

Ryszard Pilawka^{1*}, Teofil Jesionowski²

¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

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

* Corresponding author. Ryszard.Pilawka@ps.pl

Otrzymano (Received) 20.02.2008

KOMPOZYCJE/KLEJE EPOKSYDOWE Z NANONAPEŁNIACZAMI

Badano kompozycje i kleje epoksydowe (jako żywicy użyto Epidianu 6, produktu Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie) utwardzane produktem aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (PET/TEA) lub 1-butyloimidazolem (1BI). Jako wypełniacze i nanonapełniacze stosowano krzemionki, otrzymane w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, oraz Organobentonit i MMT-PS1, produkty Zakładów Górniczo-Metalowych Zębice S.A. w Starachowicach (produkt MMT-PS1 został uzyskany w wyniku technologii opracowanej w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej). (Nano)wypełniacze dyspergowano przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy, w czasie 20 minut. Do kompozytów wprowadzano 1, 3, 5 g wypełniaczy i 28,8 g środka sieciującego w postaci PET/TEA lub 1 g 1BI na 100 g żywicy. W artykule zaprezentowano wyniki badań lepkości kompozycji z wypełniaczami w temperaturze 23°C, wytrzymałości mechanicznej, termicznej oraz wytrzymałości na ścinanie opisywanych materiałów epoksydowych w temperaturze pokojowej i 120°C.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, kleje epoksydowe, nanonapełniacze, krzemionki, wytrzymałość na ścinanie

EPOXY COMPOSITES/ADHESIVES WITH NANOFILLERS

The epoxy compositions and composites hardened with the product of chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) with triethanolamine and 1-butylimidazole have been investigated. Epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works "Organika Sarzyna" in Nowa Sarzyna) and as fillers and nanofillers were applied two types of silicas, products of Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Organobentonite and MMT-PS1 (the invention of Polymer Institute, Szczecin University of Technology) products of ZG-M "Zebice" S.A., Starachowice. The nanofillers were introduced to the compositions in amounts 1, 3, 5 g per 100 g of the epoxy resin. The hardeners were applied in 28.8 g PET/TEA or 1 g 1BI per 100 g of the resin. The time of dispergation of nanofillers was 20 minutes. Epoxy adhesives/composites were hardened in temperature 140°C for 4 hour. The investigations of viscosity of epoxy composition were carried out with use of the rheometr ARES, Rheometric Scientific: the diameter of plates 25 mm, thickness between plates 1 mm. The glass temperature composites (DMTA method) was measured with use of the apparatus Mark II, Polymer Laboratories, heat rate 3°C/min, frequency 1 Hz. The bending strengths were measured according to standard PN-EN ISO178 (speed rate 1 mm/min) with using of testing machine Instron 4026, Instron Corporation. The epoxy adhesives were speeded on aluminium the type of duralumin PA6 (the preparation of surface was conducted according to with standard PN-69/C-89300). The investigations of shear strength of epoxy adhesives were done using of testing machine Instron with speed rate 5 mm/min according to with standard PN-ISO 4587. The investigations and analysis of results allowed to draw up the to following conclusions: (i) the rheological investigations shows that addition of small amount of nanofillers increases the viscosity of composition much lower than the introduction of silicas; (ii) the epoxy composites hardened with degradation product PET/TEA have usually higher bending strength and smaller modulus of elasticity; (iii) epoxy composites hardened with degradation product PET/TEA have considerably smaller glass temperatures and smaller thermal durability; (iv) the investigation of shear strength showed that the shear strength of adhesive compositions hardened with degradation product PET/TEA is higher than adhesives hardened with 1-butylimidazole, (v) obtained adhesive compositions hardened with 1BI have considerably higher shear strength in elevated temperature in comparison to epoxy adhesives cured with PET/TEA degradation product; (vi) introduction of nanofillers MMT-PS 1 increased the shear strength of epoxy adhesives and introduction of the silicas does not improve shear strength.

Keywords: epoxy resin, epoxy adhesives, nanofillers, silicas, shear strength

WPROWADZENIE

W artykule przedstawiono wykorzystanie opracowanego w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej środka sieciującego żywice epoksydowe, otrzy-

manego na drodze degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu) oraz nanonapełniacza MMT-PS1. Ponadto badany został wpływ wprowadzenia krzemio-

nek otrzymanych w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej na właściwości reologiczne i wytrzymałość mechaniczną materiałów/klejów epoksydowych. Prezentowana praca jest kontynuacją badań prowadzonych od kilku lat, polegających na wykorzystaniu produktu powstałego w wyniku degradacji PET trietanolaminą jako czynnika sieciującego żywice epoksydowe, wprowadzaniu nanonapełniaczy oraz wykorzystaniu otrzymanych kompozycji epoksydowych jako klejów do metali, głównie aluminium.

Utwardzone materiały epoksydowe na ogół są dość kruche i odznaczają się małą odpornością na pękanie, dlatego też poddaje się je modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów termoplastycznych [1]. Kompozycje epoksydowe utwardzane produktem degradacji PET trietanolaminą PET/TEA charakteryzują się korzystnymi właściwościami technologicznymi [2-4] z uwagi na to, że aminoestrowy utwardzacz pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego materiał epoksydowy, powodując jednak jednocześnie obniżenie temperatury zeszklenia [2, 4]. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nie-napełnionych oraz napełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA [4] oraz dużą wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych [5], szczególnie z udziałem nanonapełniaczy [6].

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

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). Utwardzacz (PET/TEA) został otrzymany na drodze aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (TEA) (przy stosunku molowym 1:2 i cechował się lepkością 40 Pa · s w temperaturze 40°C) [2]. Utwardzacze wprowadzano odpowiednio w ilości 28,8 g PET/TEA lub 1 g 1BI na 100 g żywicy epoksydowej.

Do kompozycji dodawano modyfikowanych krzemionek wytrąconych przy użyciu roztworu $\text{NaHCO}_3\text{-SiO}_2$ (rozkład wielkości cząstek 15÷25 μm) lub roztworem $\text{NH}_4\text{Cl-SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (rozkład wielkości cząstek od 12 do 30 μm), Organobentonitu (OB) oraz MMT-PS1 (MMT) dyspergowanych w ciągu 20 minut w żywicy epoksydowej przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy) w ilości 1, 3 i 5 g przypadających na 100 g żywicy. Ponadto do kompozycji klejowych dodawano środka dystansującego o średniej średnicy ziarna 0,09 mm. Kleje/kompozyty epoksydowe były utwardzane w temp. 140°C przez 4 godziny. Badania lepkości układów epoksydowych przeprowadzano przy użyciu reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 25 mm, grubość szczeliny 1 mm. Temperatura zeszklenia kompozytów została wyznaczona przy użyciu aparatu

DMTA Mark II firmy Polymer Laboratories, szybkość ogrzewania 3°C/min, częstotliwość 1 Hz. Wytrzymałość na zginanie wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 178 (szybkość odkształcania 1 mm/min) przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206 firmy Instron Corporation.

Kleje epoksydowe nanoszone były na podłoże aluminiowe i obciążane siłą 173 N. Podłoże sklepane stanowiły płytki aluminiowe typu duraluminium PA6 (przygotowanie powierzchni przeprowadzono zgodnie z normą PN-69/C-89300). Badania wytrzymałości spoiny klejowej na ścinanie zostały wykonane przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206 firmy Instron Corporation z prędkością ścinania 5 mm/min zgodnie z normą PN-ISO 4587.

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Lepkość kompozycji/klejów epoksydowych w temperaturze 23°C wyznaczoną przy użyciu reometru ARES zestawiono w tabeli 1. Wartości lepkości kompozycji z krzemionkami i nanonapełniaczami montmorylonitowymi mieszczą się w granicach od około 15 do 38 Pa · s, najmniejszymi wartościami lepkości odznaczają się kompozycje zawierające 1 g (nano)napełniacza na 100 g żywicy.

TABELA 1. Lepkość kompozycji epoksydowych z napełniaczami krzemionkowymi

TABLE 1. Viscosity of epoxy compositions with silicas

Symbol kompozycji	Lepkość, Pa · s		
	Udział napełniacza, g/100 g		
	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	16,6 ±0,2	15,8 ±0,8	28,9 ±0,4
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	17,3 ±0,5	19,9 ±0,4	38,0 ±1,7
E6/1BI/OB	19,6 ±0,4	21,7 ±0,4	23,6 ±0,3
E6/1BI/MMT	17,8 ±0,2	18,9 ±0,4	20,9 ±3,4

Wprowadzenie nawet 5 cz. wag. nanonapełniacza nie zwiększyło znacznie lepkości kompozycji w przeciwieństwie do modyfikowanych krzemionek, których dodatek praktycznie zwiększa lepkość dwukrotnie. Najmniejszymi wartościami lepkości odznaczają się materiały epoksydowe zawierające montmorylonit MMT-PS1.

BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI TERMICZNEJ I MECHANICZNEJ KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH

Utwardzone odlewy umożliwiły określenie temperatury zeszklenia oraz wytrzymałości na zginanie materiałów epoksydowych. W tabeli 2 zestawiono temperatury

zeszklania kompozytów epoksydowych sieciowanych PET/TEA oraz 1BI zawierających krzemionki (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$) oraz nanonapełniacze (Organobentonit i modyfikowany montmorylonit MMT-PS1).

TABELA 2. Temperatura zeszklenia kompozytów epoksydowych
TABLE 2. Glass temperature of epoxy composites

Symbol kompozycji	Temperatura zeszklenia, °C		
	Udział napełniacza, g/100 g		
	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	106	127	131
E6/PET/TEA/SiO ₂	81	82	72
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	122	117	133
E6/PET/TEA/SiO ₂ -NH ₄ Cl	83	80	83
E6/1BI/OB	125	139	86
E6/PET/TEA/OB	82	84	83
E6/1BI/MMT	126	98	98
E6/PET/TEA/MMT	81	82	83

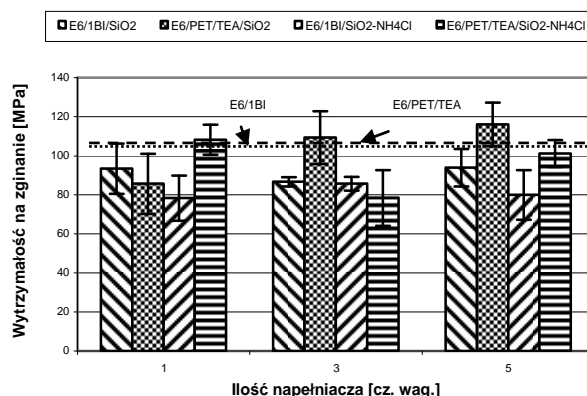
Wartości temperatur zeszklenia kompozytów sieciowanych produktem degradacji PET/TEA mieszczą się w zakresie od 72 do 84°C, natomiast epoksydów utwardzanych imidazolem 1BI od 98 do 139°C. Użycie produktu degradacji jako środka sieciującego i uelastyczniającego powoduje znaczne obniżenie temperatury zeszklenia, wpływając na wytrzymałość materiałów epoksydowych w podwyższonych temperaturach.

W tabeli 3 oraz na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie kompozytów epoksydowych. Wartości modułu sprężystości przy zginaniu mieszczą się w przedziale od ok. 2000 do 3500 MPa. Najmniejszymi wartościami tego parametru odznaczają się materiały epoksydowe o najmniejszym udziale napełniacza i nanonapełniacza. Kompozyty sieciowane produktem degradacji PET/TEA odznaczają się z reguły mniejszymi wartościami modułu sprężystości niż epoksydy utwardzane 1-butyloimidazolem.

TABELA 3. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych
TABLE 3. Bending strength of epoxy composites

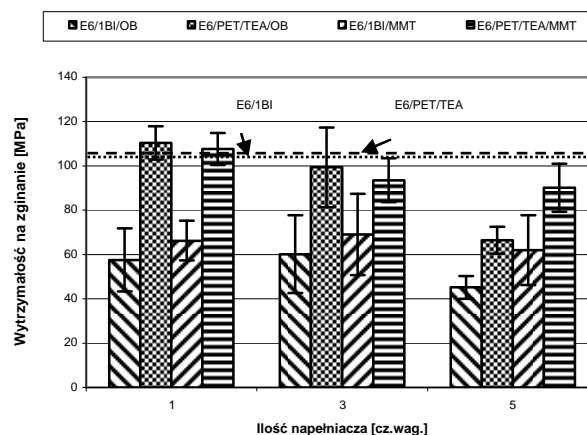
Symbol kompozycji	Wytrzymałość na zginanie MPa			Moduł sprężystości przy zginaniu MPa		
	Udział napełniacza, g/100 g					
	1	3	5	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	93,4 ±12,9	86,7 ±2,3	93,9 ±9,6	3127 ±86	3080 ±375	2996 ±88
E6/PET/TEA/SiO ₂	85,6 ±15,4	109,3 ±13,5	116,1 ±11,2	2017 ±200	2844 ±157	3004 ±206
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	78,3 ±11,5	85,7 ±3,5	80,0 ±12,8	2920 ±152	2841 ±756	2999 ±199
E6/PET/TEA/SiO ₂ -NH ₄ Cl	108,1 ±7,7	78,4 ±14,4	101,1 ±6,8	2462 ±177	2571 ±462	3021 ±228
E6/1BI/OB	57,6 ±14,2	60,2 ±17,5	45,2 ±5,1	2746 ±103	2503 ±114	2839 ±105
E6/PET/TEA/OB	110,4 ±7,5	99,3 ±18,0	66,5 ±6,0	2940 ±174	3102 ±173	2994 ±105
E6/1BI/MMT	66,3 ±8,9	69,1 ±18,3	62,0 ±15,7	2177 ±126	3184 ±246	3579 ±206
E6/PET/TEA/MMT	107,6 ±7,2	93,5 ±9,9	90,1 ±10,9	2623 ±298	3051 ±157	2984 ±127

Największym wzrostem modułu wraz ze zwiększającym się udziałem (nano)napełniacza obserwuje się dla układu zawierającego modyfikowany montmorylonit MMT-PS1.



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych o różnej zawartości napełniacza

Fig. 1. Bending strength of epoxy composites with different content of filler



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych o różnej zawartości nanonapełniacza

Fig. 2. Bending strength of epoxy composites with different content of nanofiller

Wytrzymałość na zginanie kompozytów zawierających krzemionkę jest z reguły mniejsza od materiałów nienapełnionych, jedynie materiały sieciowane PET/TEA odznaczają się zbliżonymi wartościami i są znacznie wyższe niż sieciowanych 1BI. Wartości wytrzymałości na zginanie kompozytów zawierających krzemionkę wytrącaną przy użyciu roztworu NH_4Cl są z reguły niższe od materiałów zawierających krzemionkę wytrącaną z użyciem roztworu NaHCO_3 .

Wytrzymałość na zginanie nanokompozytów sieciowanych produktem degradacji PET/TEA jest znacznie wyższa niż utwardzonych 1BI. Materiały epoksydowe z modyfikowanym montmorylonitem MMT-PS1 sieciowane imidazolem odznaczają się wyższymi wartościami wytrzymałości na zginanie niż epoksydy zawierające Organobentonit. Ponadto obserwuje się, że wartości wytrzymałości na zginanie kompozytów obniżają się wraz ze wzrostem udziału nanonapełniaczy.

BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCINANIE KLEJÓW EPOKSYDOWYCH

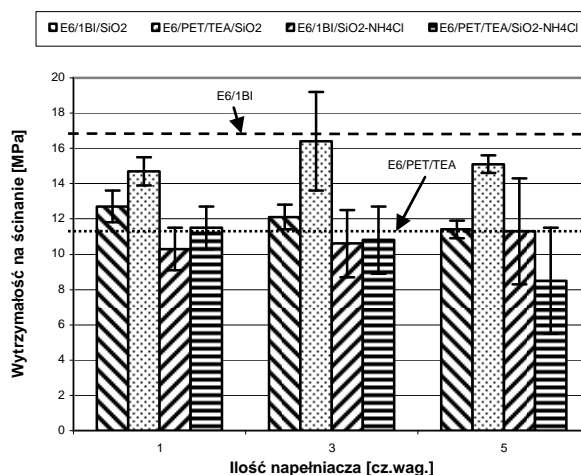
W tabeli 4 oraz na rysunkach 3-5 zestawiono wartości wytrzymałości na ścinanie klejów epoksydowych z (nano)napełniaczami w temperaturze pokojowej oraz 120°C .

Wartości wytrzymałości na ścinanie w temperaturze pokojowej mieszczą się w granicach od 8,5 (dla kleju z krzemionką) do 17,3 MPa (klej epoksydowy z nanonapełniaczem MMT-PS1). W temperaturze 120°C wartości wytrzymałości na ścinanie zawierają się w przedziale od 4,5 do 9,6 MPa dla klejów epoksydowych sieciowanych 1BI. Wytrzymałości na ścinanie klejów epoksydowych w 120°C sieciowanych PET/TEA z uwagi na temperaturę zeszklenia kompozytów niższą od temperatury pomiaru były niższe niż 2 MPa.

Wytrzymałość na ścinanie w temperaturze pokojowej klejów epoksydowych z krzemionką zawiera się w przedziale od ok. 8,5 do 16,4 MPa. Największymi wartościami tego parametru odznaczają się kleje zawierające krzemionkę strącaną z roztworów Na_2SiO_3 oraz NaHCO_3 , sieciowane produktem degradacji PET/TEA.

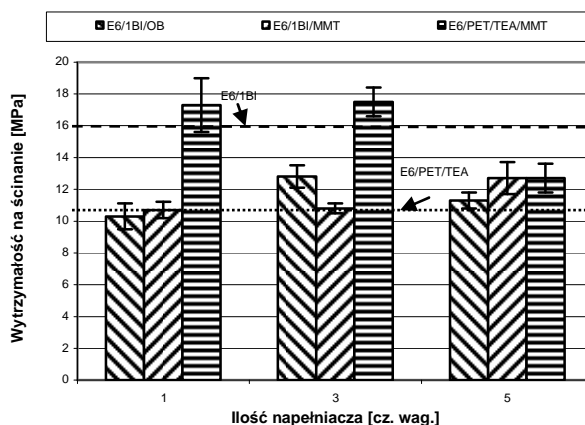
Najwyższą wytrzymałością na ścinanie charakteryzują się kleje epoksydowe sieciowane PET/TEA z nanonapełniaczem MMT-PS1 przy udziale 1 i 3 g na 100 g żywicy. Wartości wytrzymałości pozostałych materiałów epoksydowych mieszczą się w granicach od ok. 10 do 13 MPa.

Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych sieciowanych 1-butyloimidazolem w temperaturze 120°C jest mniejsza niż w temperaturze pokojowej. Na uwagę zasługują materiały epoksydowe zawierające nanonapełniacze (wartości wytrzymałości zbliżone do 9 MPa).



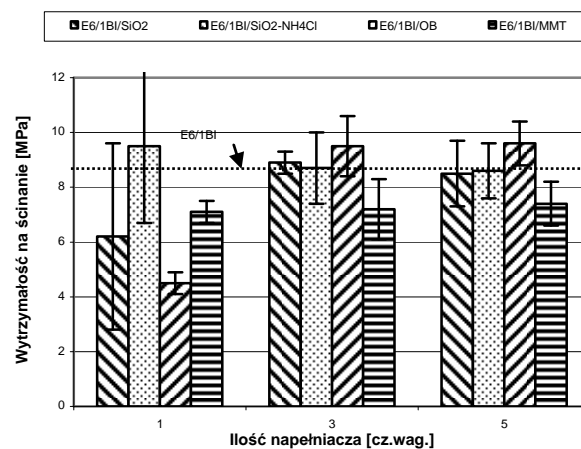
Rys. 3. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych z krzemionkami w temperaturze pokojowej

Fig. 3. Shear strength of epoxy adhesives with silicas at room temperature



Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych z nanonapełniaczami w temperaturze pokojowej

Fig. 4. Shear strength of epoxy adhesives with nanofillers at room temperature



Rys. 5. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych w temperaturze 120°C

Fig. 5. Shear strength of epoxy adhesives at temperature 120°C

TABELA 4. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych w temperaturze pokojowej oraz 120°C
 TABLE 4. Shear strength of epoxy adhesives by room temperature and 120°C

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na ścinanie w temp. pokojowej, MPa			Wytrzymałość na ścinanie w temp. 120°C, MPa		
	Udział napełniacza, cz. wag.					
	1	3	5	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	12,7 ±0,9	12,1 ±1,2	11,4 ±1,1	6,2 ±3,4	8,9 ±0,4	8,5 ±1,2
E6/PET/TEA/SiO ₂	14,7 ±3,4	16,4 ±1,2	15,1 ±2,3	-	-	-
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	10,3 ±0,8	10,6 ±2,8	11,3 ±0,5	9,5 ±0,7	8,7 ±0,8	8,6 ±0,5
E6/PET/TEA/SiO ₂ -NH ₄ Cl	11,5 ±1,2	10,8 ±1,9	8,5 ±3,0	-	-	-
E6/1BI/OB	10,3 ±0,8	12,8 ±0,7	11,3 ±0,5	4,5 ±2,8	9,5 ±1,3	9,6 ±1,0
E6/1BI/MMT	10,7 ±0,5	10,8 ±0,3	12,7 ±1,0	7,1 ±0,4	7,2 ±1,1	7,4 ±0,8
E6/PET/TEA/MMT	17,3 ±1,7	17,5 ±0,9	12,7 ±0,9	-	-	-

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wyników można wysunąć następujące wnioski: (i) badania reologiczne wykazały, iż dodatek nanonapełniacza w mniejszym stopniu podwyższa lepkość niż wprowadzenie krzemionek; (ii) kompozyty sieciowane produktem degradacji PET/TEA odznaczają się z reguły wyższymi wartościami wytrzymałościami na zginanie i mniejszymi wartościami modułów przy zginaniu; (iii) kompozyty sieciowane produktem degradacji charakteryzują się znacznie mniejszymi temperaturami zeszklenia i mniejszą wytrzymałością cieplną; (iv) badania wytrzymałości na ścinanie wykazały, że wytrzymałość kompozycji klejowych sieciowanych PET/TEA z reguły jest wyższa niż klejów utwardzonych 1-butyloimidazolem, (v) otrzymane kompozycje klejowe sieciowane 1BI odznaczają się znacznie większą wytrzymałością na ścinanie w wyższych temperaturach w porównaniu z klejami sieciowanymi PET/TEA; (vi) wprowadzenie nanonapełniacza MMT-PS1 powoduje zwiększenie wytrzymałości na ścinanie klejów epoksydowych.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana ze środków MNiSzW, projekt badawczy rozwojowy Nr R08 034 01.

LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
- [2] Aminoglikoliza odpadowego PET i zastosowanie produktów, praca zbiorowa pod redakcją T. Spychaja, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003.
- [3] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., *Neue Epoxid-harter aus PET-abfallen*, Adhesion 2000, 44, 35-39.
- [4] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., *Napełnione kompozycje epoksydowe utwardzane produktem degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu)*, Kompozyty (Composites) 2002, 2, 149-152.
- [5] Pilawka R., Spychaj T., *Kleje epoksydowe z nanocząstkami do łączenia metali*, Kompozyty (Composites) 2004, 4, 33-35.
- [6] Pilawka R., *Kompozyty epoksydowe z nanocząstkami sieciowanymi produktami degradacji PET*, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 29-32.