwala uzyskać w bardzo prosty i nieskomplikowany sposób związki o strukturze cyklicznej i bicyklicznej. Cyklopentadien przyłączono do bezwodnika maleinowego rozpuszczonego wcześniej w heksanie i octanie etylu. Ze względu na silny efekt egzotermiczny konieczne było ciągłe chłodzenie mieszaniny reakcyjnej. Wykryształizowano produkt – bezwodnik kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego o temperaturze topnienia 162-165 °C.

### **Mechanizmy utwardzania żywic epoksydowych**

Proces utwardzania żywicy epoksydowej jest reakcją grup epoksydowych i wodorotlenowych obecnych w cząsteczkach żywicy z aktywnymi grupami utwardzaczy. Do utwardzania żywic epoksydowych są stosowane bezwodniki kwasowe i aminy (alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne [3, 4]). Mechanizm utwardzania za pomocą amin [5] może przebiegać poprzez reakcję grupy aminowej pierwszorzędowej  $\text{NH}_2$  lub/i drugorzędowej  $\text{NH}$  z grupą epoksydową żywicy. W przypadku bezwodników [6] najpierw zachodzi reakcja drugorzędowej grupy alkoholowej żywicy epoksydowej z bezwodnikiem kwasowym. Produktem tej reakcji jest kwaśny ester, który natychmiast reaguje poprzez grupę karboksylową z kolejną grupą epoksydową żywicy. W wyniku tego powstaje kolejna – drugorzędowa grupa alkoholowa, która ponownie reaguje z bezwodnikiem kwasowym w sposób analogiczny jak to miało miejsce w pierwszym etapie. Rozgałęziona struktura usieciowanej żywicy powstaje stopniowo w miarę postępu wszystkich reakcji.

Zastosowanie bezwodnika kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego jako utwardzacza do żywic epoksydowych nie jest powszechnie znane, ze względu na wysoką temperaturę topnienia bezwodnika i związane z tym trudności w tworzeniu homogenicznej kompozycji z żywicą. Był jednak stosowany jako środek wiążący do wełny mineralnej [7]. Czub i Penczek zakwalifikowali ten bezwodnik do grupy związków o strukturze IV [8]. Jednocześnie podają oni, że żywice epoksydowe utwardzane za pomocą tego bezwodnika mają bardzo wysoką temperaturę odkształcenia cieplnego po długotrwałym wygrzewaniu w wysokich temperaturach. Podczas wygrzewania zauważono też nieznaczną utratę masy żywicy. Ze względu na małą reaktywność tego bezwodnika, co zapewne spowodowane jest dużą trwałością pierścienia bezwodnikowego, zaleca się by był stosowany wraz z przyspieszaczem.

Stosowanie bezwodnika kwasowego jako utwardzacza zazwyczaj wymaga ogrzewania kompozycji w wysokiej temperaturze i w stosunkowo długim czasie. Fisch ze współpracownikami podają, że konieczna jest temperatura 200 °C [9]. Żeby skrócić czas i obniżyć temperaturę można stosować dodatek katalizatorów jakimi są aminy. Niestety wiąże się to z niebezpieczeństwem wystąpienia zbyt gwałtownej reakcji, której towarzyszy zwykle silny efekt egzotermiczny, pojawiają się skurcze i bąble w strukturze

## VI Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2010

utwardzonej żywicy. Inną niedogodnością związaną z zastosowaniem amin jest ich toksyczność i nieprzyjemny zapach.

W celu otrzymania materiału badawczego zastosowano wspólnie utwardzacz poliaminowy i bezwodnikowy. Tworzywa utwardzane aminami są zazwyczaj bardziej sztywne i wytrzymałe. Natomiast stosowanie bezwodników kwasowych wpływa korzystnie na wzrost  $T_g$  (temperatury zeszklenia) usieciowanej struktury. Spodziewano się uzyskać usieciowaną żywicę, która łączyłaby w sobie korzyści płynące ze stosowania utwardzacza bezwodnikowego i poliaminowego.

Tabela 1. Ilości składników użytych do wytworzenia kompozycji badawczej

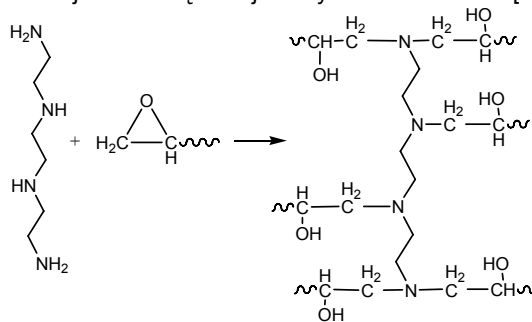
Lp.	Żywica epoksydowa Epidian 6D Cz. wag./g	Utwardzacz poliaminowy Z-1 Cz. wag./g	Bezwodnik kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego Cz. wag./g
1	100/32	10/3,2	-
2	100/32	10/3,2	1,56/0,5
3	100/32	10/3,2	3,12/1,0
4	100/32	10/3,2	4,68/1,5
5	100/32	10/3,2	6,24/2,0

Utwardzacz poliaminowy stosowano w ilości stechiometrycznej względem grup epoksydowych żywicy. Natomiast bezwodnik kwasowy użyto w ilości znacznie mniejszej.

Po przeprowadzeniu wstępnych prób zdecydowano, że bezwodnik kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego (co-utwardzacz) zostanie dodany do kompozycji Ep 6D i utwardzacz Z-1 w ilości jak podano w tabeli 1.

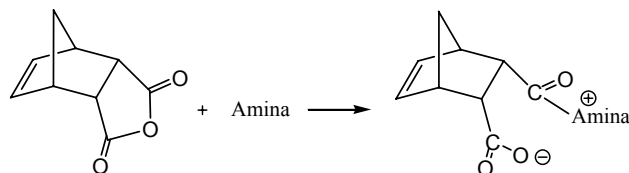
### Omówienie wyników

Ze względu na stosunkowo krótki czas utwardzania, jaki gwarantuje amina, podejrzewa się, że procesy sieciowania początkowo zachodzą będą jedynie z udziałem grup aminowych. Bezwodnik kwasowy musi być wcześniej odpowiednio aktywowany. Zgodnie z mechanizmami zbadanymi przez Fischera aktywowanie bezwodnika następuje w wyniku reakcji trzeciorzędowej aminy z bezwodnikiem [10].

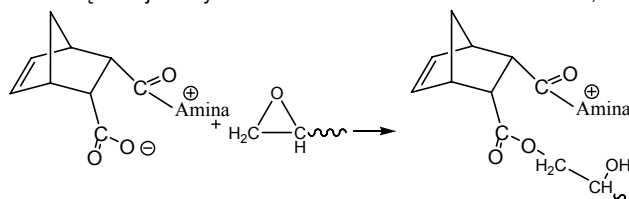


Rys. 1. Reakcja poliaminy z grupą epoksydową żywicy

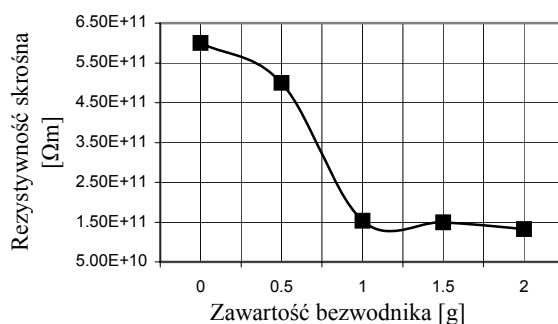
Amina trzeciorzędowa (oznaczana później jako Amina), powstała w wyniku reakcji poliaminy z żywicą (rys. 1), działa tutaj zatem jako zasada. Oddziałując z bezwodnikiem aktywuje jon karboksylanowy (rys. 2), który jest zdolny do reakcji z grupą epoksydową żywicy (rys. 3). W wyniku tych reakcji struktura utwardzonej żywicy mogłaby wyglądać jak zostało to przedstawione na rys. 5.



Rys. 2. Reakcja trzeciorzędowej aminy z bezwodnikiem kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego

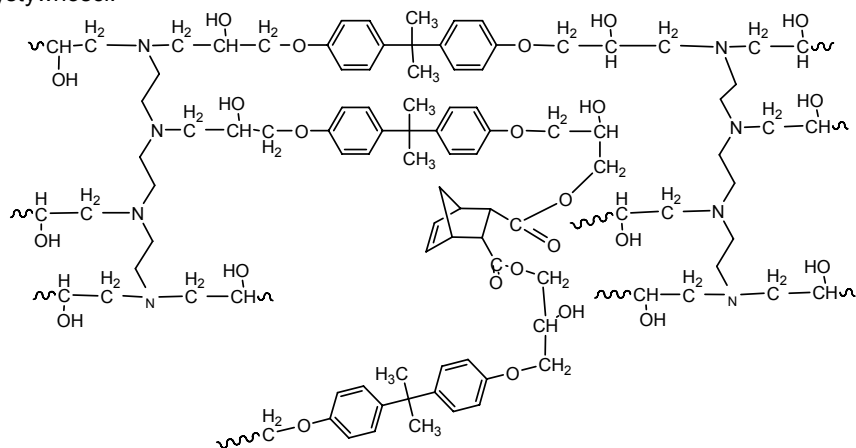


Rys. 3. Reakcja jonu karboksylanowego z grupą epoksydową żywicy

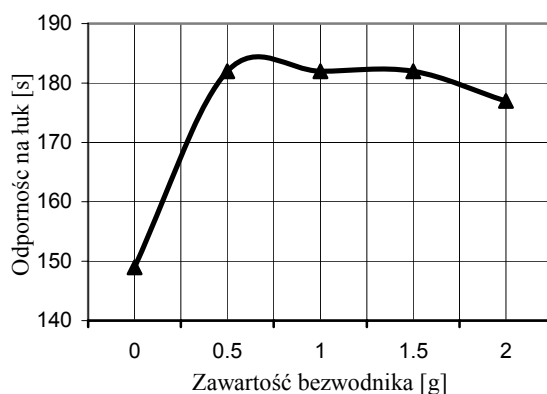


Rys. 4. Zależność rezystywności skrośnej od zawartości stosowanego bezwodnika

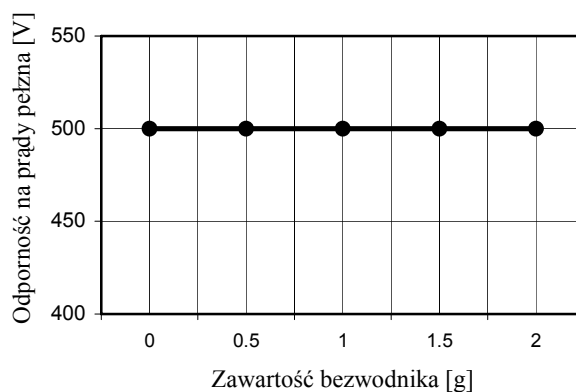
W przypadku badania rezystywności skrośnej obserwuje się obniżkę rezystywności w zależności od ilości utwardzacza bezwodnikowego. Poziom  $1,5 \cdot 10^{11}$  uzyskany przy największym stężeniu utwardzacza bezwodnikowego uznać należy za wysoce zadowalający. Zwiększenie ilości co-utwardzacza od 1 do 2 g nie powodowało zmian rezystywności.



Rys. 5. Uproszczony schemat budowy utwardzonej żywicy



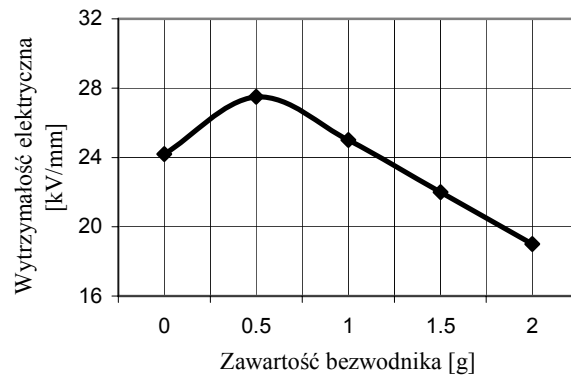
Rys. 6. Zmiana odporności na łuk elektryczny małej mocy w zależności od zawartości stosowanego bezwodnika



Rys. 7. Zależność odporności na prądy pełzające od zawartości bezwodnika

Jeśli chodzi o wyniki badania odporności na łuk elektryczny małej mocy widać, że jakkolwiek dodatek co-utwardzacza (do ilości 2 g) powoduje poprawę odporności badanej kompozycji na łuk elektryczny, przy czym poziom około 180 s należy uznać za dobry, a zarazem typowy dla użytkowych kompozycji epoksydowych. Badanie odporności na łuk elektryczny potwierdza większą ciepłoodporność materiału z małym dodatkiem co-utwardzacza. Wzrost odporności o ok. 30 s w stosunku do kompozycji utwardzonej tylko Z-1, jest różnicą dużą. Nienapełnione kompozyty z dodatkiem utwardzacza bezwodnikowego osiągnęły poziom odporności typowych kompozycji epoksydowych zawierających napełniacz [11]. Większą ciepłoodporność można zauważyć dokonując analizy zdjęć powiększeń śladów po badaniu odporności na łuk (rys. 9 do 13).

Za pomocą badania odporności na prądy pełzające metodą kroplową można określić, czy materiał w minimalnym stopniu spełnia wymagania stawiane dielektrykom. Uzyskane w wyniku eksperymentu materiały w każdym przypadku osiągnęły próg maksymalny dla tego badania.



Rys. 8. Zależność wytrzymałości elektrycznej od zawartości stosowanego bezwodnika



Rys. 9. Powiększenie śladu po badaniu odporności na łuk elektryczny kompozycji epoksydowej z dodatkiem 0,5 g bezwodnika



Rys. 10. Powiększenie śladu po badaniu odporności na łuk elektryczny kompozycji epoksydowej z dodatkiem 1,0 g bezwodnika

**VI Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2010**



Rys. 11. Powiększenie śladu po badaniu odporności na łuk elektryczny kompozycji epoksydowej z dodatkiem 1,5 g bezwodnika



Rys. 12. Powiększenie śladu po badaniu odporności na łuk elektryczny kompozycji epoksydowej z dodatkiem 2,0 g bezwodnika



Rys. 13. Powiększenie śladu po badaniu odporności na łuk elektryczny kompozycji epoksydowej bez dodatku bezwodnika

Badanie wytrzymałości elektrycznej wytworzonych materiałów pozwala na określenie optymalnej ilości co-utwardzacza, to znaczy około 1,5 części wagowych. Wytrzymałość elektryczna uzyskana przy największej dodanej w eksperymencie ilości utwardzacza bezwodnikowego 18 kV/mm świadczy o tym, że materiał ten jest bardzo dobrym dielektrykiem.

Wydaje się, że najkorzystniejszą ilością jaką trzeba dodać do żywicy epidianowej 6D jest ilość bardzo niewielka około 1,5 części wagowych względem żywicy.

### Wnioski

1. Bezwodnik kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksyłowego, reaktywny związek chemiczny, nadaje się do utwardzania kompozycji epoksydowych jako substancja wspomagająca utwardzanie trietylenotetraaminą.
2. Pierwsze próby materiałowe wskazują, że optymalnym składem jest niewielki dodatek bezwodnika, na poziomie 1,5 % w stosunku do żywicy.
3. Konieczne jest wykonanie dalszych badań, przede wszystkim badań starzeniowych, które pozwolą określić skład wagowy kompozycji w stosunku do stosowanej technologii, a także trwałość tak uzyskanego związku.
4. Uzyskane wyniki świadczą o niewątpliwej poprawie właściwości wytworzonego kompozytu z bezwodnikiem kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksyłowego w stosunku do kompozytu Ep 6D + Z-1.

### LITERATURA

- [1] Goosey M., *Plastics for electronics*, Kluwer Academic Publishers (1999).
- [2] Tartakowski Z., Bursa J., Właściwości elektrostatyczne modyfikowanych recyklatowych kompozytów polietylenowych, *Recykling i odzysk materiałów polimerowych, materiały – technologie – utylizacja*, Wyd. *Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie*, (2009) Szczecin.
- [3] Patent, WO123800, Curing agents for epoxy resins (2005).
- [4] Patent US 0179258, Curing agent for epoxy resins and epoxy resin composition (2007).
- [5] Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N. Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry *Macromolecules*, 29 (1996) 1867.
- [6] Fisch, W., Hofmann, W., Koskikallio, J., *J. Appl. Chem.* 6 (1956) 261, *Chem. Ind. (London)*, (1956) 756.
- [7] Patent PL200853, Sposób wytwarzania środka wiążącego do włókien mineralnych, środek wiążący do wełny mineralnej i zastosowanie środka wiążącego (2001).
- [8] Czub, P., Bończa-Tomaszewski, Z., Pielichowski, J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT (2002) Warszawa .
- [9] Fisch, W., Hofmann, W. Über den Härtungsmechanismus der äthoxylharze. *J. Polym. Sci.* 12 (1954) 497.
- [10] Fischer, R. F. Polyesters from epoxides and anhydrides, *J. Polym. Sci.*, 44 (1960) 155.
- [11] Bursa J., Kompozycja epoksydowa do hermetyzacji układów elektronicznych, *Przegląd Elektrotechniczny* 10 s (2002) s. 38.

**Autorzy:** dr inż. Jan Bursa, *Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie*, E-mail: bursa@zut.edu.pl  
mgr inż. Bożena Bittner, *Instytut Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie*, E-mail: bozena.bittner@gmail.com