

## Ryszard Pilawka<sup>1\*</sup>, Teofil Jesionowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

<sup>2</sup> 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) 30.01.2009

# KOMPOZYCJE EPOKSYDOWE Z KRZEMIONKĄ

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 napelniazcz zastosowano krzemionkę otrzymaną w reakcji strącania z roztworów krzemianu sodu i soli amonu. Do kompozytów wprowadzano 1; 2,5; 5 lub 7 g napelniazcza i 1 cz. wag. środka sieciującego w postaci 2-etyloimidazolu (2EI) lub 1-butyloimidazolu (1BI). Homogenizacja krzemionki została przeprowadzona przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego w ciągu 2 godzin w temp. 70°C. Określono wymiary cząstek napelniazcza (krzemionki stręcanej), lepkość kompozycji z napelniazczami, 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 540 nm. Wprowadzenie napelniazcza powoduje wzrost lepkości kompozycji (18,4 do 41,1 Pa-s), wartości modułu Younga i sprężystości, a ponadto wpływa na zwiększenie wytrzymałości w czasie statycznego rozciągania. Kompozyty sieciowane 1-butyloimidazolem odznaczają się lepszymi wytrzymałościami mechanicznymi niż materiały epoksydowe utwardzane 2-etyloimidazolem.

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

## EPOXY COMPOSITES/ADHESIVES WITH SILICA

The epoxy compositions and composites hardened with 2-ethylimidazole (2EI) or 1-butylimidazole (1BI) with silica have been investigated. Epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works "Organika Sarzyna" in Nowa Sarzyna) and as filler was applied silica, product of precipitation reaction from solutions of sodium silicate and ammonium salts. The filler was introduced to the compositions in amounts 1; 2.5; 5 and 7 g per 100 g of the epoxy resin and the hardener was applied 1 g per 100 g of the resin. The time of dispergation of fillers was 120 minutes at 70°C. Epoxy composites were hardened in temperature 140°C for 4 hour. 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 were carried out with the use of rheometr ARES, Rheometric Scientific: the diameter of plates 25 mm, thickness between plates 1 mm. 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 4206, Instron Corporation. The particle size remains in interval 350 to 540 nm for silica. The addition of filler increases viscosities of epoxy composition (from 18.4 to 41.1 Pa-s). The epoxy composites with filler have been higher tensile and bending strength than unfilled systems. The introduction of silica increased Young's Modulus and modulus of elasticity and additionally tensile and bending strength of epoxy composites. Composites hardened with 1-butylimidazole were characterized better mechanical properties than epoxy materials cured with 2-ethylimidazole.

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

## WPROWADZENIE

Żywice epoksydowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, modulem sprężystości oraz właściwościami adhezyjnymi, jednak odznaczają się niezadowalającą odpornością na pęknięcie i uderzenia, dlatego też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów termoplastycznych [1]. Wprowadzenie napelniazczy do żywic epoksydowych wpływa korzystnie

na niektóre właściwości utwardzonego kompozytu, przedłużając czas życia kompozycji poprzez zmniejszenie efektu egzotermicznego reakcji sieciowania. Warunkiem takiego działania jest jednak wybór właściwego rodzaju napelniazcza, 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 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 pełzające, a także zwiększenie odporności dielektrycznej [1-5].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu dodatku krzemionki uzyskanej wg metody opracowanej na Politechnice Poznańskiej na właściwości reologiczne kompozycji z jej udziałem oraz wytrzymałości mechaniczne utwardzonych kompozytów epoksydowych.

## METODYKA I WYNIKI BADAŃ

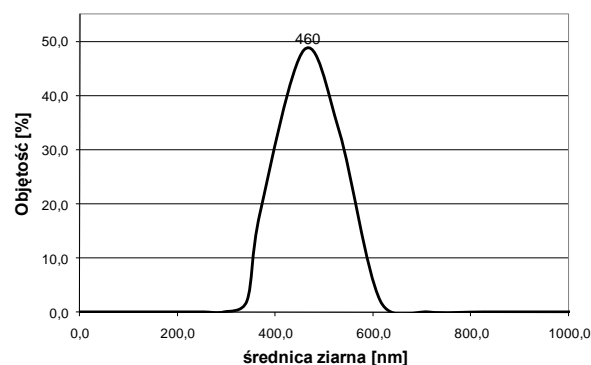
Krzemionka otrzymana została metodą strącaniową z wodnego roztworu krzemianu sodu i soli amonu. Po procesie strącania krzemionkę suszono w suszarce stacjonarnej w temperaturze 105°C w czasie 2 h, a następnie wyznaczano wielkość cząstek przy użyciu aparatu Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., zakres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

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); 2-etyloimidazolu (2EI) i 1-butyloimidazolu (1BI), produktów firmy Aldrich w ilości 100 cz. wag. żywicy przypadających na 1 cz. wag. środka sieciującego. Do kompozycji epoksydowej dodawano krzemionkę dyspergowanych w ciągu 120 minut w żywicy epoksydowej w ilości 1; 2,5; 5 oraz 7,5 g napełniacza na 100 cz. wag. żywicy. Kompozyty epoksydowe były utwardzane w temp. 140°C przez 4 godziny. Badania lepkości układów epoksydowych przeprowadzono z użyciem reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 25 mm, grubość szczeliny 1 mm.

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.

W przypadku otrzymanej krzemionki rozkład wielkości cząstek mieści się w przedziale średnicy ziarna od 350 do 540 nm (rys. 1). Średnia średnica ziaren jest około 5 razy mniejsza od używanych wcześniej i otrzy-

mywanych w laboratorium Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [4, 5].



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek krzemionki

Fig. 1. The distribution of particle size for silica

## BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Lepkość kompozycji epoksydowych w temperaturze 23°C wyznaczoną przy użyciu reometru ARES zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Lepkość kompozycji epoksydowych z różną zawartością napełniacza krzemionkowego  
TABLE 1. Viscosity of epoxy compositions with different content of silica

| Badana kompozycja               | Wyznaczona lepkość, Pa·s |
|---------------------------------|--------------------------|
| Epidian 6                       | 18,4±1,7                 |
| Epidian 6+1% SiO <sub>2</sub>   | 18,6±0,4                 |
| Epidian 6+2,5% SiO <sub>2</sub> | 32,5±0,7                 |
| Epidian 6+5% SiO <sub>2</sub>   | 35,9±1,7                 |
| Epidian 6+7,0% SiO <sub>2</sub> | 41,1±1,4                 |

Lepkość kompozycji epoksydowej wzrasta wraz ze zwiększeniem zawartości napełniacza, przy czym parametr ten jest prawie 2,5-krotnie większy w przypadku kompozycji z największą zawartością krzemionki (7,0 cz. wag. - 41,1 Pa·s od lepkości samej żywicy - 18,4 Pa·s). Wprowadzenie krzemionki z uwagi na zmianę lepkości kompozycji od 18,4 do 41,1 Pa·s nie wpływa znacząco na możliwość wykorzystania mieszaniny jako materiału zalewowego izolacyjnego w zastosowaniach elektrotechnicznych.

## 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.

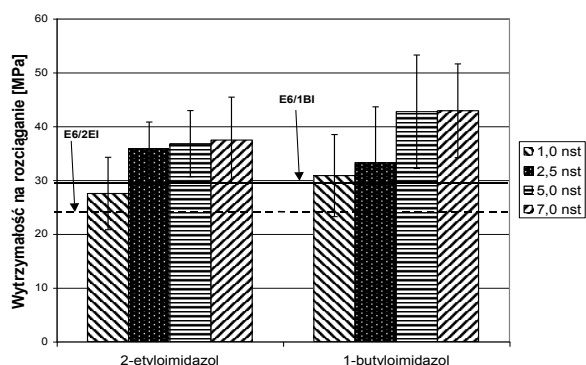
Wytrzymałość na rozciąganie (rys. 2, tab. 2) otrzymanych materiałów epoksydowych rośnie wraz ze zwiększe-

niem zawartości krzemionki. Znaczny wzrost wytrzymałości można zauważyć przy zawartości 2,5 cz. wag. napelnacza krzemionkowego dla materiałów utwardzanych 2-etyloimidazolem (2EI), natomiast w przypadku większych zawartości krzemionki (5,0 lub 7,0 phr) następuje dalsza poprawa wytrzymałości proporcjonalna do udziału wagowego krzemionki. Wytrzymałości na rozciąganie materiałów epoksydowych sieciowanych 1-butyloimidazolem (1BI) są większe od utwardzanych 2-etyloimidazolem. Wyraźne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie obserwuje się dla zawartości krzemionki od 5 cz. wag. przypadających na 100 g żywicy epoksydowej.

TABELA 2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych z różną zawartością napelnacza krzemionkowego

TABLE 2. Tensile strength of epoxy composites with different content of silica

| Typ utwardzacza  | Wytrzymałość na rozciąganie MPa |                |                 |                 |                |
|------------------|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
|                  | Udział napelnacza, g/100 g      |                |                 |                 |                |
|                  | bez napelnacza                  | 1,0            | 2,5             | 5,0             | 7,0            |
| 2-etyloimidazol  | 25,25<br>±2,96                  | 27,52<br>±6,72 | 35,79<br>±5,01  | 36,78<br>±6,14  | 37,44<br>±7,99 |
| 1-butyloimidazol | 29,63<br>±6,68                  | 30,85<br>±7,62 | 33,24<br>±10,38 | 42,72<br>±10,54 | 42,90<br>±8,71 |



Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych z różną zawartością napelnacza krzemionkowego

Fig. 2. Tensile strength of epoxy composites with silica with different content of silica

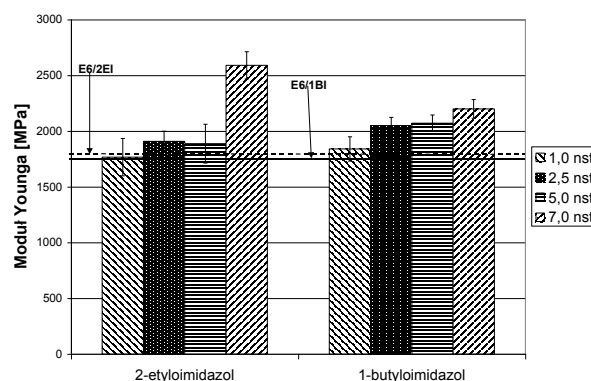
Moduł Younga (rys. 3, tab. 3) materiałów epoksydowych rośnie wraz ze zwiększającą się ilością nanonapelnacza w postaci krzemionki. W przypadku kompozytów sieciowanych 2-etyloimidazolem znaczny wzrost wartości modułu można zaobserwować dla zawartości 7 cz. wag. krzemionki (ok. 2600 MPa), natomiast wartości modułów uzyskane dla zawartości 1, 2,5 lub 5 cz. wag. zawierają się w zakresie od 1766 do 1908 MPa.

W przypadku użycia 1-butyloimidazolu jako utwardzacza można zauważyć, że moduł sprężystości rośnie w sposób proporcjonalny do zawartości krzemionki w kompozycie. Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale od 1840 do 2200 MPa.

TABELA 3. Moduł Younga kompozytów epoksydowych z różną zawartością napelnacza krzemionkowego

TABLE 3. Young's modulus of epoxy composites with different content of silica

| Typ utwardzacza  | Moduł Younga MPa           |              |             |              |              |
|------------------|----------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
|                  | Udział napelnacza, g/100 g |              |             |              |              |
|                  | bez napelnacza             | 1,0          | 2,5         | 5,0          | 7,0          |
| 2-etyloimidazol  | 1873<br>±174               | 1766<br>±168 | 1908<br>±91 | 1887<br>±174 | 2590<br>±122 |
| 1-butyloimidazol | 1821<br>±120               | 1840<br>±109 | 2049<br>±74 | 2071±73      | 2199<br>±84  |



Rys. 3. Moduł Younga kompozytów epoksydowych z różną zawartością napelnacza krzemionkowego

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

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

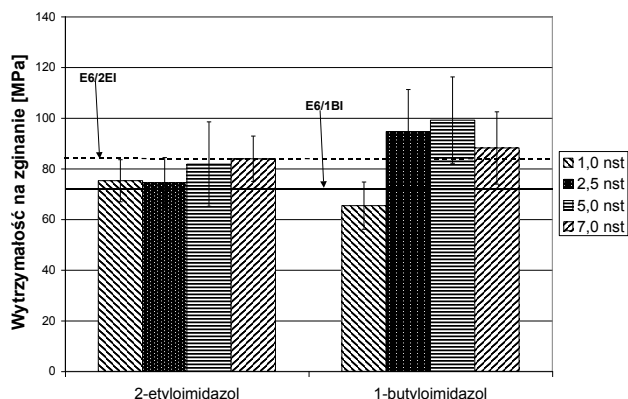
TABELA 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych z różną zawartością napelnacza krzemionkowego

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

| Typ utwardzacza  | Wytrzymałość na zginanie MPa |                |                 |                 |                 |
|------------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                  | Udział napelnacza, g/100 g   |                |                 |                 |                 |
|                  | bez napelnacza               | 1,0            | 2,5             | 5,0             | 7,0             |
| 2-etyloimidazol  | 83,86<br>±13,68              | 75,22<br>±8,30 | 74,40<br>±9,97  | 81,79<br>±16,64 | 83,88<br>±8,94  |
| 1-butyloimidazol | 72,80±<br>11,89              | 65,39<br>±9,33 | 94,61<br>±16,58 | 99,12±<br>17,04 | 88,14<br>±14,27 |

Kompozyty utwardzone 2-etyloimidazolem (rys. 4, tab. 4) charakteryzują się z reguły mniejszymi wytrzymałościami na zginanie (od 74,40 do ok. 84 MPa) niż materiał epoksydowy nienapelniony (ok. 84 MPa). W przypadku kompozytów sieciowanych 1-butyloimidazolem uzyskano z reguły wyższe wytrzymałości na zginanie niż w przypadku utwardzanych 2-etyloimidazolem. Najniższą wy-

trzymałość uzyskano dla próbki zawierającej 2,5 cz. wag. krzemionki (ok. 65 MPa), natomiast najwyższą dla zawartości 5 cz. wag. napełniacza (ok. 100 MPa).



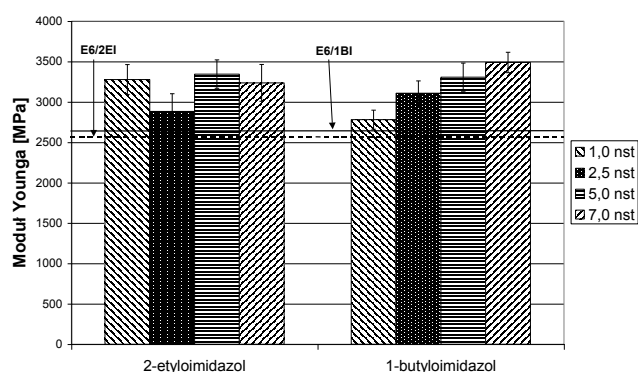
Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów epoksydowych z różną zawartością napełniacza krzemionkowego

Fig. 4. Bending strength of epoxy composites with different content of silica

TABELA 5. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów epoksydowych z różną zawartością napełniacza krzemionkowego

TABLE 5. Modulus of elasticity of epoxy composites with different content of silica

| Typ utwardzacza  | Moduł sprężystości MPa      |              |              |              |              |
|------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                  | Udział napełniacza, g/100 g |              |              |              |              |
|                  | 0                           | 1            | 2,5          | 5            | 7,5          |
| 2-etyloimidazol  | 2592<br>±220                | 3277<br>±185 | 2882<br>±219 | 3344<br>±176 | 3236<br>±228 |
| 1-butyloimidazol | 2674<br>±138                | 2780<br>±118 | 3108<br>±152 | 3306<br>±174 | 3488<br>±126 |



Rys. 5. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów epoksydowych z różną zawartością napełniacza krzemionkowego

Fig. 5. Modulus of elasticity of epoxy composites with different content of silica

Porównując wartości modułów sprężystości przy zginaniu, można zauważyć ich proporcjonalny wzrost wraz ze zwiększającym się udziałem zawartości krzemionki (wyjątek stanowi zachowanie się kompozytów sieciowanych 2-etyloimidazolem), uzyskane wartości są większe

niż dla odpowiednich materiałów nienapełnionych. Wartości modułów kompozytów sieciowanych 2-etyloimidazolem zawierają się w przedziale od ok. 2600 do 3350 MPa, najwyższą wartość modułu osiągnął materiał zawierający 5 cz. wag. napełniacza (3344 MPa). W przypadku kompozytów sieciowanych 1-butyloimidazolem następuje proporcjonalny wzrost wartości tego parametru wraz ze zwiększaniem zawartości krzemionki.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że lepkość kompozycji epoksydowej wzrasta proporcjonalnie do zwiększającej się ilości napełniacza, osiągając wartość 41,1 Pa·s dla 7 cz. wag. - maksymalnej zawartości krzemionki, jaka została wprowadzona, co daje ponad 2-krotnie większy współczynnik lepkości w porównaniu z czystą żywicą epoksydową typu Epidian 6 - 18,4 Pa·s. Badania wytrzymałościowe pozwalają stwierdzić, że wraz ze zwiększającą się zawartością krzemionki wzrasta wartość modułu sprężystości oraz odpowiednie wytrzymałości, przy czym najwyższy moduł sprężystości przy statycznym rozciąganiu uzyskano dla 7 cz. wag. zawartości krzemionki przy użyciu 2-etyloimidazolu jako utwardzacza, natomiast wyższą wytrzymałość na rozciąganie wykazują materiały epoksydowe utwardzane za pomocą 1-butyloimidazolu (średnio o kilka procent). Badania wytrzymałości na zginanie pozwalają stwierdzić, że moduł sprężystości przy zginaniu rośnie się wraz ze zwiększającą się zawartością napełniacza. Kompozyty utwardzanie 1-butyloimidazolem charakteryzują się wyższymi wartościami modułu Younga niż sieciowane 2-etyloimidazolem.

Podsumowując, można stwierdzić, że dodatek napełniacza zwiększa lepkość, poprawia właściwości wytrzymałości materiałów epoksydowych. Materiały sieciowane 1-butyloimidazolem odznaczają się z reguły wyższymi wartościami modułów oraz wytrzymałościami.

## Podziękowania

Praca częściowo finansowana ze środków MNiSzW w ramach projektu badawczego rozwojowego Nr R08 034 01.

Autorzy dziękują Pani Marcie Sabarze za przygotowanie próbek i pomoc w czasie realizacji badań prezentowanych w artykule.

## LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski 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 etyleny), 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.