

Ewa Fabrycy¹, Tadeusz Spychaj², Ryszard Pilawka³

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

Janusz Michalski

Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki, ul. Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin

NAPEŁNIONE KOMPOZYCJE EPOKSYDOWE UTWARDZANE PRODUKTEM DEGRADACJI CHEMICZNEJ POLI(TEREFTALANU ETYLENU)

Badano kompozycje i kompozyty epoksydowe utwardzane produktem aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) (PET/TEA). Jako żywic użyto Aralditu F oraz Epidianu 6, jako napelniaczy: wodzianu glinu, krzemionki, mieszaniny talku i kaolinu w stosunku wagowym 1:1 oraz ziemii krzemionkowej. Do kompozytów wprowadzano 50 lub 65 części napelniacza na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Utwardzacz PET/TEA stosowano w dwóch udziałach wagowych 19,2 lub 16,5 g na 100 g żywicy, co odpowiada założeniu, że 1 atom azotu w utwardzaczach przypada na 6 lub 7 grup epoksydowych żywicy. Badano przebieg procesu sieciowania oraz właściwości mechaniczne i elektryczne utwardzonych kompozytów. W celu wybrania kompozytów o najlepszych właściwościach elektrycznych prowadzono badania zmiany właściwości w warunkach wilgotnego gorąca stałego: temperatury 40°C i wilgotności względnej 95%. W badaniach długotrwałych najmniejsze zmiany właściwości wykazały kompozyty z krzemionką oraz mieszaniną talku i kaolinu.

FILLED EPOXY COMPOSITIONS HARDENED WITH THE PET CHEMICAL DEGRADATION PRODUCT

Epoxy compositions and resulting composites based on Araldit F and Epidian 6 resins (Table 1) and inorganic fillers (silica, aluminum hydroxide and mixture of talc and kaolin (1:1 wt./wt.)) hardened with poly(ethylene terephthalate)/triethanolamine (PET/TEA) chemical degradation product have been prepared and characterized. Mineral fillers have been applied in amounts of 50 or 65 g per 100 g of epoxy resin. Two ratios of the PET/TEA hardener have been applied 16.5 or 19.2 g per 100 g of epoxy resin (equivalent to 7 or 6 epoxy groups of the resin per 1 nitrogen atom of the hardener, respectively). It has been found that life times of the filled epoxy compositions based on Epidian 6 resin (at 80°C) are similar to these of unfilled system with exception of that containing talc + kaolin mixture. In the last case life time is substantially prolonged (from 45 to 80 min). Mechanical properties (tensile, flexural and impact strengths) of the filled epoxy composites are decreased as compared with unfilled (Tables 2-4) whereas glass temperatures are almost unchanged (Tables 2 and 3). The composites show good electrical properties (dielectric constant, dielectric loss coefficient $\tan \delta$, volume resistivity, electric arc resistance and break down resistance) (Table 5) which are partially deteriorated after long time tests at elevated temperature (40°C) and humidity (95%) (Table 6). The lowest changes of electrical properties have been found for epoxy composites filled with silica and talc + kaolin mixture. The composites are considered as insulating materials for on-air insulators of low and medium voltage.

WPROWADZENIE

Zakres stosowania żywic epoksydowych jako spoiw strukturalnych i matryc polimerowych do zaawansowanych materiałów kompozytowych stale się rozszerza. Obok cech wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu oraz właściwości adhezyjnych od takich materiałów wymaga się też zadowalającej odporności na pękanie i udarność. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół nie wykazują akceptowalnych wartości dwóch ostatnich parametrów. Stąd też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczków lub modyfikatorów termoplastycznych.

Z wcześniejszych prac zespołu nad kompozycjami epoksydowymi utwardzanymi produktami degradacji PET trietanoloaminą wynikają ich korzystne właściwo-

ści technologiczne [1-3] oraz że aminoestrowy utwardzacz PET/TEA pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego matrycę epoksydową [3]. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nienapełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA [4].

Kompozycje żywic epoksydowych z PET/TEA cechuje dostatecznie długi czas życia w podwyższonych temperaturach, umożliwiającą przeprowadzenie wszystkich kolejnych operacji przygotowania do odlewania, unikalny zestaw właściwości mechanicznych: duży moduł sprężystości i duża udarność oraz bardzo dobre właściwości elektryczne, zarówno doraźne, jak i długotrwałe.

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż., ³ mgr inż.

Biorąc powyższe pod uwagę, interesujące z praktycznego punktu widzenia wydają się właściwości mechaniczne i elektryczne kompozytów epoksydowych napełnionych klasycznymi napełniaczami nieorganicznymi z udziałem produktu PET/TEA jako utwardzacza.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Badane kompozycje i kompozyty epoksydowe otrzymano z żywicy Araldit F (z bisfenolu F) produkcji firmy Ciba lub Epidian 6 (z bisfenolu A) produkcji Z.Ch. Organika Sarzyna. Charakterystykę tych żywic podano w tabeli 1.

TABELA 1. Charakterystyka stosowanych żywic epoksydowych

TABLE 1. Epoxy resin characteristics

Parametr	Żywica Araldit F	Epidian 6
Lepkość w 25°C, mPas	10 720,00	12 500,00
Liczba epoksydowa	0,53	0,53
Równoważnik epoksydowy	188,70	188,70

Utwardzacz PET/TEA - produkt reakcji aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) i trietanolaminy jest lepka cieczą o lepkości około 35 Pas w temperaturze 40°C. Utwardzacz, jak wykazały badania NMR ¹³C i ¹H, jest mieszaniną aminoestrów z przewagą związku będącego symetrycznym estrem kwasu tereftalowego i trietanolaminy [2]. Produkt ten jest aminą trzeciorzędową i powoduje polimeryzację żywic epoksydowych wg mechanizmu jonowego. Stosowaną ilość utwardzacza obliczono, zakładając, że na 1 atom N w cząsteczce utwardzacza powinno przypadać 6 lub 7 grup epoksydowych żywicy epoksydowej (19,2 lub 16,5 g na 100 g żywicy).

Wstępne badania nad kompozycjami napełnionymi przeprowadzono, stosując żywicę Araldit F, utwardzacz PET/TEA w ilości odpowiadającej 1 atomowi azotu na 7 grup epoksydowych żywicy oraz następujące napełniacze: wodzian glinu (WG), krzemionkę (K), mieszaninę talku i kaolinu (TK) oraz ziemię krzemianową (ZK) w ilościach 50 oraz 65 części na 100 cz. wag. żywicy epoksydowej.

Wprowadzenie wszystkich zastosowanych napełniaczy zarówno w ilości 50, jak i 65 części na 100 cz. wag. żywicy nie stwarzało kłopotów. Rodzaj napełniacza wpływał jednak na czas życia napełnionej kompozycji w temp. 80°C, który wynosił odpowiednio 40 (WG), 45 (K, ZK) i 80 min (TK). Czas życia kompozycji nienapełnionej wynosił w tej temperaturze 45 min. Wyniki te świadczą, że stosowanie równowagowej mieszaniny talku i kaolinu wpływa korzystnie na wydłużenie czasu życia kompozycji (w porównaniu do nienapełnionej; żywotność w temp. 80°C wzrasta niemal dwukrotnie).

Kompozyty utwardzono w temperaturze 80°C przez 2 godziny i dotwardzono przez 2 godziny w temperaturze 120°C.

Konsekwencją wprowadzenia napełniaczy do kompozycji epoksydowej jest spadek udarności utwardzonych kompozytów z ok. 28 kJ/m² do poziomu 4,5÷8,3 kJ/m², wytrzymałości na rozciąganie (z wyjątkiem jednej kompozycji) oraz spadek wytrzymałości na zginanie (z wyjątkiem jednej kompozycji), jednocześnie zwiększa się istotnie moduł sprężystości (tab. 2).

Zmianę modułów zachowawczych E' i współczynnika stratności mechanicznej $tg\delta$ z temperaturą badano aparatem DMTA MK II firmy Polymer Laboratories przy następujących parametrach pomiaru: szybkość grzania 3°C/min, częstotliwość 1 Hz, odkształcenie 4%. Próbkę miały wymiar 50x5x4 mm. Z pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206 firmy Instron Corporation wyznaczano wytrzymałość na zginanie i rozciąganie. Wyniki tych badań umieszczono w tabeli 2.

Ponadto uzyskane kompozyty odznaczają się dobrymi właściwościami elektrycznymi; dlatego kontynuowano badania, stosując żywicę Epidian 6 oraz wybrane napełniacze.

Kompozycje z udziałem żywicy Epidian 6 sporządza się, stosując dwa różne udziały utwardzacza PET/TEA w stosunku do żywicy (na 1 atom N w cząsteczce utwardzacza przypadają 6 lub 7 grup epoksydowych, tj. 19,2 lub 16,5 g utwardzacza na 100 g żywicy) oraz napełniacze: wodzian glinu, mieszaninę talku i kaolinu w stosunku wag. 1:1 oraz krzemionkę. Napełniacze zastosowano w ilości 65 części na 100 cz. żywicy Epidian 6.

Wszystkie napełniacze przed zmieszczeniem z żywicą i utwardzaczem suszono 5 godzin w temperaturze 90°C.

Kompozycje przygotowane do badań właściwości mechanicznych i elektrycznych utwardzono przez 2 godziny w temp. 80°C i następnie dotwardzono przez 2 godziny w temp. 120°C. Tabela 3 zawiera wyniki badań kompozycji i kompozytów za pomocą metody DMTA (w identycznych warunkach jak podano poprzednio). Kompozyty z wodzianem glinu wykazują większy moduł sprężystości od pozostałych materiałów napełnionych. Moduły sprężystości kompozytów są większe niż moduły materiałów bez napełniacza; wynoszą one od 1,89 do 2,86 GPa, podczas gdy te wartości dla materiałów nienapełnionych wynoszą 1,64 do 1,76 GPa.

Temperatury zeszklenia kompozytów są zbliżone lub nieco niższe od temperatur zeszklenia materiałów nienapełnionych.

W tabeli 4 zestawiono właściwości mechaniczne kompozycji napełnionych: wytrzymałość na rozciąganie, na zginanie oraz udarność. Stwierdzono, że wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz udarności kompozytów są mniejsze od odpowiednich parametrów dla materiałów nienapełnionych; spośród badanych kompozytów

napełnionych najlepsze właściwości mechaniczne mają kompozyty z krzemionką lub mieszaniną talku i kaolinu.

TABELA 4. Właściwości mechaniczne wybranych kompozytów z żywicy Epidian 6

TABELA 2. Właściwości mechaniczne i termomechaniczne kompozytów z żywicy Araldit F

TABLE 2. Mechanical and thermomechanical properties of the composites based on Araldit F resin

Symbol kompozycji	Moduł sprężystości w temp. pokojowej E' GPa	Temperatura zeszklenia T_g °C	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MPa	Wytrzymałość na zginanie R_g MPa
AF/ PET/TEA/TK50	2,90	96,4	37,7	74,1
AF/ PET/TEA/K50	2,58	94,2	49,0	106,4
AF/ PET/TEA/ZK50	2,69	100,5	43,4	83,4
AF/ PET/TEA/WG50	2,63	96,1	45,7	77,0
AF/ PET/TEA/TK65	3,07	108,9	33,4	80,1
AF/ PET/TEA/K65	2,75	94,5	45,7	112,3
AF/ PET/TEA/ZK65	3,03	93,5	59,5	82,2
AF/ PET/TEA/WG65	2,97	111,0	44,1	87,3
AF/ PET/TEA	1,74	95,6	52,2	108,8

TABELA 3. Wartości zachowawczych modułów sprężystości oraz temperatur zeszklenia kompozytów z żywicy Epidian 6

TABLE 3. Storage modulus and glass temperatures of the composites based on Epidian 6 resin

Symbol kompozycji	Zachowawczy moduł sprężystości E' w 40°C, GPa	Temperatura zeszklenia T_g °C
E6/ PET/TEA6/WG	2,65	107,0
E6/ PET/TEA6/TK	2,42	104,6
E6/ PET/TEA6/K	2,52	100,7
E6/ PET/TEA6	1,64	107,7
E6/ PET/TEA7/WG	2,86	108,9
E6/ PET/TEA7/TK	2,51	94,5
E6/ PET/TEA7/K	1,89	93,5
E6/ PET/TEA7	1,76	111,0

TABELA 4. Mechanical properties of the composites based on Epidian 6 resin

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	Wytrzymałość na zginanie R_g MPa	Udarność bez karbu U kJ/m ²
E6/ PET/TEA6/WG	32,8	61,3	4,1
E6/ PET/TEA6/TK	31,5	59,4	3,9
E6/ PET/TEA6/K	37,1	53,9	3,3
E6/ PET/TEA6	61,8	112,4	23,4
E6/ PET/TEA7/WG	23,8	46,8	2,5
E6/ PET/TEA7/TK	34,3	62,3	4,3
E6/ PET/TEA7/K	37,4	55,6	2,0
E6/ PET/TEA7	56,1	118,4	21,2

W tabeli 5 zestawiono wyjściowe właściwości elek-

TABELA 5. Wyjściowe właściwości elektryczne kompozytów z żywicy Epidian 6

TABLE 5. Beginning electrical properties of the composites based on Epidian 6 resin

Symbol kompozycji	Współczynnik stratności dielektrycznej $\text{tg}\alpha \cdot 10^{-2}$	Stała dielektryczna ϵ	Rezystywność skrośna $\rho_v \cdot 10^{15}$, $\Omega \cdot \text{m}$	Odporność na łuk elektryczny OL , s	Współczynnik odporności na prądy pelzające WOPP, V	Wytrzymałość na przebicie E_p kV/mm
E6/ PET/TEA6/WG	0,75	4,30	174,8	180	500	>30
E6/ PET/TEA6/TK	1,03	4,23	139,0	185	500	>30
E6/ PET/TEA6/K	0,79	3,97	87,2	181	500	>30
E6/ PET/TEA6	0,48	3,90	9,3	130	500	>30
E6/ PET/TEA7/WG	0,55	4,05	15,3	180	500	>30
E6/ PET/TEA7/TK	0,93	4,16	92,0	183	500	>30
E6/ PET/TEA7/K	0,75	3,95	97,2	182	500	>30
E6/ PET/TEA7	0,48	3,90	7,9	130	500	>30

TABELA 6. Właściwości elektryczne kompozytów z żywicą Epidian 6 po starzeniu

TABLE 6. Long time electrical properties of the composites based on Epidian 6 resin

Symbol kompozycji	Tygodnie	Współczynnik stratności dielektrycznej $\text{tg}\alpha \cdot 10^{-2}$	Stała dielektryczna ϵ	Rezystywność skrośna $\rho_v \cdot 10^{15}$, $\Omega \cdot \text{m}$	Odporność na łuk elektryczny OL , s
E6/ PET/TEA6/WG	4	11,55	8,78	0,003	181
E6/ PET/TEA6/TK	8	13,00	6,77	0,004	180
E6/ PET/TEA6/K	11	13,36	7,53	0,592	134
E6/ PET/TEA6	13	1,24	4,62	0,800	132
E6/ PET/TEA7/WG	4	14,00	8,08	0,005	183
E6/ PET/TEA7/TK	8	9,56	6,50	0,023	181
E6/ PET/TEA7/K	11	9,95	5,37	2,320	131

tryczne, natomiast w tabeli 6 wyniki badań elektrycznych długotrwałych.

Wszystkie próbki badanych kompozytów wytrzymały test podczas badań współczynnika odporności na prądy pelzające - napięcie 500 V oraz wykazywały wytrzymałość na przebicie powyżej 30 kV/mm. Odporność na łuk elektryczny wzrasta wskutek dodania napelniaczy z poziomu 130 s dla materiałów nienapełnionych do ok. 180 s dla kompozytów napełnionych; rośnie również istotnie rezystywność skrośna. Kompozyty napełnione wykazują również nieco większy współczynnik stratności dielektrycznej niż materiały bez napelniacza.

Próbki kompozytów poddano także działaniu podwyższonej temperatury (40°C) i wilgotności (95%) w komorze starzeniowej, badając zmianę parametrów elektrycznych w trakcie starzenia (tab. 6).

Badania prowadzono do uzyskania stabilizacji parametrów elektrycznych lub przerywano po krótszym czasie, jeśli uzyskano takie wartości mierzonych parametrów, które nie predysponowały badanego materiału jako materiału elektroizolacyjnego do wykorzystania napowietrznych. W trakcie badań stwierdzono szybką niekorzystną zmianę współczynnika stratności dielektrycznej oraz rezystywności skrośnej, szczególnie dla kompozytów z wodzianem glinu. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozytów z krzemionką oraz mieszaniną talku i kaolinu. Z właściwości elektrycznych w warunkach komory starzeniowej najmniejsze zmiany wykazuje odporność na łuk elektryczny badanych kompozytów.

Dodatkowo przeprowadzono badania palności wg PN-IEC 695-2-1:1994 rozżarzonym drutem, uzyskując odporność najwyższą z przewidzianych w normie, tj. 960°C (i to bez płomienia).

WNIOSKI

Produkt degradacji poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą PET/TEA dobrze miesza się z ciekłymi żywicami epoksydowymi i umożliwia otrzymanie kompozycji z konwencjonalnymi napelniaczami do 65 cz. wag. napelniacza na 100 cz. wag. żywicy. Na doraźne właściwości mechaniczne i elektryczne kompozytów nie wpływa ilość użytego utwardzacza PET/TEA w zakresie 6 lub 7 grup epoksydowych przypadających na 1 atom azotu utwardzacza, tj. 16,5÷19,2 g/100 g żywicy.

W badaniach starzeniowych stwierdzono, że w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności niekorzystnym zmianom ulegają właściwości elektryczne, z wyjątkiem odporności na łuk elektryczny. Najmniejsze zmiany właściwości elektrycznych podczas starzenia wykazują kompozyty z krzemionką lub mieszaniną równowagową talku i kaolinu. Kompozyty te są przez nas preferowane jako materiały elektroizolacyjne, do izolatorów napowietrznych niskich i średnich napięć.

LITERATURA

- [1] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., *Adhesion* 2000, 44, (4), 35.
- [2] Spychaj T., Fabrycy E., Spychaj S., Kacperski M., *J. Material Cycles & Waste Manag.* 2001, 3, 24.
- [3] Fabrycy E., Spychaj T., Pilawka R., *Polym. Recycl.* 2001, 6, 49.
- [4] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., *First Central European Conference Recycling of Polymer Materials, Science - Industry, Szczecin* 7-8.11.2001.

Recenzent
Danuta Żuchowska