

Jowita SZYMAŃSKA, Mohamed BAKAR\*, Marcin KOSTRZEWA, Anita BIAŁKOWSKA

Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Zakład Chemii Polimerów

\* e-mail: mbakar@wp.pl

## Właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej zmodyfikowanej nanobentem i poliuretanem

**Streszczenie.** Małocząsteczkową żywicę epoksydową Epidian 5 poddano modyfikacji dwoma rodzajami modyfikatorów: NanoBent ZS1 i modyfikator poliuretanowy Desmocap 12. Stwierdzono, że maksymalną udarność odnotowano przy 2% NanoBentu (wzrost o 170% w odniesieniu do czystej żywicy). W przypadku kompozycji modyfikowanych Desmocapem, maksymalną udarność (200% wzrostu w porównaniu z czystą żywicą epoksydową) uzyskano przy 20% modyfikatora, a maksymalną wartość  $K_C$  przy 5% modyfikatora. Zastosowany modyfikator polimeryczny (Desmocap) wykazał działanie plastyfikujące, jak również wzmacniające. Dla kompozytów hybrydowych, maksymalną udarność odnotowano dla kompozycji zawierającej 1% NanoBentu i 10% Desmocapu.

### MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN MODIFIED WITH NANOBENTEM AND POLYURETHANE

**Summary.** The present work investigates the properties of epoxy resin Epidian 5 modified with nanobentem ZS1 and polyurethane Desmocap 12. It was shown that, a maximum increase of 170% in impact strength (IS) was obtained with 2% Nanobent. However, IS increased by 200% with 20% of polymeric modifier, while the critical stress intensity factor ( $K_C$ ) of epoxy composite containing 5% of Desmocap was enhanced by 20% in comparison with neat epoxy resin. Polymeric modifier Desmocap 12 acted as a plasticizer as well as reinforcing agent. The hybrid epoxy composite based on 1% of NanoBent and 10% Desmocap exhibited maximum IS value.

### 1. WSTĘP

Rozwój techniki przyczynił się do wzrostu zapotrzebowania na coraz to nowsze materiały o polepszonych właściwościach wytrzymałościowych. Zainteresowanie tego typu materiałami spowodowało rozwój badań nad modyfikacją wielu tworzyw, wśród których ważną grupę stanowią żywice epoksydowe. Żywice epoksydowe są szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Mimo wielu zalet są to materiały kruche, o niskiej udarności i odporności na propagację pęknięcia, co w znacznym stopniu ogranicza ich zastosowanie [1]. W celu poprawy niektórych właściwości i rozszerzenia zakresu zastosowania, do żywic epoksydowych wprowadza się różnego rodzaju modyfikatory np. polimery termoplastyczne o podwyższonych właściwościach adhezyjnych, kopolimery akrylo-nitrylowe zawierające różne grupy reaktywne, a także modyfikatory polimeryczne.

Niniejsza praca dotyczy modyfikacji żywicy dwoma rodzajami modyfikatorów, pierwszym jest glinokrzemian warstwowy NanoBent ZS1, drugim modyfikator poliuretanowy Desmocap. Ze względu na różnorodny wpływ obu modyfikatorów na właściwości żywicy epoksydowej, użyto obu tych modyfikatorów jednocześnie, w celu uzyskania kompozytu hybrydowego [2-6].

Otrzymano różniące się zawartością modyfikatorów kompozycje konwencjonalne i hybrydowe. Zbadano wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej, w tym min.: udarność, odporność na trójpunktowe zginanie, odporność na propagację pęknięcia.

### 2. PRZYGOTOWANIE KOMPOZYCJI, REZULTATY I Dyskusja Wyników

Sporządzono kompozycje zawierające 1, 2, 3% wag. NanoBentu ZS1 w postaci 15%-wej dyspersji w dichlorometanie. Przygotowano także kompozycje zawierające 5, 10, 15, 20% wag. modyfikatora polimerycznego – Desmocap. Składniki kompozycji były dyspergowane przy użyciu homogenizatora mechanicznego (5 minut, 9500 rpm), a następnie ultradźwiękowego (5 minut, cykl = 1, amplituda = 100%). Podobnie sporządzono również kompozycje hybrydowe, które zawierały: jednocześnie 1% NanoBentu ZS1 i 5, 10, 15, 20% Desmocapu oraz 2% NanoBentu i 5, 10, 15, 20% Desmocapu. Kompozycje były następnie odpowietrzane w suszarce próżniowej (temperatura – 120°C, czas – 3h), po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i dodaniu utwardzacza kompozycje dotwardzano (temperatura – 120°C, czas – 3h).

Otrzymane kompozycje poddano badaniom mechanicznym: udarności metodą Charpy'ego z karbem 1mm wg normy ISO 179 (aparatus Zwick 501) oraz odporności na zginanie (trójpunktowe) zgodnie z normą ISO 178 (prędkości deformacji 5mm/min., rozstawie podpór 0,06 m) oraz odporność na propagację pęknięcia ( $K_C$ ) przy użyciu aparatus Instron 5566 [6].

W tabeli 1 przedstawione zostały wyniki badań wytrzymałości mechanicznej kompozytów żywicy epoksydowej zawierającej NanoBent ZS1 i modyfikator polimeryczny Desmocap.

Z tabeli 1 odnotowano poprawę udarności dla wszystkich badanych kompozycji w stosunku do czystej żywi-

Tabela 1. Właściwości adhezyjne kompozytów żywicy epoksydowej zawierającej NanoBent i kauczuk reaktywny

Symbol kompozycji	EP	ZS1					Desmocap			
Zawartość modyfikatora, (%)	–	1	2	3	4	5	5	10	15	20
Udarność [kJ/m <sup>2</sup> ]	1,0	2,6	2,7	1,7	1,5	1,1	1,5	2,8	2,7	3,0
Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	43,6	143,7	117,0	120,3	103,3	91,2	74,9	95,0	52,9	48,9
Odształcenie przy zerwaniu [%]	0,5	5,8	4,7	4,9	3,9	3,6	3,2	4,3	3,3	2,8
K <sub>C</sub> [MPa √m]	1,5	4,4	3,6	3,5	3,2	3,1	3,2	2,7	2,2	2,4
Energia kruchego pęknięcia [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,9	8,4	5,3	3,5	3,8	3,6	4,8	4,1	3,3	3,6
Energia zerwania [kJ/m <sup>2</sup> ]	1,4	32,2	15,5	17,6	11,1	8,3	6,3	16,5	5,0	2,1
Moduł zginania [GPa]	3,2	3,4	3,4	3,3	3,5	3,2	3,0	2,6	1,6	2,2

cy. Maksymalny wzrost udarności (o około 170% w porównaniu do czystej żywicy) odnotowano dla kompozycji zawierającej 2% modyfikatora. Poprawa udarności kompozycji żywicy epoksydowej może być związana z procesem eksfoliacji/interkalacji nanocząstek. Dodatek 1% nanocząstek powoduje także, maksymalny wzrost naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, wynoszący około 230% w stosunku do czystej żywicy. W kompozycji o zawartości 5% modyfikatora odnotowano wzrost naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, o około 110% w odniesieniu do próbki zerowej. Odnotowano również: wzrost odształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, dla wszystkich badanych kompozycji w stosunku do czystej żywicy. Odształcenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, wzrosło prawie 12-krotnie w odniesieniu do próbki zerowej. Przy 5% zawartości NanoBentu naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, wzrosło o 620% a energia zerwania podczas trójpunktowego zginania, wzrosła maksymalnie o około 495% w porównaniu do niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej. Na podstawie tabeli 1 można także stwierdzić, że dodatek NanoBentu poprawia odporność żywicy epoksydowej na kruche pęknięcie. Maksymalny wzrost K<sub>C</sub> (krytyczny współczynnik intensywności naprężeń) nastąpił przy 1% dodatku nanonapełniacza. Krytyczny współczynnik naprężeń wzrósł o około 195% w odniesieniu do czystej żywicy. Maksimum energii kruchego pęknięcia odnotowano dla kompozycji zawierającej 1% modyfikatora (wzrost o ponad 9-krotnie w odniesieniu do czystej żywicy). Poprawa energii kruchego pęknięcia może być spowodowana zwiększeniem wartości współczynnika K<sub>C</sub>.

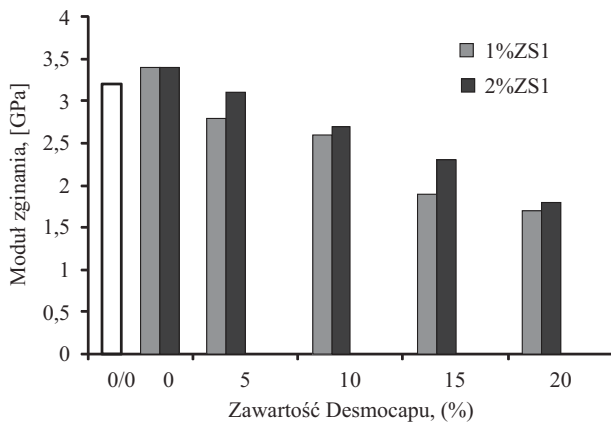
Dla wszystkich kompozycji zawierających Desmocap odnotowano poprawę udarności w stosunku do czystej żywicy. Udarność kompozycji z 20% modyfikatora wzrosła o 200% w odniesieniu do czystej żywicy. Z powyższej tabeli wynika także, że każda zawartość modyfikatora polimerycznego powoduje wzrost naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, w odniesieniu do czystej żywicy. Naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, stopniowo rośnie, osiągając wartość maksymalną przy 10% zawartości poliuretanu. Odnotowano również wzrost odształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, dla

wszystkich badanych kompozycji z Desmocapem w stosunku do czystej żywicy. Odnotowany wzrost odształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, kompozycji na bazie 10% Desmocapu to około 760% w stosunku do czystej żywicy. Podobnie sytuacja przedstawia się jeśli mówimy o energii zerwania podczas trójpunktowego zginania od zawartości procentowej modyfikatora Desmocap. Odnotowano wzrost energii dla wszystkich badanych kompozycji w stosunku do czystej żywicy. Z wykresu wynika, że energia zerwania podczas trójpunktowego zginania wzrosła, a następnie malała wraz ze wzrostem ilości Desmocapu. Energia zerwania osiąga wartość maksymalną przy 10% zawartości. Odnotowano prawie 12-krotny wzrost energii zerwania w porównaniu do czystej żywicy. Odnotowano poprawę odporności na pęknięcie (wzrost wartości współczynnika K<sub>C</sub>) dla wszystkich badanych kompozycji w stosunku do czystej żywicy. Maksymalną wartość K<sub>C</sub> odnotowano już przy 5% zawartości modyfikatora. Wartość krytycznego współczynnika naprężeń wzrosła o około 115% w odniesieniu do czystej żywicy.

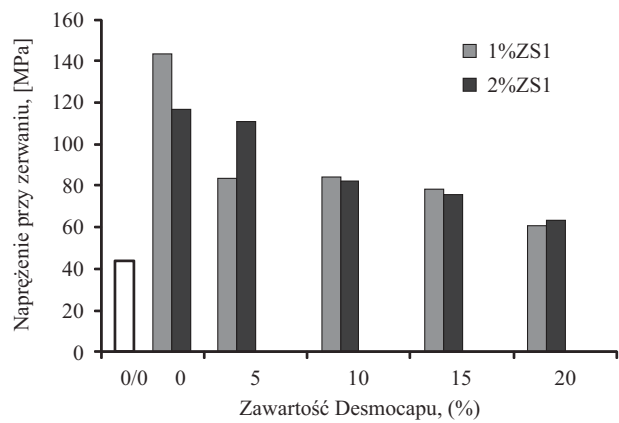
Dodatek modyfikatora poliuretanowego powoduje spadek wartości modułu zginania w odniesieniu do czystej żywicy. Wraz ze wzrostem stężenia spada moduł, osiągając wartość minimalną przy 15% zawartości. Odnotowany spadek to około 50% w odniesieniu do niemodyfikowanej próbki. Dalszy dodatek Desmocapu spowodował wzrost modułu zginania w odniesieniu do wartości minimalnej o około 40%.

Następnie badaniom poddano żywicę epoksydową zmodyfikowaną przez dodatek dwóch komponentów: NanoBentu ZS1 oraz różne zawartości Desmocapu. Na kolejnych wykresach przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych otrzymanych kompozycji hybrydowych zawierający jednocześnie dwa rodzaje modyfikatorów t.j. NanoBent ZS1 w ilości 1% i 2% oraz Desmocap w różnej ilości.

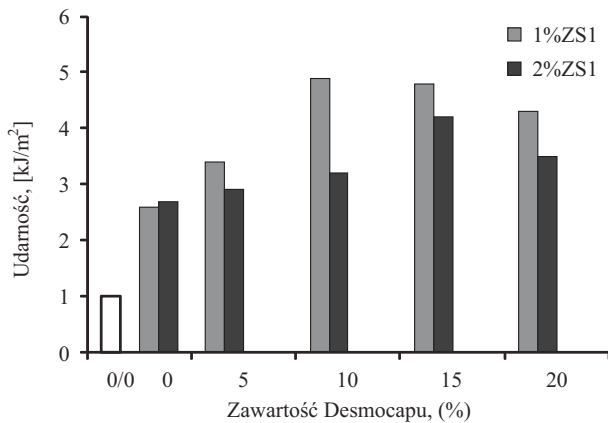
Rysunek 1 przedstawia wpływ zawartości procentowej Desmocapu na moduł zginania żywicy Epidian 5 modyfikowanej NanoBentem w ilości 1% i 2%. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wszystkie kompozycje hybrydowe wykazują spadek wartości modułu zginania w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy. Najwyższą wartość modułu wykazują jednak próbki zawierające tylko jeden rodzaj modyfikatora. Kompozycje hybrydowe za-



Rys. 1. Zależność modułu zginania żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu



Rys. 3. Zależność napężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu



Rys. 2. Zależność udarności żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu

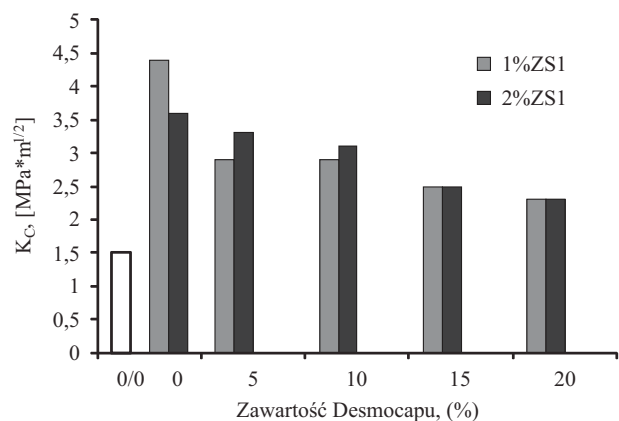
wierające 2% NanoBentu charakteryzują się wyższymi wartościami modułu zginania w odniesieniu do kompozycji z 1% zawartością NanoBentu. Na podstawie wykresu można stwierdzić, że dla wszystkich kompozycji hybrydowych moduł spada wraz ze wzrostem zawartości Desmocapu.

Wpływ zawartości Desmocapu na udarność żywicy epoksydowej modyfikowanej różną ilością NanoBentu przedstawiono na rysunku 2. Dla wszystkich kompozycji odnotowano wzrost udarności w odniesieniu do niezmodyfikowanej żywicy. Maksymalną wartość udarności odnotowano dla kompozycji zawierającej 1% NanoBentu i 10% Desmocapu. Udarność wzrosła o 390% w porównaniu z niezmodyfikowaną żywicą. Na podstawie wykresu można stwierdzić, że dodatek Desmocapu powoduje wzrost udarności w porównaniu z kompozycjami zawierającymi tylko jeden rodzaj modyfikatora.

Rysunek 3 pokazuje wpływ zawartości poliuretanu Desmocapu na napężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, żywicy epoksydowej modyfikowanej 1% i 2% NanoBentu. Na podstawie wykresu można stwierdzić, że wszystkie kompozycje wykazują wzrost napężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zgi-

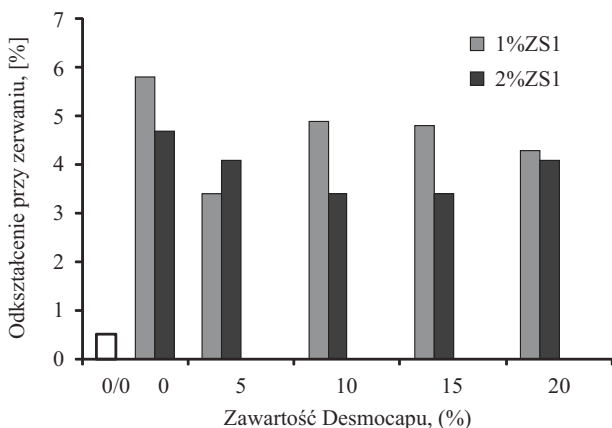
nięcia, w odniesieniu do czystej żywicy. Dodatek Desmocapu powoduje jednak spadek napężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, w porównaniu z kompozycjami zawierającymi tylko jeden rodzaj modyfikatora. Porównując kompozycje hybrydowe największą wartość napężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, odnotowano przy 5% Desmocapu i 2% NanoBentu. Napężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, wzrosło o około 155% w odniesieniu do czystej żywicy, a zmalało o około 5% w porównaniu z kompozycją zawierającą tylko 2% NanoBentu. Dla kompozycji hybrydowych zawierających 2% NanoBentu, napężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, stopniowo maleje wraz ze wzrostem zawartości Desmocapu.

Rysunek 4 pokazuje wpływ zawartości Desmocapu na krytyczny współczynnik intensywności naprężeń żywicy modyfikowanej NanoBentem w ilości 1% i 2%. Z wykresu wynika, że wszystkie kompozycje wykazały wzrost  $K_{IC}$  w odniesieniu do czystej żywicy. Dodatek Desmocapu pogarsza jednak odporność kompozycji na kruche pękanie, w porównaniu do próbek zawierających tylko jeden rodzaj modyfikatora. Maksymalną wartość  $K_{IC}$



Rys. 4. Zależność  $K_{IC}$  żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu

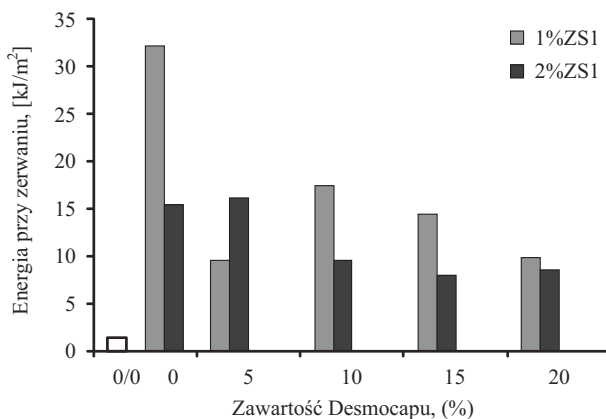
próbek hybrydowych odnotowano dla kompozycji zawierającej 2% NanoBentu i 5% Desmocapu.  $K_C$  wzrosło o 120% w odniesieniu do czystej żywicy. Dla kompozycji modyfikowanej 1% NanoBentu, przy 5% i 10% zawartości Desmocapu współczynnik jest na równym poziomie, dopiero dalszy dodatek Desmocapu obniża  $K_C$ . Dla kompozycji zawierającej 2% NanoBentu  $K_C$  maleje wraz ze wzrostem zawartości Desmocapu. Dla kompozycji zawierających 15% i 20% Desmocapu ilość NanoBentu nie miała wpływu na współczynnik  $K_C$ , dla obu zawartości nanobentu wartości  $K_C$  były na równym poziomie.



Rys. 5. Zależność odkształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu

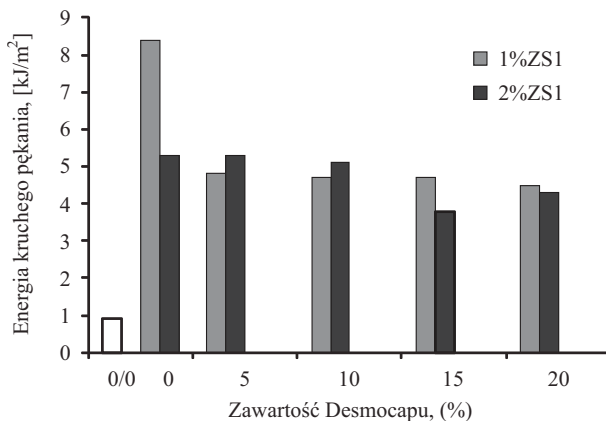
Na rysunku 5 przedstawiono wpływ zawartości Desmocapu na odkształcenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, żywicy modyfikowanej NanoBentem w ilości 1% i 2%. Z wykresu (Rys. 5) wynika, że wszystkie kompozycje wykazują wzrost odkształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, w porównaniu z czystą żywicą. Dodatek Desmocapu powoduje jednak spadek wartości odkształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, w porównaniu z kompozycjami zawierającymi tylko NanoBent. Maksymalną wartość odkształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, dla próbek hybrydowych odnotowano przy 1% NanoBentu i 10% Desmocapu. Odkształcenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, wzrosło o 880% w odniesieniu do czystej żywicy, a spadło o około 15% w porównaniu z próbką zawierającą tylko nanonapełniacz w ilości 1%.

Na rysunku 6 przedstawiono wpływ ilości Desmocapu na energię zerwania podczas trójpunktowego zginania, żywicy modyfikowanej NanoBentem w ilości 1% i 2%. Z wykresu (Rys. 6) wynika, że wszystkie kompozycje wykazują wzrost energii zerwania w odniesieniu do czystej żywicy. Można stwierdzić, że dodatek Desmocapu powoduje spadek energii zerwania podczas trójpunktowego zginania, prawie we wszystkich kompozycjach w porównaniu z próbkami zawierającymi tylko jeden rodzaj modyfikatora. Jedynie próbka o zawartości 5% Des-



Rys. 6. Zależność energii zerwania przy trójpunktowym zginaniu, żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu

mocap i 2% nanonapełniacza wykazuje energię wyższą w odniesieniu do próbki mającej 2% NanoBentu. Dla próbek hybrydowych maksymalną wartość energii zerwania odnotowano przy kompozycji 10% Desmocap i 1% nanonapełniacza, energia zerwania wzrosła ponad 12 razy w porównaniu z czystą żywicą.



Rys. 7. Zależność energii kruchego pęknięcia żywicy epoksydowej modyfikowanej NanoBentem od zawartości Desmocapu

Rysunek 7 przedstawia wpływ zawartości procentowej Desmocapu na energię kruchego pęknięcia żywicy epoksydowej Epidian 5 modyfikowanej NanoBentem w ilości 1% i 2%. Można stwierdzić, że wszystkie kompozycje wykazują wzrost energii kruchego pęknięcia w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy. Prawie wszystkie próbki hybrydowe mają niższą energię kruchego pęknięcia w porównaniu z próbkami zawierającymi jeden rodzaj modyfikatora. Dla próbek zawierających 2% nanonapełniacza dopiero przy 10% zawartości Desmocapu następuje spadek energii kruchego pęknięcia. Przy 5% zawartości nie ma zmiany energii kruchego pęknięcia w odniesieniu do próbki z 2% zawartością NanoBentu. Energia kruchego pęknięcia próbek hybrydowych z 1% nano-

napętniacza utrzymuje się na podobnym poziomie, niezależnie od zawartości Desmocapu.

### 3. WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań właściwości mechanicznych można stwierdzić że:

1. Dodatek NanoBentu i modyfikatora polimerycznego (Desmocap) znacząco poprawił właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej Epidian 5. Maksymalną poprawę właściwości mechanicznych odnotowano przy dodatku 1% NanoBentu. Natomiast, maksymalną udarność odnotowano przy 2% NanoBentu (wzrost o 170% w odniesieniu do czystej żywicy).

2. W przypadku kompozycji modyfikowanych Desmocapem, maksymalną udarność (200% wzrostu w porównaniu z czystą żywicą epoksydową) odnotowano przy 20% modyfikatora. Maksymalną wartość  $K_C$  i energii kruchego pęknięcia kompozycji uzyskano przy 5% modyfikatora. Natomiast, maksymalną wartość odkształcenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, energii zginającej i naprężenia przy zerwaniu wykazały próbki zawierające 10% Desmocapu.

3. Dla kompozytów hybrydowych, maksymalną udarność odnotowano dla kompozycji zawierającej 1% NanoBentu i 10% Desmocapu. Przy dodatku 2% NanoBentu i 5% Desmocapu odnotowano maksymalną wartość naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania, energii kruchego pęknięcia oraz krytycznego współczynnika  $K_C$ .

### LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [2] Kacperski M.: Kompozyty, 2004, nr 4, s. 9.
- [3] Szeluga U., Kurzeja L., Galina H.: Polimery 2006, nr 51, 11-12, s. 809-816.
- [4] Isik I., Yilmazer U., Bayram G.: Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, Polymer, 2003, 44, 6371.
- [5] Giannelis G.P.: Advanced Materials, 1996, 8, 29. 9.
- [6] Kinloch, A.J.; Young, R.J.: Fracture Behaviour of Polymers. Applied Science Publishers: London, 1983.