

Ryszard Pilawka^{1*}, Teofil Jesionowski²

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

² Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, Poland

* Corresponding author. E-mail: Ryszard.Pilawka@zut.edu.pl

Otrzymano (Received) 16.07.2010

KOMPOZYTY EPOKSYDOWE Z KRZEMIONKĄ SIECIOWANE 1-ETYLOIMIDAZOLEM

Zaprezentowano wyniki badań kompozytów epoksydowych napelniczonych różnymi nanokrzemionkami, których podstawowym składnikiem była żywica Epidian 6, produkt Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna. Kompozycje epoksydowe sieciowano utwardzaczem należącym do grupy imidazoli. Jako (nano)napelniacze zastosowano 3 typy krzemionek: otrzymaną w reakcji strącania z roztworu krzemianu sodu i soli amonu (SiO₂) oraz modyfikowane 3 cz. wag. 3-glicydoxypropyltrimetoksyilanu (SiO₂-EP) lub 3 cz. wag. 3-aminopropyltrimetoksyilanu (SiO₂-NH). Do kompozytów wprowadzano odpowiednio 1,0; 2,5; 5,0 lub 7,5 g wymienionych wcześniej napelniaczy i 1 cz. wag. środka sieciującego w postaci 1-etyloimidazolu (1EI). Homogenizacja nanonapelniaacza została przeprowadzona z użyciem mieszadła wysokoobrotowego w ciągu 2 godzin w temp. 70°C. Wyznaczono wymiary cząstek napelniaacza (krzemionki strącanej), lepkość kompozycji z napelniaaczami w temperaturze pokojowej, określano właściwości wytrzymałości na zginanie i rozciąganie opisywanych materiałów epoksydowych w temperaturze pokojowej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4206 wg norm PN-EN ISO 527-1 (szybkość pomiaru 5 mm/min) i PN-EN ISO178 (szybkość pomiaru 1 mm/min). Średni rozkład rozmiaru krzemionki mieści się w zakresie średniej wielkości ziarna od 350 do 840 nm w przypadku napelniaacza niemodyfikowanego. Krzemionki modyfikowane silanami odznaczają się większymi rozmiarami cząstek, szczególnie napelniaacz modyfikowany silanem z grupami aminowymi (SiO₂-NH) od 530 do 1050 nm. Wprowadzenie napelniaacza powoduje niewielki wzrost lepkości kompozycji (od 12,74 dla samej żywicy epoksydowej Epidian 6 do 15,78 Pa·s dla kompozycji zawierającej 7,5 cz. wag. nanokrzemionki modyfikowanej epoksyilanem). Wprowadzenie nanokrzemionek poprawia wytrzymałość mechaniczną otrzymanych kompozytów, szczególnie w przypadku wytrzymałości na zginanie. Największymi wytrzymałościami odznaczają się materiały o najwyższych zawartościach nanonapelniaacza.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, kompozyty epoksydowe, napelniacze krzemionkowe, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie

EPOXY COMPOSITES WITH SILICA HARDENED WITH 1-ETHYLIMIDAZOLE

Epoxy compositions and composites hardened with 1-ethylimidazole (1EI) with different silicas have been investigated. The epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works "Organika Sarzyna" in Nowa Sarzyna) and as a filler, different silicas were applied: a product of the precipitation reaction from solutions of sodium silicate and ammonium salts and modified with 3 wt./wt. of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (SiO₂-EP) or 3 wt./wt. of 3-aminopropyl-trimethoxysilane (SiO₂-NH). The filler was introduced to the compositions in the amounts of 1.0; 2.5; 5.0 and 7.5 g per 100 g of the epoxy resin and the hardener was added - 1 g 1-ethylimidazole per 100 g of epoxy resin. The dispersion time of the fillers was 120 minutes at 70°C. The epoxy composites were hardened at a temperature of 140°C for 4 hours. The particle sizes of the obtained powders using the laser diffraction method (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd.) were determined.

The investigations of the viscosity of the epoxy composition were carried out with the use of an ARES rheometer, Rheometric Scientific: the diameter of the plates - 50 mm, the thickness between the plates - 1 mm. The tensile and bending strengths were measured corresponding to standards PN-EN ISO 527-1 (speed rate 5 mm/min) and PN-EN ISO178 (speed rate 1 mm/min) by using the testing machine Instron 4206, Instron Corporation.

The particle size remains in the range of 350 to 840 nm for the unmodified silica. The modified nanosilicas are in a higher particle size range of 530 to 1050 nm for the aminosilane-grafted silica and from 450 to 900 nm for the modified silica with epoxysilane. The addition of a filler increases the viscosities of the epoxy composition from 12.74 Pa·s (epoxy resin Epidian 6) to 15.78 Pa·s for a composition with 7.5 phr silica modified with epoxysilane. The epoxy composites with the nanofiller have higher tensile and bending strength than unfilled systems. The introduction of silica increased both the Young's and elasticity modulus and additionally the tensile and bending strength of the epoxy composites.

Keywords: epoxy resin, epoxy composites, silica fillers, tensile and bending strength

WPROWADZENIE

Żywice epoksydowe odznaczają się doskonałymi właściwościami, w tym wysoką wytrzymałością mecha-

niczną, modułem sprężystości oraz doskonałymi właściwościami adhezyjnymi, jednak charakteryzują je

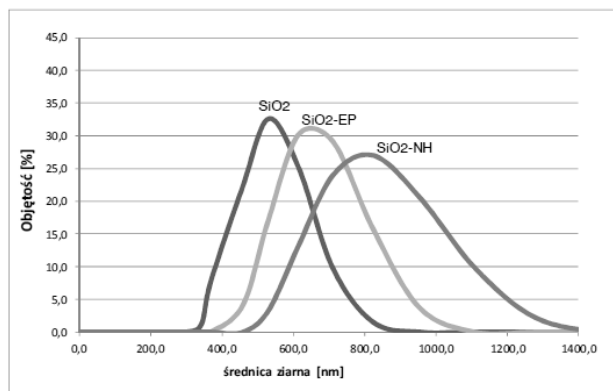
niezadowalające odporność na pękanie i uderność [1]. Wprowadzenie napełniaczy klasycznych do żywic epoksydowych, np. krzemionek (szczególnie w postaci nanonapełniacza), korzystnie wpływa na niektóre właściwości utwardzonego kompozytu, m.in. na właściwości wytrzymałości mechanicznej. Zaletami wprowadzenia klasycznych krzemionek do żywicy epoksydowej są: (i) przedłużenie czasu życia kompozycji i zmniejszenie efektu cieplnego reakcji, obniżenie szczytu temperaturowego podczas żelowania i utwardzania, (ii) zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła utwardzonej żywicy i zmniejszenie rozszerzalności cieplnej, (iii) zwiększenie wytrzymałości cieplnej, stabilności termicznej tworzywa oraz ognioodporności, (iv) polepszenie niektórych właściwości mechanicznych, jak np. twardości i wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości, (v) zmniejszenie naprężeń wewnętrznych w utwardzonej żywicy, (vi) zwiększenie odporności chemicznej i zmniejszenie chłonności wody, (vii) zwiększenie odporności na starzenie, (viii) możliwość modyfikowania właściwości dielektrycznych, zwłaszcza poprawy odporności na prądy pelzające, a także zwiększenie odporności dielektrycznej [1-5].

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Krzemionka została otrzymana metodą strącaniową z wodnego roztworu krzemianu sodu i soli amonu oraz odpowiedniego silanu. Po procesie strącania krzemionkę suszono w suszarce stacjonarnej w temperaturze 105°C w czasie 2 h, a następnie wyznaczano wielkość cząstek z użyciem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., zakres pomiarowy 100 nm÷2 mm), stosując metodę dyfrakcji laserowej. Na rysunku 1 zestawiono wyniki uzyskane z pomiarów wielkości cząstek napełniaczy.

Badane kompozycje epoksydowe otrzymywano z żywicy Epidian 6 (o liczbie epoksydowej 0,52 mola/100 g i lepkości 10÷15 Pa·s w temp. 25°C); 1-etyloimidazolu (1EI), produktu firmy Aldrich w ilości 1 cz. wag. środka sieciującego przypadających na 100 cz. wag. żywicy. Do kompozycji epoksydowej dodawano krzemionkę dyspergowanych w ciągu 120 minut w żywicy epoksydowej w ilości 1,0; 2,5; 5,0 oraz 7,5 g napełniacza na 100 cz. wag. żywicy. Badania lepkości układów epoksydowych przeprowadzono z użyciem reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 50 mm, grubość szczeliny 1 mm. Kompozyty epoksydowe były utwardzane w temp. 140°C przez 4 godziny.

Badania wytrzymałości materiałów epoksydowych na rozciąganie i zginanie zostały wykonane zgodnie z normami PN-EN ISO 527-1 i PN-EN ISO 178 z użyciem maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206 firmy Instron Corporation. W przypadku badań wytrzymałości na rozciąganie stosowano szybkość 5 mm/min, zaś przy zginaniu 1 mm/min.



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek krzemionek napełniaczy krzemionkowych

Fig. 1. The particle size distribution of silica fillers

W przypadku niemodyfikowanej krzemionki rozkład wielkości cząstek mieści się w przedziale średnicy ziarna od 350 do 840 nm (rys. 1). Krzemionki modyfikowane silanami charakteryzują się większymi rozmiarami cząstek, szczególnie w przypadku napełniacza modyfikowanego silanem z grupami aminowymi (od 450 do 900 dla krzemionki SiO₂-EP oraz od 530 do 1050 nm dla SiO₂-NH). Średnia średnica ziaren jest niemal 3 razy mniejsza od używanych wcześniej i otrzymywanych w laboratorium Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [4, 5].

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Wartości lepkości kompozycji epoksydowych wyznaczone w temperaturze 23°C z użyciem reometru ARES zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Lepkość kompozycji epoksydowych z napełniaczami krzemionkowymi

TABLE 1. Viscosity of epoxy compositions with silica fillers

Badana kompozycja	Wyznaczona lepkość Pa·s		
	SiO ₂	SiO ₂ -EP	SiO ₂ -NH
Epidian 6	12,74±0,11		
Epidian 6 + 1,0 cz.wag. SiO ₂	14,30±1,30	14,46±0,10	15,19±0,12
Epidian 6 + 2,5 cz.wag. SiO ₂	14,77±0,07	14,53±0,17	15,67±0,08
Epidian 6 + 5,0 cz.wag. SiO ₂	15,22±0,04	15,40±0,05	15,68±0,07
Epidian 6 + 7,5 cz.wag. SiO ₂	15,39±0,03	15,78±1,67	15,65±0,20

Lepkość kompozycji epoksydowej nieznacznie wzrasta wraz ze zwiększaniem się zawartości napełniacza. Wartości lepkości uzyskane dla mieszanin z krzemionkami modyfikowanymi silanami są nieznacznie większe niż kompozycji zawierających odpowiednią ilość niemodyfikowanej nanokrzemionki, można zauważyć korelację wyników z wartościami uzyskanymi w przypadku średnich rozmiarów ziaren napełniacza - największa różnica jest obserwowana pomiędzy lepkością samej żywicy Epidian 6 a kompozycjami zawierającymi dodatek o największym rozmiarze cząstek (SiO₂-NH).

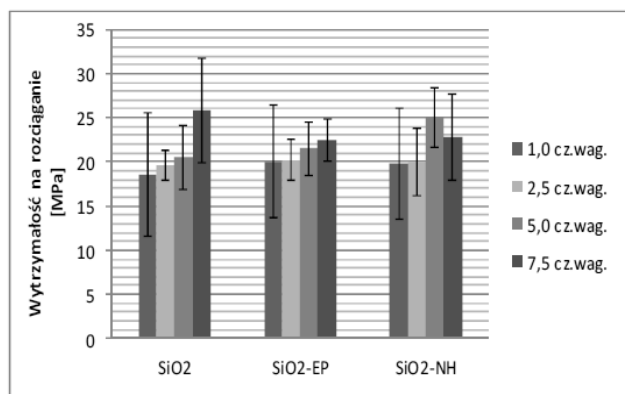
Badanie wytrzymałości mechanicznej kompozytów epoksydowych

Utwardzone odlewy umożliwiły określenie wytrzymałości na rozciąganie oraz zginanie materiałów epoksydowych. W tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 2 i 3 zestawiono wyniki badań uzyskane podczas prób statycznego rozciągania odlewów epoksydowych.

TABELA 2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych

TABLE 2. Tensile strength of epoxy composites

Badana kompozycja	Wytrzymałość na rozciąganie MPa		
	SiO ₂	SiO ₂ -EP	SiO ₂ -NH
Epidian 6	21,21±6,14		
Epidian 6 + 1,0 cz.wag. SiO ₂	18,61±6,97	20,06±6,34	19,79±6,26
Epidian 6 + 2,5 cz.wag. SiO ₂	19,62±1,70	20,18±2,28	19,94±3,78
Epidian 6 + 5,0 cz.wag. SiO ₂	20,54±3,66	21,51±3,03	25,03±3,44
Epidian 6 + 7,5 cz.wag. SiO ₂	25,85±5,98	22,40±2,36	22,79±4,91



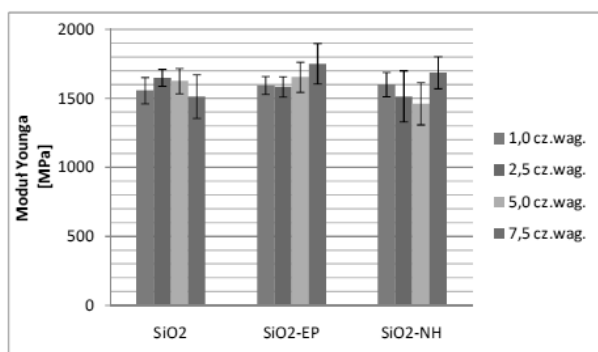
Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych
Fig 2. Tensile strength of epoxy composites

Wytrzymałość na rozciąganie (rys. 2, tab. 2) otrzymanych materiałów epoksydowych rośnie wraz ze zwiększającą się zawartością krzemionki, znaczny wzrost wytrzymałości obserwuje się jedynie przy większych zawartościach napełniacza krzemionkowego. W przypadku materiałów epoksydowych zawierających najmniejsze udziały napełniacza (1,0 i 2,5 cz. wag.) największymi wytrzymałościami na rozciąganie odznaczają się materiały zawierające krzemionkę modyfikowaną epoksyasilanem, natomiast najwyższą wartością tego parametru charakteryzuje się materiał zawierający 7,5 cz. wag. SiO₂ niemodyfikowanej.

Moduł Younga (rys. 3, tab. 3) napełnionych kompozytów jest większy niż materiału epoksydowego niezawierającego napełniacza, moduł sprężystości nanokompozytów z reguły rośnie wraz ze zwiększającą się zawartością nanonapełniacza. Najwyższą wartością tego parametru odznacza się kompozyt zawierający 7,5 cz. wag. krzemionki modyfikowanej epoksyasilanem.

TABELA 3. Moduł Younga kompozytów epoksydowych
TABLE 3. Young's modulus of epoxy composites

Badana kompozycja	Moduł Younga MPa		
	SiO ₂	SiO ₂ -EP	SiO ₂ -NH
Epidian 6	1427±75		
Epidian 6 + 1,0 cz.wag. SiO ₂	1557±95	1594±65	1600±88
Epidian 6 + 2,5 cz.wag. SiO ₂	1649±61	1583±73	1514±185
Epidian 6 + 5,0 cz.wag. SiO ₂	1625±92	1653±109	1462±153
Epidian 6 + 7,5 cz.wag. SiO ₂	1514±158	1750±147	1686±116



Rys. 3. Moduł Younga kompozytów epoksydowych
Fig. 3. Young modulus of epoxy composites

Porównując zależność modułu Younga kompozytów z nanonapełniaczami nie można zaobserwować wyraźnej tendencji, jedynie w przypadku materiałów zawierających krzemionkę modyfikowaną epoksyasilanem widać, że wraz ze zwiększającym się udziałem napełniacza rośnie również moduł sprężystości.

W tabelach 4 i 5 oraz na rysunkach 4 i 5 zestawiono wyniki badań uzyskane podczas wyznaczania wytrzymałości na zginanie kompozytów epoksydowych z nanonapełniaczami krzemionkowymi.

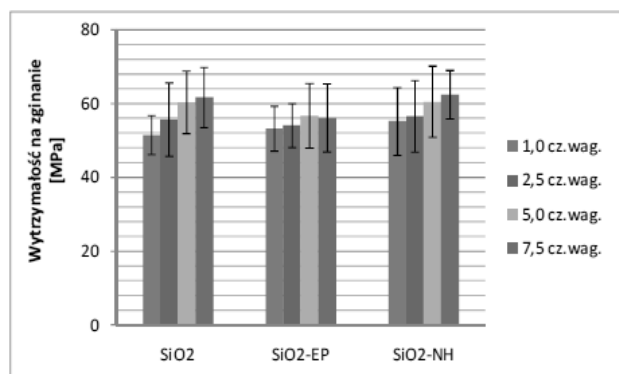
TABELA 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych

TABLE 4. Bending strength of epoxy composites

Badana kompozycja	Wytrzymałość na zginanie MPa		
	SiO ₂	SiO ₂ -EP	SiO ₂ -NH
Epidian 6	51,95±5,27		
Epidian 6 + 1,0 cz.wag. SiO ₂	51,52±5,28	53,20±6,08	55,21±9,18
Epidian 6 + 2,5 cz.wag. SiO ₂	55,68±9,97	54,06±5,93	56,56±9,70
Epidian 6 + 5,0 cz.wag. SiO ₂	60,34±8,46	56,72±8,75	60,53±9,69
Epidian 6 + 7,5 cz.wag. SiO ₂	61,68±8,18	56,13±9,21	62,43±6,57

Wartości wytrzymałości na zginanie nanokompozytów są z reguły wyższe (powyżej 53 MPa) niż utwardzonej żywicy epoksydowej (51,95 MPa) z wyjątkiem materiału epoksydowego zawierającego 1 cz. wag. niemodyfikowanej krzemionki. Wzrastająca zawartość nanonapełniacza poprawia wyraźnie wytrzymałość na zginanie (z wyjątkiem kompozytów napełnionych

krzemionką modyfikowaną epoksyilanem - wartość wytrzymałości kompozytu zawierającego 7,5 cz. wag. SiO-EP jest nieco mniejsza niż odlewu zawierającego 5,0 cz. wag. tego napełniacza).



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych

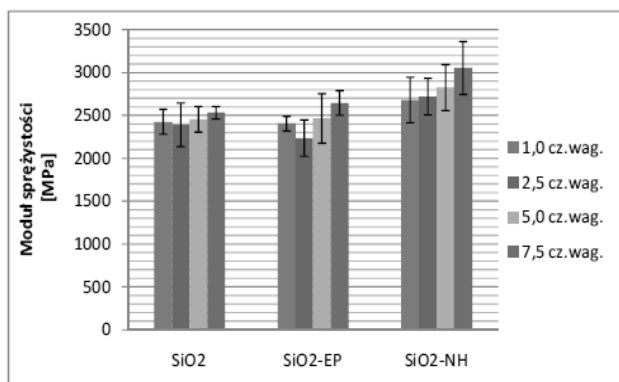
Fig. 4. Bending strength of epoxy composites

Wytrzymałość na zginanie napełnionych kompozytów epoksydowych jest w większości większa niż materiału epoksydowego bez napełniacza. Zwiększenie zawartości nanonapełniacza powoduje poprawę wytrzymałości na zginanie, szczególnie przy zawartości 5,0 i 7,5 cz. wag. środka modyfikującego. Najwyższymi wartościami tego parametru charakteryzują się odpowiednie kompozyty zawierające krzemionkę modyfikowaną aminosilanem (SiO₂-NH).

TABELA 5. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów epoksydowych

TABLE 5. Modulus of elasticity of epoxy composites

Badana kompozycja	Moduł sprężystości MPa		
	SiO ₂	SiO ₂ -EP	SiO ₂ -NH
Epidian 6	2385±159		
Epidian 6 + 1,0 cz.wag. SiO ₂	2425±147	2403±86	2680±266
Epidian 6 + 2,5 cz.wag. SiO ₂	2391±253	2234±212	2717±213
Epidian 6 + 5,0 cz.wag. SiO ₂	2454±150	2465±291	2826±267
Epidian 6 + 7,5 cz.wag. SiO ₂	2531±75	2644±144	3053±308



Rys. 5. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów epoksydowych

Fig. 5. Modulus of elasticity of epoxy composites

Wartości modułu sprężystości przy zginaniu kompozytów z nanokrzemionkami są z reguły większe niż usieciowanego epoksydu bez dodatku (2385 MPa), wyjątek stanowi materiał zawierający 2,5 cz. wag. krzemionki modyfikowanej epoksyilanem (2234 MPa), zwiększająca się zawartość nanonapełniacza powoduje z reguły wzrost modułu sprężystości przy zginaniu.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że lepkość kompozycji epoksydowej wzrasta proporcjonalnie do zwiększającej się ilości napełniacza, osiągając wartość ok. 16 Pa·s dla 7,5 cz. wag. - maksymalnej zawartości krzemionki, jaka została wprowadzona w porównaniu z czystą żywicą epoksydową Epidian 6 - 12,74 Pa·s. Z kolei dla przeprowadzonych badań wytrzymałościowych zaobserwowano, że wraz ze zwiększającą się zawartością krzemionki rośnie wartość modułu sprężystości oraz odpowiednie wytrzymałości, przy czym najwyższy moduł sprężystości przy statycznym rozciąganiu uzyskano dla 7,5 cz. wag. zawartości krzemionki. Ponadto moduł sprężystości przy zginaniu zwiększa się wraz ze zwiększającą się zawartością napełniacza. Kompozyty utwardzane 1-etyloimidazolem charakteryzują się wyższymi wartościami modułu sprężystości przy zginaniu niż materiału epoksydowego bez nanonapełniacza.

Podsumowując, można stwierdzić, że dodatek napełniacza nieznacznie zwiększa lepkość, poprawia właściwości wytrzymałości materiałów epoksydowych.

Podziękowania

Autorzy dziękują Pani Annie Daszkowskiej za przygotowanie próbek i pomoc w czasie realizacji badań prezentowanych w artykule.

Praca częściowo sfinansowana i wykonana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej Ne 32-125/10-DS.

LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieliowski J., Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT, Warszawa 2002.
- [2] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Napełnione kompozycje epoksydowe utwardzane produktem degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu), Kompozyty (Composites) 2002, 2, 149-152.
- [3] Pilawka R., Spychaj T., Kleje epoksydowe z nanocząstkami do łączenia metali, Kompozyty (Composites) 2004, 4, 33-35.
- [4] Pilawka R., Jesionowski T., Kompozycje/kleje epoksydowe z nanonapełniaczami, Kompozyty (Composites) 2008, 8, 136-140.
- [5] Pilawka R., Jesionowski T., Kompozyty epoksydowe z napełniaczami krzemionkowymi, Kompozyty (Composites) 2008, 8, 360-363.