

**Bożena BITTNER¹, Rafał J. WRÓBEL², Jan BURSA³,
Eugeniusz MILCHERT¹**

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej (1), Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska (2), Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki (3),
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Właściwości elektryczne kompozycji epoksydowej sieciowanej cieczami jonowymi

***Streszczenie.** W artykule przedstawiono eksperyment polegający na otrzymaniu materiału badawczego wykonanego z żywicy epoksydowej Epidian 61, trietylenotetraaminy i cieczy jonowej utwardzanej w temperaturze 65°C. Tak otrzymane materiały z różną zawartością cieczy jonowych przebadano i określono podstawowe właściwości elektryczne, traktując kompozycję utwardzoną środkiem sieciującym Z-1 jako bazę odniesienia.*

***Abstract.** In the present article studies about obtaining material from epoxy resin, triethylenetetramine and ionic liquid cured at 65°C. Basic electric properties of achieved materials with different content of ionic liquid were examined and compared with material cured only with hardener Z-1. (Electric properties of ionic liquids cross-linked epoxide composition)*

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, żywica epoksydowa, utwardzacz

Keywords: ionic liquids, epoxy resin, curing agent

Wstęp

Ciecze jonowe (Ionic Liquids) to sole zbudowane z organicznego kationu nieorganicznego lub organicznego anionu o temperaturze topnienia do 100°C. Często są one cieczami już w temperaturze pokojowej (Room Temperature Ionic Liquids). Taka ogólna definicja opiera się o charakterystyczną dla materiału temperaturę topnienia i wskazuje na budowę jonową związku, ale nie precyzuje konkretnego składu i innych właściwości. Dawniej związki te określano mianem Molten Salts, czyli dosłownie stopione sole [1].

Ciecze jonowe stały się przedmiotem badań ze względu na specyficzne właściwości. Zalicza się do nich, m. in. bardzo niską prężność par, a więc praktycznie nielotność nawet w wysokich temperaturach i pod obniżonym ciśnieniem, niską lepkość i zdolność do rozpuszczania związków nieorganicznych, organicznych oraz polimerowych. Dzięki temu są alternatywą dla powszechnie stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych. Ciecze jonowe stosuje się w procesach przemysłowych, np. DIFASOL [2], BASIL [3], odsiarczania paliw [4] oraz jako rozpuszczalniki i katalizatory w wielu reakcjach chemicznych, np. Friedla-Craftsa [5] lub Dielsa-Aldera [6].

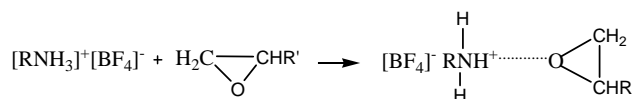
Do utwardzania żywic epoksydowych stosowane były utwardzacze aminowe, bezwodniki kwasowe, pochodne fenolu lub kompleksy metali [7]. Ostatnie doniesienia literaturowe podają, że ciecze jonowe (chlerek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy) mogą znaleźć zastosowanie również, jako utajone utwardzacze żywic epoksydowych [8]. Tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy zastosowano również, jako środek sieciujący ciekłej dianowej żywicy epoksydowej "Epidian 6". Określono wpływ zawartości cieczy jonowej oraz czasu utwardzania w temp. 190°C na przebieg procesu sieciowania

żywicy. We wszystkich wymienionych badaniach uzyskano materiał usieciowany przy zastosowaniu środka sieciującego w postaci cieczy jonowej. Zbadano wpływ zawartości utwardzacza na przebieg procesu sieciowania. Nie badano właściwości elektrycznych otrzymanych materiałów. Nie jest również znany mechanizm reakcji. Uważa się jednak, że inicjacja procesu utwardzania zachodzi w podobny sposób jak przy zastosowaniu aminowych kompleksów z BF_3 . Reakcja dysproporcjonowania adduktu fluorku boru zachodzi znacznie poniżej temperatury dysocjacji tych adduktów [9] (Rys. 1).



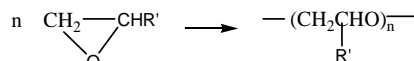
Rys. 1. Reakcja dysproporcjonowania adduktów fluorku boru z aminami

Para jonowa ($[\text{RNH}_3]^+ [\text{BF}_4]^-$), która powstała w wyniku reakcji dysproporcjonowania jest aktywniejsza od adduktu fluorku boru i inicjuje polimeryzację grup epoksydowych (Rys. 2).



Rys. 2. Zainicjowanie polimeryzacji grup epoksydowych

W wyniku przyłączenia pary jonowej do tlenu grupy epoksydowej powstaje jon aktywny, który będzie mógł przyłączyć się do kolejnej grupy epoksydowej. Para jonowa jest zatem inicjatorem polimeryzacji grup epoksydowych. W następstwie polimeryzacji kationowej inicjowanej adduktami fluorku boru powstają łańcuchy polieterowe (Rys. 3).



Rys. 3. Powstanie łańcuchów polieterowych w następstwie polimeryzacji kationowej inicjowanej działaniem adduktu fluorku boru

Jako utwardzacze utajone stosowano także inne cieczy jonowe, między innymi dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [9, 10]. Jego zaletą, tak jak opisanego wcześniej tetrafluoroboranu jest bardzo dobra rozpuszczalność w żywicy epoksydowej. Proces utwardzania rozpoczyna się dopiero w wysokiej temperaturze, w której następuje rozkład związku sieciującego, dzięki temu kompozycja epoksydowa ma bardzo długi czas życia. Ze względów użytkowych (przetwórstwo) jest to znaczne ułatwienie, ponieważ utwardzenie następuje dopiero po zainicjowaniu reakcji w wysokiej temperaturze. Żywica epoksydowa zawierająca 3,5% wagowych cieczy jonowej nie ulega utwardzeniu w temperaturze pokojowej przez 60 dni. Podobnie kompozycja epoksydowa zawierająca 3,3% wag. nie ulega sieciowaniu w temperaturze 80°C w ciągu jednej godziny. Utwardzanie zachodzi w ciągu 20 minut dopiero w temperaturze 166°C . Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (DSC) kompozycji epoksydowych zawierających 3, 9 i 15 części wagowych cieczy jonowej ujawniła współlistnienie dwóch reakcji egzotermicznych podczas utwardzania. Zauważono, że jedna z reakcji jest dominującą, w zależności od ilości zastosowanej cieczy jonowej. Im większa ilość dicyjanoamidu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, tym większy jest udział pierwszej reakcji egzotermicznej. Przy dodatku 15% wag. widoczny jest tylko jeden pik. Zaobserwowano także znaczne obniżenie temperatury, w której obserwuje się maksimum pik (z 160°C do 131°C). Obniżeniu ulega także temperatura, w której rozpoczyna się reakcja sieciowania (130°C do 110°C). Niewątpliwie wskazuje to na aktywny udział w procesie utwardzania anionu dicyjanoamidowego. Wcześniej zakładano, że reakcja może zachodzić z udziałem anionu dicyjanoamidowego lub jego form tautomerycznych [11, 12]. Także imidazol i jego pochodne znane są jako środki sieciujące żywice epoksydowe

VII Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2012

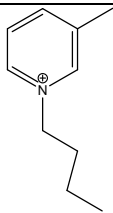
[13], jednak brak efektów egzotermicznych w kompozycjach epoksydowych utwardzanych cieczami jonowymi zbudowanymi z tego samego kationu pozwala stwierdzić, że udział kationu imidazoliowego podczas sieciowania jest znikomy. Należy zatem zawsze rozpatrywać wpływ pary jonowej [13]. Pozytywny wpływ dodatku cieczy jonowej na proces utwardzania wiąże się z obniżeniem temperatury reakcji, jednak powstała usieciowana struktura ma gorsze właściwości mechaniczne. Jest bardziej krucha i mniej wytrzymała. Inne kompozycje epoksydowe zawierające jako środek sieciujący różne ciecze jonowe zostały opisane w patencie [14] lub [15].

Znane są też z literatury kompozycje monomerów (najczęściej akrylowych) i cieczy jonowych, polimeryzujące w sposób wolnorodnikowy [16] mających zastosowanie jako materiały stomatologiczne. W tych mieszaninach stosowane są ciecze jonowe o różnej budowie np. kationach amoniowych, pirydyniowych, imidazoliowych, fosfonowych i anionach karboksylanowych, siarczanowych, sulfonowych, tosyłanowych lub fluoroorganicznych.

Sposób utwardzania

Kompozycje i kompozyty epoksydowe otrzymano z żywicy Epidian 61 (z bisfenolu A), trietylenotetraaminy Z1 produkcji Z. Ch. Organika Sarzyna oraz pirydyniowych cieczy jonowych (tabela 1). Badane próbki powstały z kolejno dodawanych do siebie, odważonych składników, w kolejności: żywicy epoksydowej 61, cieczy jonowej i trietylenotetraaminy. Ciecze jonowe (tetrafluoroboran, bis(trifluorometylosulfonyl)-imidek, trifluorometanosulfonian oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy) przedstawione w tabeli 1 stosowano w różnej ilości od 0,1 cz. wag. do 5 cz. wag., w celu ustalenia optymalnego składu kompozycji. Dokładnie wymieszano żywicę z dodanymi reagentami. W celu usunięcia wtrąceń 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 prowadzono przez godzinę w temperaturze 65°C. Następnie płytki jeszcze ciepłe położono na gładkiej szklanej powierzchni.

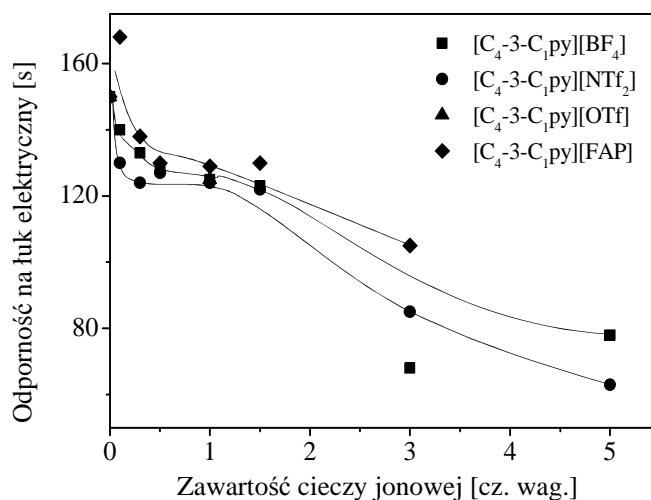
Tabela 1. Stosowane ciecze jonowe

Ciecze jonowe			
Kation	Anion	Wzór	Nazwa
	[BF ₄] ⁻	[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	Tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopirydyniowy
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek N-butylo-3-metylopirydyniowy
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	Trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy
	[(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻	[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy

Przeprowadzone wcześniej próby utwardzenia żywicy epoksydowej przy zastosowaniu jedynie cieczy jonowej zakończyły się niepowodzeniem. Nawet w temperaturze 180°C kompozycja zawierająca 10 cz. wag. [C₄-3-C₁py][BF₄] nie utwardziła się. Stosowana w eksperymentach żywica epoksydowa miała znacznie wyższą liczbę epoksydową niż ta opisana we wcześniej przywołanym artykule [9], w związku z tym ilość zastosowanej cieczy mogła być niewystarczająca. Powodem braku utwardzenia może być również brak labilnego protonu zlokalizowanego w pobliżu atomu azotu, jak miało to miejsce

w przypadku cieczy amoniowych (Rys. 2), który aktywuje grupę epoksydową. W związku z brakiem aktywności jako samodzielny utwardzacz zdecydowano się sprawdzić jak na właściwości elektryczne kompozycji epoksydowych (żywica utwardzana Z1) wpływać będzie dodatek cieczy jonowych.

Przeprowadzono podstawowe pomiary elektryczne uzyskanych materiałów. Wszystkie badane kompozycje epoksydowe po utwardzeniu spełniają wymagania stawiane materiałom elektroizolacyjnym. Pomiar odporności na prądy pełzne [17] wykazał, że przebadane materiały mają odporność na prądy pełzne nie mniejszą niż 500 V. Przeprowadzono także próby odporności materiałów na łuk elektryczny małej mocy (Rys. 4) oraz badania rezystywności skrośnej (Rys. 5).

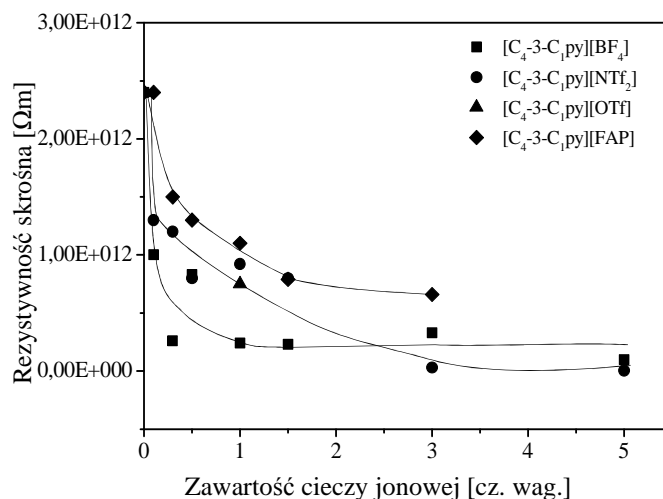


Rys. 4. Zmiana odporności na łuk elektryczny małej mocy w zależności od zawartości stosowanej cieczy jonowej

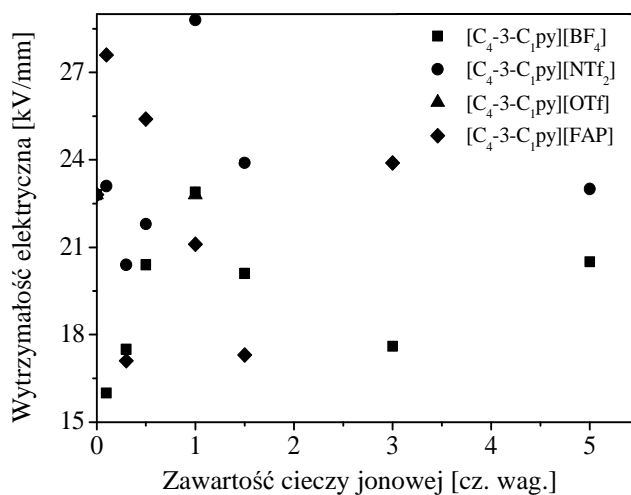
Jeśli chodzi o wyniki badania odporności na łuk elektryczny małej mocy można zauważyć, że jedynie bardzo mały dodatek cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][FAP], na poziomie 0,1 cz. wag. powoduje poprawę odporności badanej kompozycji na łuk elektryczny, przy czym poziom około 168 s należy uznać za dobry, a zarazem typowy dla użytkowych kompozycji epoksydowych. Kompozycje epoksydowe z dodatkiem innych cieczy jonowych mają niższą odporność na łuk elektryczny niż stosowana jako materiał odniesienia żywica epoksydowa utwardzana Z1. Niezależnie od typu zastosowanej cieczy jonowej w kompozycjach epoksydowych zawierających 1,0 cz. wag., odporność na łuk elektryczny małej mocy wynosi 125-129 s.

Rezystywność skrośna badanych kompozycji epoksydowych maleje wraz ze wzrostem zawartości cieczy jonowych. Ma ona wartość znaną dla żywic epoksydowych (10^{14} – 10^{16} Ωm). Dla kompozycji zawierających 1 cz. wag. pirydynowej cieczy jonowej można zauważyć, że rezystywność skrośna maleje wraz ze zmniejszeniem złożoności w budowie anionu. Jest ona wyższa, kiedy ładunek ujemny anionu jest bardziej zdelokalizowany.

VII Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2012



Rys. 5. Zależność rezystywności skrośnej od zawartości stosowanej cieczy jonowej



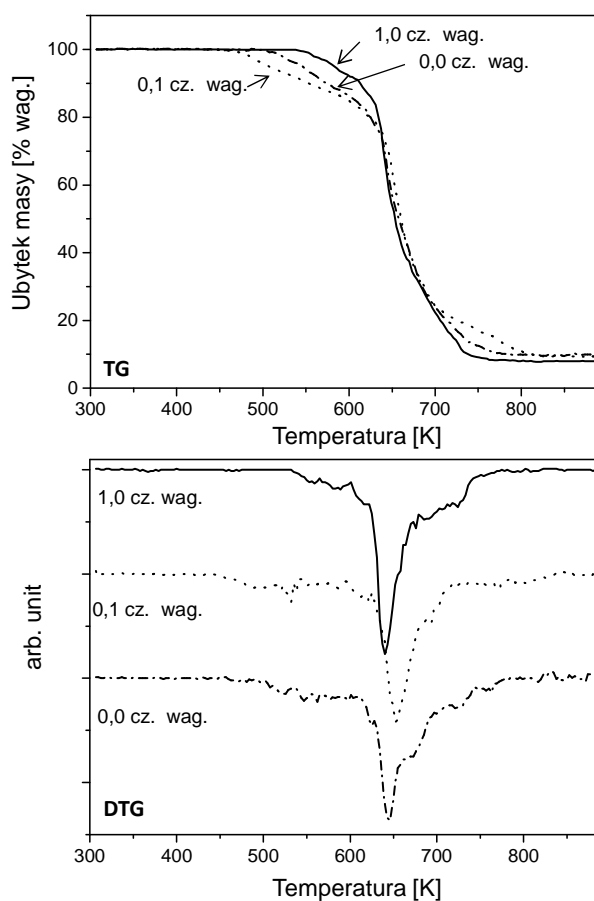
Rys. 6. Zależność wytrzymałości elektrycznej od zawartości stosowanej cieczy jonowej

Próby odporności materiałów na łuk elektryczny małej mocy [18] oraz badania rezystywności skrośnej [19] pozwoliły stwierdzić, że wyróżniającym się materiałem jest kompozycja epoksydowa zawierająca 0,1 cz. wag. tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu N-butylo-3-metylopirydyniowego. Uzyskane wartości odporności na łuk elektryczny małej mocy (168 s), rezystywności skrośnej ($2,4 \cdot 10^{12} \Omega\text{m}$) oraz wytrzymałości elektrycznej (27,4 kV/mm) są lepsze niż wyjściowej kompozycji epoksydowej utwardzanej jedynie Z1. Porównując otrzymane wyniki z innymi wynikami dotyczącymi elektroizolacyjnych

tworzyw sztucznych, można zauważyć, że są one: podobne do otrzymanych dla epoksydowej mieszanki eksperymentalnej z co-utwardzaczem bezwodnikowym [20], niewiele gorsze niż dla kompozycji epoksydowych starzonych promieniowaniem UV [21] lepsze niż dla kompozycji epoksydowej utwardzanej produktami glikolizy recyklatu PET [22].

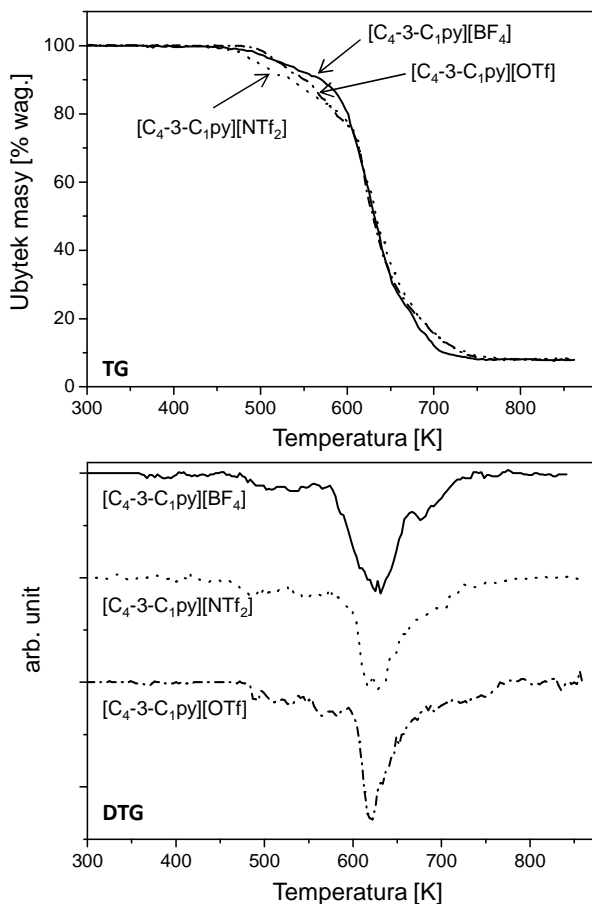
Przeprowadzono także badania stabilności termicznej otrzymanych kompozycji epoksydowych. Badania przeprowadzono w termograwimetrze umożliwiającym rejestrację zmian masy rzędu 0,1 mg. Próbkę o masie 0,1 g umieszczano w platynowym koszyczku, a następnie podnoszono temperaturę z szybkością 15 K/min od temperatury pokojowej do 890 K w atmosferze azotu. Przepływ azotu o czystości 5,0 wynosił 0,2 dm³/min. Rysunek 7 przedstawia krzywe termograwimetryczne (TG) oraz krzywe TG po różniczkowaniu (DTG) dla różnych zawartości cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][FAP].

Rysunek 8 przedstawia wpływ rodzaju anionu na stabilność termiczną kompozycji epoksydowych.



Rys. 7. Wpływ zawartości cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][FAP] na stabilność termiczną kompozycji epoksydowych (krzywe termograwimetryczne TG – rys. górny, krzywe TG po różniczkowaniu DTG – rys. dolny)

VII Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2012



Rys. 8. Wpływ typu anionu cieczy jonowej na stabilność termiczną kompozycji epoksydowych. Dodatek cieczy jonowej stanowił 1 cz. wag. (krzywe termogravimetryczne TG – rys. górny, krzywe TG po zróżniczkowaniu DTG – rys. dolny)

Wszystkie krzywe TG i DTG mają zbliżony przebieg, co świadczy o nieznacznym wpływie cieczy jonowej na stabilność termiczną kompozycji epoksydowych. Wszystkie kompozycje są trwałe do temperatury ~500 K, powyżej której zauważalny jest wolny ubytek masy. Jednakże główny rozkład następuje w temperaturze ~650 K, a powyżej temperatury ~800 K nie obserwujemy dalszego ubytku masy. Po rozkładzie termicznym pozostałość stanowił karbonat w ilości ~8 % wag. Kształt krzywych DTG świadczy o złożonym, wieloetapowym rozkładzie kompozycji epoksydowych do różnych związków lotnych.

Wnioski

1. Dodatek pirydyniowych cieczy jonowych nie powoduje znaczącej poprawy właściwości elektrycznych kompozycji epoksydowych.
2. Wyróżniającym się materiałem jest kompozycja epoksydowa zawierająca 0,1 cz. wag. [C₄-3-C₁py][FAP]. Uzyskane wartości odporności na łuk elektryczny małej mocy, rezystywności skrośnej oraz wytrzymałości elektrycznej są lepsze niż wyjściowej kompozycji epoksydowej utwardzanej jedynie Z1.
3. Wszystkie kompozycje są trwałe do temperatury ~500 K, powyżej której zauważalny jest rozkład termiczny.

LITERATURA

- [1] Freemantle M., An Introduction to Ionic Liquids, Royal Society of Chemistry Publishing, 2010.
- [2] Oliver-Bourbigou H., Hugues F., Rogers R.D., Green Industrial Applications of Ionic Liquids, wydawcy: Rogers R.D., Seddon K.R., Volkov S., Kulwer Academic Publishers, 2003, str. 67.
- [3] <http://www.basf.com/group/corporate/en/innovations/innovation-award/2004/basil> (2011).
- [4] Hongshuai G., Yuguang L., Jianmin X., Yong, M. Mingfang W., Qiang L. L., Huizhou L., Energy and Fuels, 2009, 23, 2690–2694.
- [5] Xiao Y., Malhotra S.V., Journal of Molecular Catalysis A - Chemical, 2005, 230, 129–133.
- [6] Janus E., Bittner B., Catalysis Letters, 2010, 134, 147-154.
- [7] Mas C., Serra A., Mantecon A., Salla J. M., Ramis X. Macromolecular Chemistry and Physics 2001, 202, 2554–2564.
- [8] Pilawka R., Mąka H., Spychaj T., Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Materiały konferencyjne, 2011.
- [9] Harris I.I. Temin S.C. Journal of Applied Polymer Science, 1960, 10, 523-534.
- [10] Afzal M., Rahmathullah M., Jeyarajasingam A., Merritt B., VanLandingham M., McKnight S.H., Palmese G.R., Macromolecules, 2009, 42, 9, 3219-3221.
- [11] Zahir S. A., Adv. Org. Coat. Sci. Technol. Ser. 1982, 4, 83–102.
- [12] Pfitzmann A., Schlothauer K., Fedtke M., Polymer Bulletin, 1991, 27, 59–66.
- [13] Dowbenko R., Anderson C. C., Chang W. H., Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1971, 10, 344–351.
- [14] Patent USA, 2009/0030158, Resin composition.
- [15] Patent USA, WO 2008/152003, Catalysts for curing epoxides.
- [16] Patent WO 2011/025847, Compositions and articles comprising polymerizable ionic liquid mixture, and methods of curing.
- [17] PN-EN 60112:2003 (U) – Metoda wyznaczania wskaźników porównawczych i odporności na prądy pełzające materiałów elektroizolacyjnych stałych.
- [18] PN-EN 61621 [PN-EN 61621:2002 (U) – Materiały elektroizolacyjne stałe suche-Odporność na wyładowania łukowe wysokonapięciowe, niskoprądowe.
- [19] PN-IEC 60243-1 [PN-88/E-04405 – Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiar rezystancji.
- [20] Bittner B., Bursa J., Elektroizolacyjna kompozycja epoksydowa o wysokiej ciepłoodporności, VI Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna i-Mitel 2010, Gorzów Wlkp. 21-23 04. 2010r. (nie lepiej zacytować artykuł? Pojawi się wtedy cytowanie w bazie??)
- [21] Bursa J., Wpływ promieniowania UV na właściwości izolacji epoksydowej, Postępy w Elektrotechnologii V Konferencja Naukowa, Jamrozowa Polana 2003 r.
- [22] Bursa J. Application of PET-Recyclate as the Hardener for Insulating Epoxy Materials, Przegląd Elektrotechniczny – APTADM'2001.

Autorzy: mgr inż. Bożena Bittner, e-mail: bozena.bittner@gmail.com, prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert, e-mail: Eugeniusz.Milchert@zut.edu.pl, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, dr inż. Rafał J. Wróbel, e-mail: rwrobel@zut.edu.pl, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, dr inż. Jan Bursa, e-mail: jan.bursa@zut.edu.pl, Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki, Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie.