



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. E-mail: Ryszard.Pilawka@ps.pl

Otrzymano (Received) 07.03.2008

KOMPOZYTY EPOKSYDOWE Z NAPEŁNIACZAMI KRZEMIONKOWYMI

Badano kompozycje i kompozyty epoksydowe, których głównym składnikiem była żywica Epidian 6, produkt Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie, sieciowane utwardzaczem należącym do grupy imidazoli. Jako napelnia-cze stosowano krzemionki otrzymane w reakcji strącania z roztworów krzemianu sodu i soli amonu. Do kompozytów wprowadzono 1, 3, 5 cz. wag. napelnia-czy i 1 cz. wag. środka sieciującego w postaci 1-butyloimidazolu (IBI). Określono wymiary cząstek napelnia-cza/krzemionek; badano przebieg procesu sieciowania, lepkość kompozycji z napelnia-czami, określono właściwości wytrzymałości na zginanie i rozciąganie opisywanych materiałów epoksydowych w temperaturze pokojowej oraz oszacowano temperaturę zeszklenia kompozytów epoksydowych.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, kompozyty epoksydowe, napelnia-cze krzemionkowe, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie

EPOXY COMPOSITES WITH SILICAS

The epoxy compositions and composites hardened with 1-butyloimidazole (IBI) with silicas have been investigated. Epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works "Organika Sarzyna" in Nowa Sarzyna) and as fillers were applied silicas, products of precipitation reaction from solutions of sodium silicate and ammonium salts. The fillers were introduced to the compositions in amounts 1, 3 and 5 g per 100 g of the epoxy resin and the hardener was applied 1 g per 100 g of the resin. The time of dispersion of fillers was 20 minutes. Epoxy adhesives/composites were hardened in temperature 140°C for 4 hours. Modified silica's were obtained from solution of sodium silicate and ammonium salts in precipitation method. As the precipitating agents NH_4HCO_3 (marked as: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) or ammonium chloride ($\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$) were used. Modification of both types of silica's fillers was conducted by adding appropriate silane coupling agents to the reactive mixture. The proadhesion compounds, applied at the amounts of 1, 3 or 5 weight parts per 100 weight parts of SiO_2 , were used to modify the precipitation system. Moreover, the particles size of the obtained powders using laser diffraction method (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd.) was determined. The investigations of viscosity of epoxy composition and curing process were carried out with the use of rheometer ARES, Rheometric Scientific: the diameter of plates 25 mm, thickness between plates 1 mm. The glass temperature of composites (DMTA method) was measured with use of the apparatus Mark II, Polymer Laboratories, heat rate 3°C/min, frequency 1 Hz. The tensile and bending strengths were measured with standards PN-EN ISO 527-1 (speed rate 5 mm/min) and PN-EN ISO178 (speed rate 1 mm/min) with using of testing machine Instron 4026, Instron Corporation. The particle size remains in interval 12 do 30 μm for three kinds of silicas, whereas for silica with aminosilane in two ranges 3+6 and 35+70 μm . The addition of 1 and 3 weight part of filler per 100 resin does not influence viscosities of epoxy composition. Introducing of silicas with amino or mercaptan groups accelerated of crosslinking process slightly. The epoxy composites with fillers have been comparable tensile and bending strength with unfilled systems. The introduction of silicas with amino or mercaptan groups increased inconsiderably the shear strength of epoxy composites. The glass temperature of epoxy composites is in the range between 106 and 135°C.

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

WPROWADZENIE

W artykule przedstawiono wpływ dodatku modyfikowanych krzemionek odpowiednimi silanami (tab. 1), wytrącanych przy użyciu NH_4HCO_3 lub NH_4Cl , na lepkość kompozycji w temperaturze 23°C oraz właściwości wytrzymałości mechanicznej i termicznej uzyskanych kompozytów. Wprowadzenie napelnia-czy do tworzyw sztucznych wpływa korzystnie na niektóre właściwości utwardzonego kompozytu, przyczynia się

do znacznego obniżenia kosztów, a w pewnych przypadkach ułatwia przetwórstwo [1, 2].

Żywice epoksydowe obok wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu Younga oraz właściwości adhezyjnych odznaczają się jednak niezadowalającą odpornością na pęknięcie i udarność, dlatego też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów

termoplastycznych [3]. Wprowadzenie napełniaczy do żywicy epoksydowych wpływa korzystnie na niektóre właściwości utwardzonego kompozytu, przedłużając czas życia kompozycji i zmniejszając efekt egzotermiczny reakcji sieciowania. Warunkiem takiego działania jest jednak wybór właściwego rodzaju napełniacza, dobranie odpowiedniej jego granulacji i ilości w stosunku do żywicy. Zaletami wprowadzenia krzemionek do żywicy epoksydowej są: (i) przedłużenie czasu życia kompozycji i zmniejszenie efektu cieplnego reakcji, obniżenie szczytu temperaturowego i zmniejszenie skurczu 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 [3, 4].

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Modyfikowane krzemionki otrzymane zostały metodą strąceniową z wodnego roztworu krzemianu sodu i soli amonu. Wytrącano je przy użyciu roztworu wodorowęglanu amonu NH_4HCO_3 (krzemionki oznaczone jako SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) oraz chlorku amonu ($\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$). W przypadku dwóch napełniaczy w czasie syntezy wprowadzono odpowiednie silany w ilości 3 cz. wag. na 100 cz. wag. SiO_2 (tab. 1). Po procesie strącania i powierzchniowej modyfikacji krzemionki suszono w suszarce stacjonarnej w temperaturze 105°C przez 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. W tabeli 1 zestawiono oznaczenia, środki modyfikujące i strącające krzemionki.

TABELA 1. Charakterystyka otrzymanych krzemionek
TABLE 1. Characteristic of obtained silicas

Oznaczenie	Czynnik strącający	Środek modyfikujący	Średnia średnica ziaren μm
SiO_2	NH_4HCO_3	-	15÷25
$\text{SiO}_2\text{-SH}$	NH_4HCO_3	A-189 (3-merkaptopropylotrimetoksylsilan)	12÷25
$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	NH_4HCO_3	A-1120 N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan	3÷6, 35÷70
$\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$	NH_4Cl	-	12÷30

Badane kompozycje epoksydowe otrzymywano z żywicy Epidian 6 (o liczbie epoksydowej 0,52 mola/100 g i lepkości $10\div 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ w temp. 25°C) oraz środka sieciującego 1-butyloimidazolu (1BI), produktu firmy Aldrich w ilości 100 cz. wag. żywicy przypadających na 1 cz. wag.

Do kompozycji epoksydowej dodawano krzemionek dyspergowanych w ciągu 20 minut w żywicy epoksydowej w ilości 1, 3, 5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy. Kompozyty epoksydowe były utwardzane w temp. 140°C przez 4 godziny.

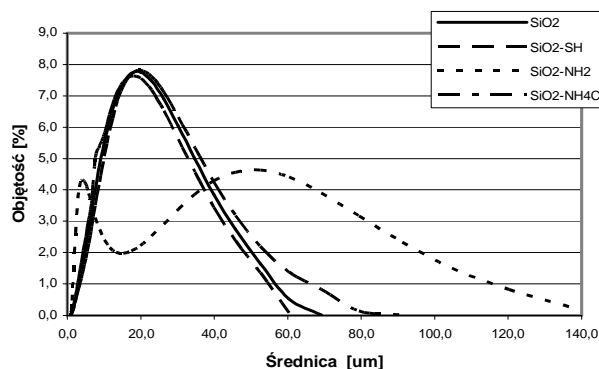
Badania lepkości układów epoksydowych oraz przebieg procesu sieciowania przeprowadzono przy użyciu reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 25 mm, grubość szczeliny 1 mm, gradient temperatury $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Badania wytrzymałości materiałów epoksydowych na rozciąganie i zginanie zostały wykonane zgodnie z normami PN-EN ISO 527-1 i PN-EN ISO 178 przy użyciu 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.

Temperatura zeszklenia kompozytów została wyznaczona z użyciem aparatu DMTA Mark II firmy Polymer Laboratories, szybkość ogrzewania $3^\circ\text{C}/\text{min}$, częstotliwość 1 Hz.

BADANIE WIELKOŚCI CZĄSTEK

Przed przystąpieniem do badań reologicznych i otrzymaniem kompozytów wykonano oznaczenie wielkości cząstek w zakresie od 0,1 do 2000 μm . Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek krzemionek
Fig. 1. The particle size distribution of silicas

W przypadku 3 krzemionek (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SH}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$) rozkład wielkości cząstek jest zbliżony, największą objętość zajmują ziarna o średnicy od 12 do 30 μm , odmienny przebieg obserwuje się dla krzemionki modyfikowanej silanem z grupami aminowymi ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), gdzie występują dwa maksima w zakresie 3÷6 oraz 35÷70 μm (tab. 1, rys. 1).

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Charakterystykę kompozycji epoksydowych z napełniaczami rozpoczęto od określenia wartości lepkości w temperaturze 23°C. W tabeli 2 zestawiono wyniki badań lepkości kompozycji z krzemionkami przy użyciu reometru ARES.

TABELA 2. Lepkość kompozycji epoksydowych z napełniaczami krzemionkowymi

TABLE 2. Viscosity of epoxy compositions with silica's

Symbol kompozycji	Lepkość, Pa · s		
	Udział napełniacza, cz. wag./100 cz. wag.		
	1	3	5
E6/1BI/SiO2	16,6 ±0,2	15,8 ±0,8	28,9 ±0,4
E6/1BI/SiO2-SH	15,5 ±0,3	20,2 ±0,5	34,6 ±0,2
E6/1BI/SiO2-NH2	17,2 ±0,6	20,1 ±0,5	38,8 ±1,6
E6/1BI/SiO2-NH4Cl	17,3 ±0,5	19,9 ±0,4	38,0 ±1,7

Wprowadzenie do żywicy epoksydowej (o lepkości 15,0 Pa·s) 1 i 3 cz. wag napełniacza nieznacznie podwyższa lepkość kompozycji, natomiast 5 cz. wag. zwiększa prawie dwukrotnie; najbardziej wyraźną zmianę obserwuje się dla materiałów epoksydowych z krzemionkami modyfikowanymi silanami (E6/1BI/SiO2-SH, E6/1BI/SiO2-SH).

Badanie procesu sieciowania pozwoliło określić temperaturę, przy której kompozycja osiąga lepkość 100 Pa · s. W tabeli 3 zestawiono wartości tych temperatur.

TABELA 3. Temperatura kompozycji epoksydowych z napełniaczami krzemionkowymi przy lepkości 100 Pa · s

TABLE 3. Temperature of epoxy compositions with silicas of viscosity 100 Pa · s

Symbol kompozycji	Temperatura, °C		
	Udział napełniacza, cz. wag.		
	1	3	5
E6/1BI/SiO2	122	130	119
E6/1BI/SiO2-SH	119	121	121
E6/1BI/SiO2-NH2	118	115	119
E6/1BI/SiO2-NH4Cl	122	130	125

Wartości temperatur mieszczą się w granicach od 115 do 130°C, przy czym obserwuje się, że w przypadku wprowadzenia napełniaczy modyfikowanych silanami z ugrupowaniami -SH oraz -NH₂ proces sieciowania przebiega szybciej (uzyskano niższe temperatury).

BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ I TERMICZNEJ KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH

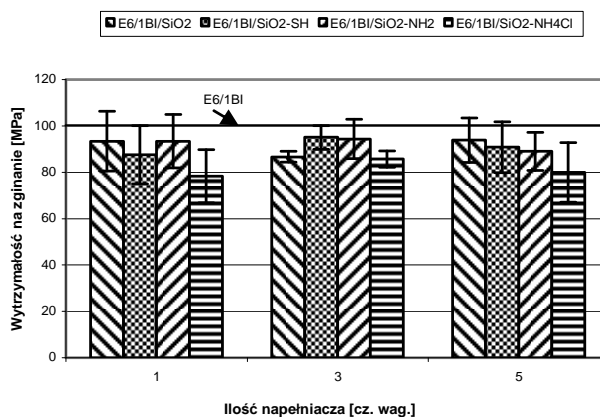
W tabeli 4 oraz na rysunku 2 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie kompozytów epoksydowych z krzemionkami.

Wytrzymałość na zginanie kompozytów z krzemionką mieści się w granicach od ok. 86 do 96 MPa i jest nieznacznie niższa od wytrzymałości dla materiału nienapełnionego (100,0 MPa). Najmniejszymi wartościami tego parametru odznaczają się kompozyty zawierające krzemionkę wytrącaną przy użyciu chlorku amonu.

TABELA 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych o różnej zawartości napełniacza

TABLE 4. Bending strength of epoxy composites with different content of filler

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na zginanie MPa			Moduł sprężystości przy zginaniu MPa		
	Udział napełniacza, cz. wag.					
	1	3	5	1	3	5
E6/1BI/SiO2	93,4 ±12,9	86,7 ±2,3	93,9 ±9,6	3127 ±86	3080 ±375	2996 ±88
E6/1BI/SiO2-SH	87,6 ±12,6	95,1 ±5,1	90,8 ±11,0	2660 ±136	3500 ±121	2811 ±175
E6/1BI/SiO2-NH2	93,4 ±11,5	94,4 ±8,5	89,0 ±8,2	3043 ±163	2755 ±197	2745 ±106
E6/1BI/SiO2-NH4Cl	78,3 ±11,5	85,7 ±3,5	80,0 ±12,8	2920 ±152	2841 ±756	2999 ±199



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

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

Wartości modułu sprężystości przy zginaniu zawierają się w przedziale od ok. 2750 (dla kompozytów zawierających 3 i 5 cz. wag. krzemionki modyfikowanej silanem z grupami aminowymi - E6/1BI/SiO2-NH2) do 3500 (kompozytu z modyfikowaną krzemionką z grupami merkaptanowymi - E6/1BI/SiO2-SH) i są porównywalne do wartości materiału bez napełniacza (ok. 2900 MPa).

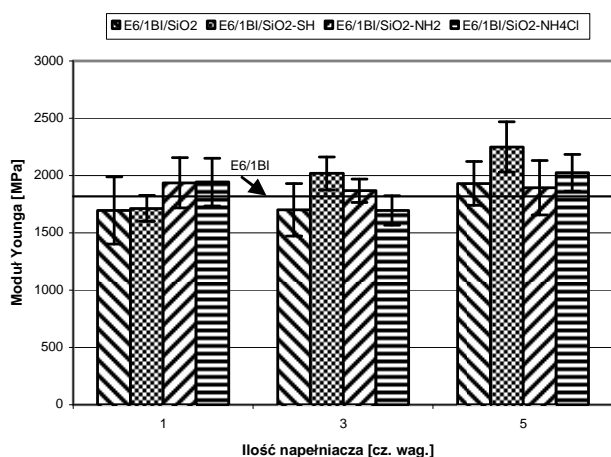
Następnie wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych. Wyniki uzyskane zestawiono w tabeli 5 oraz zobrazowano na rysunku 3. Wytrzymałość na rozciąganie napełnionych kompozytów jest z reguły wyższa niż materiału bez napełniacza

(wartość ok. 30 MPa), znacznie wyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie odznaczają się odlewy zawierające 5 cz. wag. silanizowanych krzemionek (E6/1BI/SiO₂-SH, E6/1BI/SiO₂-NH₂).

TABELA 5. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych o różnej zawartości napełniacza

TABLE 5. Tensile strength of epoxy composites with different content of filler

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na rozciąganie MPa			Moduł Younga MPa		
	Udział napełniacza, cz. wag.					
	1	3	5	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	36,9 ±9,6	26,6 ±5,5	26,9 ±5,4	1695 ±294	1700 ±230	1930 ±191
E6/1BI/SiO ₂ -SH	36,0 ±9,3	26,1 ±2,5	42,2 ±6,2	1713 ±113	2019 ±144	2249 ±219
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₂	32,5 ±9,0	25,8 ±6,2	35,8 ±7,3	1936 ±220	1867 ±101	1892 ±239
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	33,0 ±4,7	33,3 ±5,3	25,5 ±3,5	1942 ±209	1694 ±129	2023 ±161



Rys. 3. Wartości modułu Younga kompozytów epoksydowych o różnej zawartości napełniacza

Fig. 3. Young modulus of epoxy composites with different content of filler

Wartości modułu Younga mieszczą się w zakresie od ok. 1600 do 2250 MPa i są z reguły wyższe niż dla materiału bez napełniacza (ok. 1850 MPa). Najwyższymi wartościami tego parametru charakteryzują się kompozyty zawierające 5 cz. wag. napełniacza, szczególnie krzemionki modyfikowanej silanem zawierającym grupy merkaptanowe. Wartości tych temperatur kompozytów z krzemionkami zestawiono w tabeli 6. Wartości tych temperatur mieszczą się w granicach od 106 do 135°C, przy czym w przypadku wpro-

wadzenia 5 cz. wag. napełniaczy obserwuje się wyższe temperatury zeszklenia w porównaniu z materiałami epoksydowymi o mniejszej zawartości krzemionek.

TABELA 6. Temperatura zeszklenia kompozycji epoksydowych z napełniaczami krzemionkowymi

TABLE 6. Glass temperature of epoxy compositions with silicas

Symbol kompozycji	Temperatura, °C		
	Udział napełniacza, cz. wag.		
	1	3	5
E6/1BI/SiO ₂	106	127	131
E6/1BI/SiO ₂ -SH	126	117	118
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₂	113	126	135
E6/1BI/SiO ₂ -NH ₄ Cl	122	117	133

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wyników można sformułować następujące wnioski: (i) badania reologiczne kompozycji wykazały, iż wprowadzenie 1 lub 3 cz. wag. krzemionek nie powoduje znacznego zwiększenia lepkości układu, (ii) proces sieciowania kompozycji epoksydowych przebiega podobnie, jednak wprowadzenie krzemionek modyfikowanych silanami zawierającymi grupy -NH₂ i -SH w nieznaczny sposób przyspiesza sieciowanie; (iii) badania wytrzymałości mechanicznej wykazały, że wytrzymałość kompozytów z silanizowanymi krzemionkami jest nieznacznie wyższa niż materiałów bez napełniacza oraz zawierających niemodyfikowane krzemionki.

Podziękowania

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

LITERATURA

- [1] Jesionowski T., Bula K., Janiszewski J., Jurga J., The influence of filler modification on its aggregation and dispersion behaviour in silica/PBT composite, *Composite Interfaces* 2003, 10, 225-242.
- [2] Bula K., Jesionowski T., Krysztalkiewicz A., Janik J., The effect of filler surface modification and processing conditions on distribution behaviour of silica nanofillers in polyesters, *Colloid Polym. Sci.* 2007, 285, 1267-1273.
- [3] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
- [4] Pilawka R., Spychaj T., *Kleje epoksydowe z nanocząstkami do łączenia metali*, *Kompozyty (Composite)* 2004, 4, 9, 33-35.