

Ryszard Pilawka<sup>1</sup>

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

## KOMPOZYTY EPOKSYDOWE Z NANOCZĄSTKAMI SIECIOWANE PRODUKTAMI DEGRADACJI PET

Prezentowane wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów epoksydowych są kontynuacją wcześniej prowadzonych prac związanych z opracowaniem klejów epoksydowych służących do łączenia metali, głównie aluminium. Badano kompozycje i kompozyty epoksydowe z udziałem żywicy Epidian 6 (produkt Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie), utwardzane produktem aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanoloaminą (PET/TEA). Jako napelnia-cze stosowano modyfikowaną (silanizowaną) krzemionkę Silbond 800 EST, produkt firmy Quarzwerke (Frechen, Niemcy), oraz nanonapelnia-cz: Organobentonit (produkt Zakładów Górniczo-Metalowych „Zębiec” S.A., Starachowice). Do kompozytów wprowadzano 5 lub 65 części wagowych napelnia-cza klasycznego oraz 5 i 10 części wagowych nanonapelnia-cza na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Utwardzacz PET/TEA stosowano w dwóch udziałach wagowych 28,8 g (E6/PET/TEA 4) oraz 14,4 g (E6/PET/TEA 8) na 100 g żywicy. Badano przebieg procesu sieciowania oraz określano właściwości mechaniczne odlewów epoksydowych w temperaturze pokojowej.

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe reometryczne układów epoksydowych bez napelnia-czy oraz z ich udziałem. Dodatek 5% wag. napelnia-czy nie wpływa znacząco na proces sieciowania, natomiast obecność 65% wag. krzemionki Silbond 800 EST znacznie podwyższa lepkość kompozycji. Wprowadzenie do układu epoksydowego Organobentonitu wydłuża czas życia kompozycji w porównaniu do kompozycji nienapelnionych. Na rysunku 2 zestawiono udarność opisywanych materiałów epoksydowych, przy czym wartości tego parametru są niższe dla kompozytów napelnionych. W tabelach 1 i 2 przedstawiono cechy wytrzymałości na rozciąganie i zginanie kompozytów sieciowanych produktem degradacji PET/TEA bez napelnia-czy oraz z napelnia-czami. Wprowadzenie nanonapelnia-cza Organobentonitu nie wpływa znacząco na poprawę właściwości mechanicznych z uwagi na niezadawalające zdyspergowanie nanonapelnia-cza w osnowie epoksydowej.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, krzemionka, Organobentonit, produkt solwolizy PET, utwardzacz żywic epoksydowych

## EPOXY COMPOSITES WITH NANOFILLERS HARDENED BY PET DEGRADATION PRODUCTS

The epoxy compositions and composites hardened with the product of chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) with triethanolamine have been investigated. Epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works Organika - Sarzyna in Nowa Sarzyna) and as fillers were applied modified silica (product of Quarzwerke Frechen, Germany) and nanofiller: Organobentonite (product of ZG-M „Zębiec” S.A., Starachowice). The fillers were introduced to the compositions in amounts 5 or 65 g (silica) and 5 or 10 g (nanofiller) per 100 g of the epoxy resin. The hardener was applied in two weight ratios: 28.8 g (E6/PET/TEA 4) and 14.4 g (E6/PET/TEA 8) per 100 g of the resin. Crosslinking process and mechanical properties of the composites have been investigated at room temperature.

Figures 1a and 1b present rheometric curves measured during crosslinking process of the epoxy compositions without and with different content the fillers. Addition of 5 wt.% of the fillers does not influence crosslinking process significantly, but 65 wt.% of Silbond 800 EST increases viscosity substantially. However, introduction of the nanofiller (Organobentonite) causes extension of the gelation time in comparison with the same parameter for other investigated systems. Figure 2 shows the impact strength of the unfilled and filled epoxy composites. The filled epoxy composites exhibit considerably lower impact strength than unfilled systems. Tables 1 and 2 present tensile and bending strengths of epoxy composites E6/PET/TEA without and with different contents of the fillers. Introduction of the Organobentonite (in applied experimental conditions of mixing) to the epoxy composition does not improve mechanical properties because of an insufficient dispersion of the nanofiller particles.

Key words: epoxy resin, silica, bentonite, PET based hardener

## WPROWADZENIE

W artykule przedstawiono jedną z możliwości utylizacji produktu recyklingu chemicznego poli(tereftalanu etylenu). Prezentowana praca jest kontynuacją badań prowadzonych w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej od kilku lat. Dotychczasowe badania koncentrowały się na określaniu podstawowych parametrów

procesu aminoglikolizy PET za pomocą szeregu III-rzędowych alkanoloamin oraz wykorzystaniu powstałych produktów (aminoglikolizatów) jako czynników sieciujących żywice epoksydowe [1]. Obok cech wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu oraz właści-

<sup>1</sup> dr inż.

wości adhezyjnych od takich materiałów wymaga się też zadowalającej odporności na pękanie i udarność. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół są dość kruche i odznaczają się małą odpornością na pękanie. Stąd też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów termoplastycznych [2]. Kompozycje epoksydowe utwardzane produktem degradacji PET trietanolaminą odznaczają się korzystnymi właściwościami technologicznymi [1, 3, 4], a aminoestrowy utwardzacz pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego materiału epoksydowego [1, 4]. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nienapełnionych oraz napełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA [5, 6] oraz dużą wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych [7, 8].

## METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Badane kompozycje epoksydowe otrzymywano z żywicy Epidian 6 (o liczbie epoksydowej 0,52 mola/100 g i lepkości  $10 \pm 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$ ). Utwardzacz został otrzymany na drodze aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (TEA) (przy stosunku molowym reagentów 1:2 i cechował się lepkością  $36 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  w temperaturze  $40^\circ\text{C}$ ) [1].

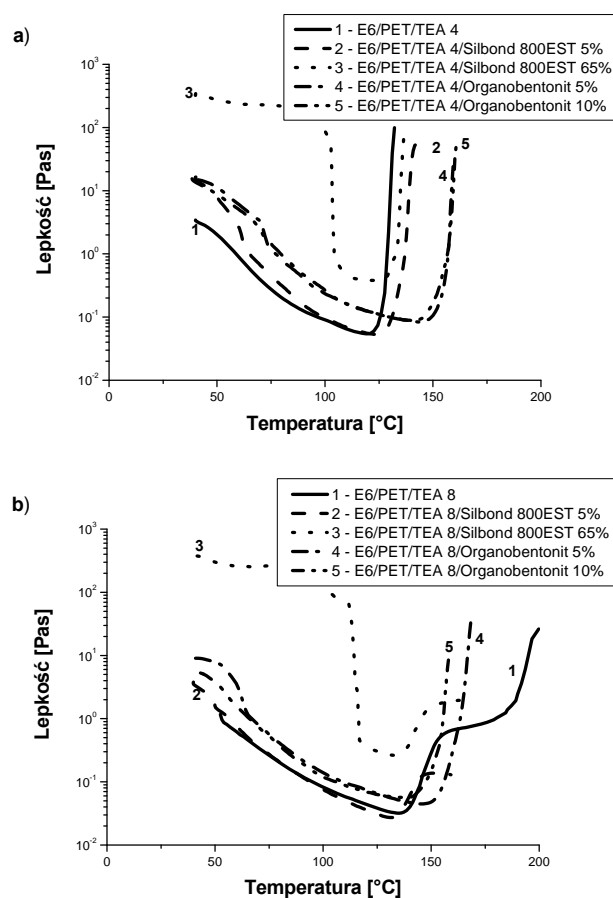
Do kompozycji epoksydowej dodawano napełniacza, tj. silanizowaną krzemionkę Silbond 800 EST (o wielkości ziarna głównej frakcji  $3 \mu\text{m}$ ) oraz Organobentonit o zawartości około 70% wag. montmorylonitu. Nanopelniacz był dyspergowany w kompozycji epoksydowej przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy (działanie fal ultradźwiękowych o częstotliwości cyklu 0,5 Hz i amplitudzie drgań  $80 \mu\text{m}$ , w temperaturze pokojowej, do uzyskania transparentnej mieszaniny żywicy i utwardzacza z Organobentonitem). Kompozycję epoksydową przed procesem dyspergowania dzielono na kilka części, po 20 g każdą w celu dokładniejszego rozprowadzenia nanonapełniacza, a następnie po połączeniu odpowietrzano.

Badania lepkości układów epoksydowych oraz przebieg procesu sieciowania przeprowadzono przy użyciu reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 50 mm, grubość szczeliny 1 mm, gradient temperatury  $5^\circ/\text{min}$ .

Badania wytrzymałości na rozciąganie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1; na zginanie zgodnie z PN-EN ISO 178; zaś udarność wg normy PN-81/C-89029 przy użyciu młota udarowego Charpy'ego. Badania wytrzymałości wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206, firmy Instron Corporation (z prędkością 5 mm/min w przypadku badań wytrzymałości na rozciąganie oraz 2 mm/min - pomiary wytrzymałości na zginanie).

## BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Charakteryzację kompozycji/kompozytów epoksydowych rozpoczęto od badania procesu sieciowania układów przy użyciu reometru ARES.



Rys. 1. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji E6/PET/TEA 4 (a) i E6/PET/TEA 8 (b) nienapełnionej oraz z różnymi zawartościami napełniaczy

Fig. 1. The rheometric curves of the crosslinking process for compositions of E6/PET/TEA 4 (a) and E6/PET/TEA 8 (b) without or with various contents of the fillers

Na rysunku 1 pokazano krzywe reologiczne dla kompozycji utwardzanych produktem PET/TEA bez napełniacza oraz napełnionych silanizowaną krzemionką i napełniaczem Organobentonit. Porównując przebieg krzywych reologicznych, można stwierdzić, że dodanie 5% wag. napełniacza nie wpływa znacząco na wartość uzyskanych minimalnych lepkości; dopiero wprowadzenie 65% wag. silanizowanej krzemionki znacznie zwiększa lepkość układu. Wprowadzenie napełniacza bentonitowego powoduje jednak wydłużenie czasu życia kompozycji (tj. wpływa na podwyższenie temperatury początku procesu sieciowania); szczególnie daje się to zauważyć w przypadku kompozycji z większym udziałem utwardzacza E6/PET/TEA 4 (rys. 1a).

## BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

W tabeli 1 zestawiono wytrzymałość na rozciąganie oraz wartości modułu Younga, zaś w tabeli 2 - wytrzymałość na zginanie oraz wartości modułu sprężystości przy zginaniu, na rysunku 2 podano wartości udarności opisywanych kompozycji.

TABELA 1. Wytrzymałość na rozciąganie oraz wartości modułu Younga kompozytów E6/PET/TEA nienapełnionych oraz z różnymi zawartościami napełniaczy

TABLE 1. Tensile strength and Young modulus of E6/PET/TEA composites without or with various contents of the fillers

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł Younga MPa
E6/PET/TEA 4	53,0 +/-9,2	1100 +/-70
E6/PET/TEA 4/Silbond 800EST 5%	44,4 +/-9,6	2010 +/-150
E6/PET/TEA 4/Silbond 800EST 65%	32,6 +/-5,0	2960 +/-140
E6/PET/TEA 4/Organobentonit 5%	32,1 +/-7,2	2100 +/-80
E6/PET/TEA 4/Organobentonit 10%	39,0 +/-6,3	2090 +/-90
E6/PET/TEA 8	32,0 +/-9,4	2370 +/-110
E6/PET/TEA 8/Silbond 800EST 5%	64,7 +/-14,7	2160 +/-30
E6/PET/TEA 8/Silbond 800EST 65%	37,1 +/-13,4	3120 +/-160
E6/PET/TEA 8/Organobentonit 5%	27,3 +/-9,0	2200 +/-120
E6/PET/TEA 8/Organobentonit 10%	20,7 +/-4,9	2210 +/-110

TABELA 2. Wytrzymałość na zginanie oraz wartości modułu sprężystości przy zginaniu kompozytów E6/PET/TEA nienapełnionych oraz z różnymi zawartościami napełniaczy

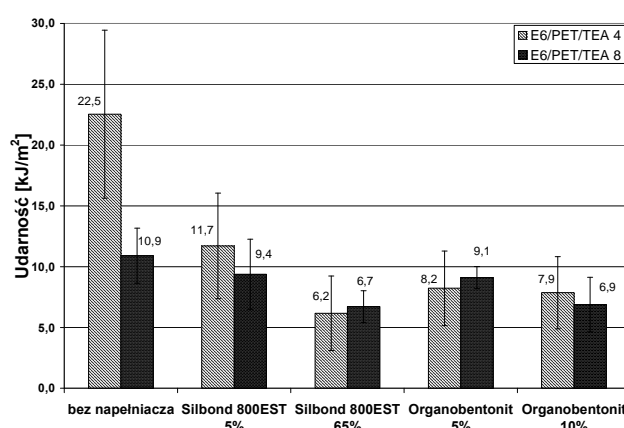
TABLE 2. Bending strength and modulus of elasticity at bending of E6/PET/TEA composites without or with various contents of fillers

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na zginanie MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa
E6/PET/TEA 4	118,5 +/-4,2	2840 +/-280
E6/PET/TEA 4/Silbond 800EST 5%	111,3 +/-4,7	3090 +/-130
E6/PET/TEA 4/Silbond 800EST 65%	114,2 +/-2,9	4700 +/-360
E6/PET/TEA 4/Organobentonit 5%	85,8 +/-6,4	2990 +/-100
E6/PET/TEA 4/Organobentonit 10%	84,4 +/-3,2	3120 +/-60
E6/PET/TEA 8	118,7 +/-8,6	3310 +/-220
E6/PET/TEA 8/Silbond 800EST 5%	105,1 +/-7,9	3040 +/-470
E6/PET/TEA 8/Silbond 800EST 65%	99,2 +/-4,7	5120 +/-360
E6/PET/TEA 8/Organobentonit 5%	90,3 +/-8,2	3290 +/-180
E6/PET/TEA 8/Organobentonit 10%	73,9 +/-7,5	3270 +/-240

Wprowadzenie Organobentonitu nie spowodowało oczekiwanej poprawy wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych kompozytów (szczególnie w przypadku

układów z grupy E6/PET/TEA 8). Materiały epoksydowe zawierające silanizowaną krzemionkę (5% wag.) odznaczają się wyższymi wartościami tego parametru w porównaniu z kompozytami napełnionymi Organobentonitem. W przypadku większej zawartości napełniacza Silbond można zauważyć bardzo istotny wzrost modułu sprężystości.

Obecność napełniaczy w kompozytach typu E6/PET/TEA nie wpływa na poprawę wytrzymałości na zginanie materiałów epoksydowych. Również tu lepsze wyniki obserwuje się dla materiałów zawierających krzemionkę modyfikowaną. Podobnie jak w przypadku modułu Younga, zwiększenie zawartości napełniacza powoduje wyraźny wzrost wartości modułu sprężystości przy zginaniu.



Rys. 2. Udarność kompozytów E6/PET/TEA nienapełnionych oraz z różnymi zawartościami napełniaczy

Fig. 2. The impact strength E6/PET/TEA composites without or with different contents of the fillers

Podobnie jak w przypadku badań wytrzymałości na rozciąganie i zginanie dodanie napełniaczy powoduje pogorszenie właściwości, tj. obniżenie udarności. Największymi wartościami tego parametru charakteryzują się materiały epoksydowe nienapełnione, a szczególnie układ E6/PET/TEA 4 zawierający większy udział produktu degradacji PET.

## WNIOSKI

Wprowadzenie substancji modyfikujących osnowę polimerową (silanizowanej krzemionki oraz nanonapełniacza montmorylonitowego) nie poprawiło wytrzymałości mechanicznej badanych materiałów epoksydowych. W przypadku „wzmocnienia” matrycy nanonapełniaczem należałoby oczekiwać wyraźnej poprawy udarności oraz wytrzymałości na zginanie i rozciąganie. Uzyskane wyniki można wytłumaczyć niedostatecznym stopniem rozproszenia nanonapełniacza w żywicy epoksydowej w zastosowanych warunkach: rodzaju modyfi-

kowanego bentonitu, a także sposobu jego dyspergowania.

### Podziękowania

*Autor składa podziękowanie panu Krzysztofowi Krukowi za wykonanie odlewów i przygotowanie próbek do badań.*

### LITERATURA

- [1] Aminoglikoliza odpadowego PET i zastosowanie produktów, praca zbiorowa pod red. T. Spychaja, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003.
- [2] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT, Warszawa 2002.
- [3] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., Adhesion 2000, 44, (4), 2000.
- [4] Fabrycy E., Spychaj T., Pilawka R., Polym. Recycl. 2001, 6, 49.
- [5] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Proc. 1 st Central European Conference Recycling of Polymer Materials. Science - Industry, Szczecin, 7-8.11.2001.
- [6] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 4, 149.
- [7] Pilawka R., Fabrycy E., Spychaj T., Kompozyty (Composites) 2003, 3, 7, 221.
- [8] Pilawka R., Spychaj T., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 3, 33.

Recenzent  
Tomasz Sterzyński