

Jowita SZYMAŃSKA*, Mohamed BAKAR, Marcin KOSTRZEWA, Anita BIAŁKOWSKA
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Katedra Technologii Materiałów Organicznych, Radom
* e-mail: j.kobusinska@pr.radom.pl

Właściwości adhezyjne kompozytów hybrydowych żywicy epoksydowej zawierających nanobent i modyfikator polimeryczny

Streszczenie. Epoksydową cykloalifatyczną żywicę Araldite LY 564 poddano modyfikacji, przy użyciu następujących modyfikatorów: nanocząstek NanoBent ZW1, ZR1, ZS1 i modyfikatora polimerycznego kauczuku butadienowo-akrylonitrowego zakończonego reaktywnymi grupami aminowymi (ATBN). Otrzymane kompozycje zostały poddane badaniom w celu określenia właściwości adhezyjnych podczas ścinania i odrywania. Stwierdzono, że dodatek NanoBentu ZW1 i ATBN poprawia wszystkie badane właściwości adhezyjne. W przypadku kompozycji hybrydowych, najlepsze właściwości w porównaniu z żywicą niezmodyfikowaną zanotowano dla układów: z 1% ZW1 i 10% ATBN. Jednak zjawisko synergizmu wystąpiło w układzie 2% ZW1 i 5% ATBN (poprawa o ponad 150%).

ADHESIVE PROPERTIES OF EPOXY HYBRID COMPOSITES CONTAINING NANOBENT AND POLYMERIC MODIFIER

Summary. Epoxy resin Araldite LY 564 was modified with butadiene acrylonitrile copolymer terminated with amine groups (ATBN) and NanoBent ZW1, ZR1 and ZS1. Tensile and shear adhesive strength were carried out for obtained hybrid composites. It was shown that the addition of ATBN and NanoBent ZW1 improved the adhesive properties. Hybrid epoxy composite based on 1% ZW1 and 10% ATBN exhibited maximum strength in comparison with neat epoxy samples. Moreover, synergistic effect was obtained with composite containing 2% ZW1 and 5% ATBN (strength increase attained more than 150%).

1. WSTĘP

Żywice epoksydowe zaliczane są do grupy polimerów charakteryzujących się dobrą adhezją do metali, szkła i materiałów ceramicznych, a także dużą odpornością chemiczną. Dzięki swoim właściwościom szczególnie zastosowanie znalazły w elektrotechnice i elektronice. Pomimo swych zalet posiadają również wady. Są to materiały kruche i stosunkowo twarde z małą udurowieniem, małym odkształceniem przy zerwaniu, małą odpornością na propagację pęknięcia [1].

Chcąc poprawić właściwości adhezyjne stosuje się różne rodzaje modyfikatorów np. polimery termoplastyczne o podwyższonych właściwościach adhezyjnych, kopolimery akrylo-nitrylowe zawierające różne grupy reaktywne, a także modyfikatory polimeryczne.

Na podstawie doniesień literaturowych stwierdzono, że modyfikacja polegająca na dodaniu do żywicy epoksydowej jednocześnie dwu modyfikatorów: polimerycznego i krajowego NanoBentu w celu otrzymywania tak zwanych „kompozytów hybrydowych”, których jednocześnie zastosowanie powinno zdecydowanie poprawić właściwości wytrzymałościowe kompozytów [2-5].

W celu poprawienia właściwości adhezyjnych żywicy epoksydowej wykorzystano modyfikator polimeryczny: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy i różne nanonapełniacze NanoBent ZW1, ZR1, ZS1. Otrzymano różniące się zawartością modyfikatorów kompozycje konwencjonalne i hybrydowe. Zbadano wpływ modyfikacji na właściwości adhezyjne żywicy epoksydowej, w tym: wytrzymałość adhezyjną poprzez odrywanie i wytrzymałość adhezyjną poprzez ścinanie.

2. PRZYGOTOWANIE KOMPOZYCJI, REZULTATY I DYSKUSJA WYNIKÓW

Sporządzono kompozycje zawierające 1, 2, 3% wag. NanoBentu w postaci 15%-wej dyspersji w dichlorometanie. Przygotowano także kompozycje zawierające 5, 10, 15% wag. modyfikatora polimerycznego – kauczuku reaktywnego (ATBN). 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 i 5, 10, 15% kauczuku reaktywnego oraz 2% NanoBentu i 5, 10, 15% kauczuku reaktywnego (ATBN). Kompozycje były następnie odpowietrzane w suszarce próżniowej (temperatura – 120°C, czas – 3h), po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i dodaniu utwardzacza kompozycje dotwardzono (temperatura – 120°C, czas – 3h).

Dla otrzymanych kompozycji przeprowadzono badanie wytrzymałości połączeń spoiny stal – nanokompozyt polimerowy: badanie wytrzymałości na odrywanie złącz adhezyjnych wykonano zgodnie z normą PN-69/C-89301 (próbkę, w postaci dwóch metalowych walców ($\phi = 12\text{mm}$) zamocowano w szczękach aparatu) oraz badanie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych wykonano zgodnie z normą PN-ISO 4506 (próbkę, w postaci dwóch metalowych płytek (długość \times szerokość = 100 mm \times 20 mm) umieszczono w szczękach aparatu). Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej na 5 próbkach przy prędkości 5 mm/min wykorzystując aparat Instron 5566 [6].

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

Symbol kompozycji	EP	ZS1			ZR1			ZW1			ATBN		
Zawartość modyfikatora, (%)	–	1	2	3	1	2	3	1	2	3	5	10	15
Naprężenie ścinające [MPa]	2,46	3,56	2,63	3,33	4,02	3,74	2,97	5,38	4,55	2,38	4,05	6,18	11,71
Energia podczas ścinania [kJ/m ²]	0,67	1,74	0,89	1,93	4,47	2,33	1,19	4,92	0,78	0,29	3,55	10,75	37,94
Naprężenie przy odrywaniu [MPa]	2,01	5,54	10,0	4,89	5,64	4,46	2,17	7,83	6,17	4,32	3,25	14,94	18,21
Energia podczas odrywania [kJ/m ²]	0,36	1,60	2,42	0,74	1,19	0,98	0,46	1,80	1,11	1,02	0,68	6,77	6,05

W tabeli 1 przedstawione zostały wyniki badań wytrzymałości adhezyjnej kompozytów żywicy epoksydowej zawierającej NanoBent i kauczuk reaktywny.

Z tabeli 1 wynika, że wszystkie kompozycje wykazują lepsze właściwości w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy. Wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora naprężenie przy odrywaniu rośnie, a następnie maleje. W przypadku kompozytów zawierających ZW1 lub ZR1 maksymalną wartość naprężenia podczas odrywania spoiny klejowej osiąga się przy dodatku 1% nanonapełniacza (odpowiednio 290% i 180% w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej). Podczas modyfikacji NanoBentem ZS1 wartość maksymalną naprężenia potrzebnego do zerwania próbki osiągnięto przy dodatku 2% nanonapełniacza (wzrost o 435%). Niewielki dodatek (od 1% do 2%) NanoBentów powoduje znaczne polepszenie właściwości adhezyjnych utwardzonej żywicy. Poprawa naprężenia podczas odrywania może być związana z dobrym zdyspergowaniem nanocząstek oraz ich eksfoliacją w matrycy polimerowej.

Energia podczas odrywania również rośnie wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora rośnie, a następnie maleje. Największą wartość odnotowano przy dodatku 2% wag. ZS1, gdzie niezbędna jest aż 4-krotnie większa ilość energii do zerwania próbki niż w przypadku samej utwardzonej żywicy epoksydowej.

Można zauważyć także znaczne podwyższenie naprężenia przy odrywaniu w miarę zwiększenia zawartości kauczuku reaktywnego. Znaczny wzrost wartości naprężenia obserwuje się przy dodatku 10% wag. ATBN w odniesieniu do żywicy bez nanonapełniacza (z 3,2 MPa dla kompozycji z 5% wag. do 14,9 MPa w przypadku kompozycji z 10% wag. ATBN). Jednakże maksimum osiąga kompozycja z 15% wag. modyfikatora (18,2 MPa). Zwiększenie naprężenia przy odrywaniu może być związane z dużą elastycznością cząstek kauczuku oraz ich kompatybilnością z matrycą polimerową.

Energia przy odrywaniu odpowiada polu powierzchni pod krzywą zależności „obciążenie-wydłużenie” i wyznaczana jest podczas statycznej próby odrywania próbki.

Tak jak w przypadku naprężenia potrzebnego do zerwania spoin klejowych, wraz ze wzrostem zawartości ATBN odnotowano wzrost wartości energii przy odrywaniu. Największą energię posiada kompozycja zawierająca 10% wag. ATBN. W stosunku do żywicy niezmodyfikowanej jest to wartość 19-krotnie większa (wzrost z 0,35 kJ/m² do 6,8 kJ/m²).

W przypadku większości kompozycji zmodyfikowanych różnymi rodzajami NanoBentów, oprócz kompozycji

z 3% wag. ZW1, zaobserwowano zwiększenie wartości naprężenia przy ścinaniu w stosunku do samej żywicy. Wraz ze wzrostem ZW1 i ZS1 naprężenie rośnie, osiągając maksimum wartości dla 1% wag. (odpowiednio większe o około 120% i 60% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową). Zwiększanie ilości modyfikatorów (>1%) powodowało obniżenie wartości naprężenia przy ścinaniu. W przypadku ZS1 dodatek 5 i 15% wag. ATBN dał porównywalne wyniki (w granicach 35÷45% w stosunku do kompozycji bez nanocząstek). Dodatek do żywicy 1% NanoBent powoduje wzrost, następnie w miarę zwiększania jego ilości, spadek energii przy ścinaniu. Z wykresu wynika, że najwyższą wartość energii osiąga kompozycja z 1% wag. ZW1. Porównywalną wartość obserwuje się dla kompozycji zawierającej NanoBent ZR1. W obydwu przypadkach jest ona 7-krotnie większa (odpowiednio 630% i 570%) od wartości uzyskanej dla czystej żywicy epoksydowej. Dodatek 1, 2 i 3% wag. ZS1 powoduje nieznaczną poprawę w/w właściwości żywicy epoksydowej. Naprężenie przy ścinaniu rośnie wraz z dodatkiem modyfikatora polimerowego, osiągając największą wartość dla 15% wag. ATBN. Wartość naprężenia dla tak zmodyfikowanej próbki jest o ok. 380% większa od wartości naprężenia żywicy niezmodyfikowanej. Poprawa wytrzymałości żywicy epoksydowej zmodyfikowanej kauczukiem reaktywnym może być tłumaczona uelastycznieniem matrycy polimerowej. Ponadto pomiędzy grupami reaktywnymi modyfikatora a matrycą polimerową mogą zachodzić reakcje chemiczne. Najwyższą wartość energii przy ścinaniu odnotowano dla kompozycji zawierającej 15% wag. modyfikatora, tj. wzrost z 0,67 kJ/m² aż do 37,94 kJ/m².

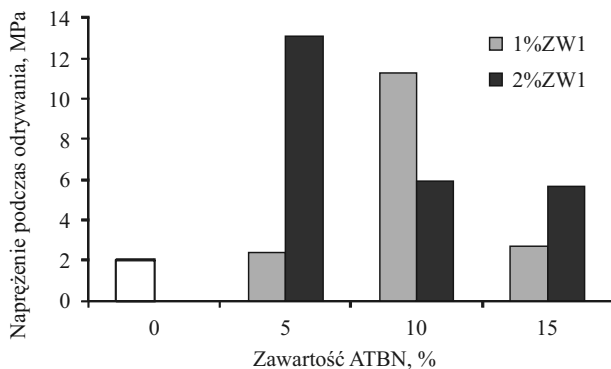
Polepszenie zarówno naprężenia, jak i energii może być związane z uplastyczniającym działaniem kauczuku reaktywnego.

Następnie badaniom poddano żywicę epoksydową zmodyfikowaną przez dodatek dwóch komponentów: NanoBentu ZW1 spośród badanych kompozytów oraz różnej zawartości kauczuku reaktywnego (ATBN). Na kolejnych wykresach przedstawiono wyniki badań właściwości adhezyjnych otrzymanych kompozycji hybrydowych.

Na wykresie 1 (Rys. 1) przedstawiono zależność naprężenia podczas odrywania od ilości nanonapełniacza (ZW1) i modyfikatora polimerycznego (ATBN).

Wszystkie kompozycje hybrydowe w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej charakteryzują się podwyższonymi właściwościami adhezyjnymi.

Kompozycja zmodyfikowana 1% wag. nanonapełniacza osiąga najwyższą wartość naprężenia przy 10% za-



Rys. 1. Wpływ zawartości ATBN i NanoBentu ZW1 w kompozycjach hybrydowych na napężenie podczas odrywania

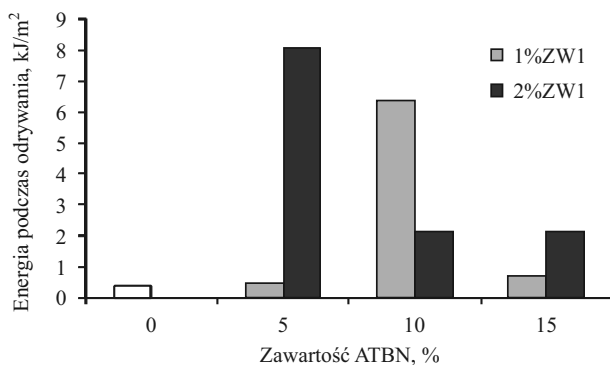
wartości kauczuku reaktywnego (wartość wspomnianej właściwości jest 6-krotnie większa od napężenia potrzebnego do zerwania próbki z niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej).

Jeszcze lepsze wyniki odnotowano dla kompozycji zawierającej 2% wag. ZW1 i 5% wag. ATBN. Wartość napężenia podczas odrywania dla tego komponentu jest 7-krotnie większa w odniesieniu do utwardzonej żywicy epoksydowej. W tych kompozytach można zaobserwować również zjawisko synergizmu (napężenie przy zerwaniu kompozycji hybrydowej jest większe o około 40% od sumy wartości napężenia kompozycji zawierającej 2% nanonapełniacza ZW1 i napężenia kompozycji z 5% ATBN).

Zjawisko synergizmu może być spowodowane dobrym rozproszeniem się i eksfoliacją cząstek NanoBentu w matrycy polimerowej oraz działaniem uelastyczniającym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

Na wykresie 2 (Rys. 2) przedstawiono wpływ modyfikatorów na energię podczas odrywania złącza adhezyjnego kompozycji hybrydowych.

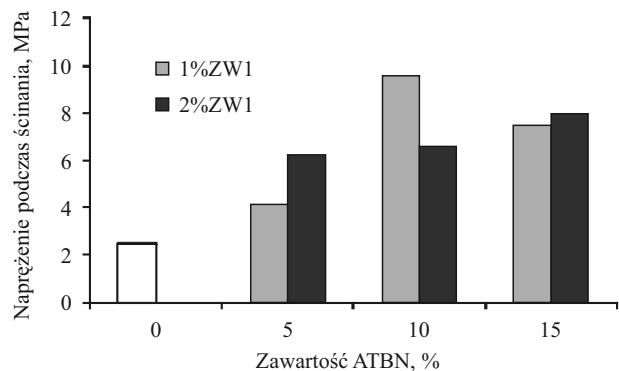
Wzrost zawartości ATBN w kompozycji zawierającej 1% wag. lub 2% wag. ZW1 wpływa na wartości energii potrzebnej do zerwania próbki. Przy dodatku 1% wag. ZW1 kompozycja osiąga maksimum w kompozycji z 10% wag. ATBN. Wartość energii jest 18-krotnie większa w po-



Rys. 2. Wpływ zawartości ATBN i NanoBentu ZW1 w kompozycjach hybrydowych na energię podczas odrywania

równaniu do czystej kompozycji. W przypadku dodatku 2% wag. ZW1, kompozycja hybrydowa osiąga maksimum już przy 5% wag. ATBN. Poprawa w/w właściwości wynosi około 7,7 kJ/m² w odniesieniu do żywicy niezmodyfikowanej. Dla tej kompozycji hybrydowej obserwuje się również synergizm działania modyfikatorów. Efekt uzyskany przez jeden z modyfikatorów jest potęgowany przez dodatek drugiego.

Przedstawiony na rysunku 3 wykres pokazuje właściwości adhezyjne spoin klejowych na podstawie badania naprężenia podczas ścinania dla różnych kompozytów hybrydowych.



Rys. 3. Wpływ zawartości ATBN i NanoBentu ZW1 w kompozycjach hybrydowych na napężenie podczas ścinania

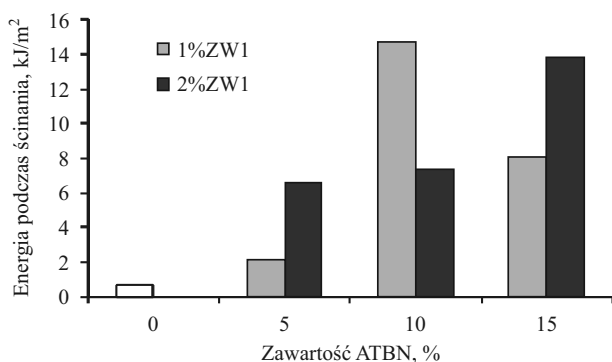
Warto podkreślić, że wszystkie badane kompozycje wykazują wzrost właściwości w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej. Przy dodatku 1% ZW1 wraz ze zwiększającą się ilością ATBN wartość naprężenia rośnie, aż do maksimum (10% wag. ATBN), a następnie maleje. Poprawa wytrzymałości wynosi około 290% w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy.

W kompozycjach hybrydowych zawierających 2% wag. NanoBentu ZW1 i 5, 10 lub 15% wag. ATBN stwierdzono poprawę właściwości adhezyjnych. Napężenie podczas ścinania rosło wraz z dodatkiem modyfikatora polimerycznego. Najwyższy wynik zanotowano dla kompozytu z 15% wag. ATBN – o około 200% w odniesieniu do niezmodyfikowanej żywicy.

Wpływ zawartości nanonapełniacza ZW1 i kauczuku reaktywnego w kompozytach hybrydowych na energię podczas ścinania przedstawia rysunek 4.

W przypadku dodatku 1% wag. NanoBentu można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości ATBN energia podczas ścinania rośnie osiągając wartość największą, a następnie maleje. Maksimum energii osiąga kompozycja zawierająca 10% wag. ATBN (14,73 kJ/m²).

Kompozycje z zawartością 2% wag. ZW1 wraz ze wzrostem ilości modyfikatora polimerycznego odznaczają się podwyższonymi właściwościami adhezyjnymi. Największą wartość osiąga kompozycja z 2% wag. ZW1 i 15% wag. ATBN. Na szczególną uwagę zasługują kompozycja hybrydowa zawierająca 2% wag. ZW1 i 5% wag. ATBN, w której obserwuje się zjawisko synergizmu.



Rys. 4. Wpływ zawartości ATBN i NanoBentu ZW1 w kompozycjach hybrydowych na energię podczas ścinania

Zawartość dwóch modyfikatorów w takim układzie powoduje, że do zniszczenia spoiny potrzeba o 3,3 kJ/m² więcej energii od sumy energii kompozycji zawierającej 2% wag. ZW1 i kompozycji zawierającej 5% wag. ATBN.

3. WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań właściwości adhezyjnych można stwierdzić że:

- Modyfikacja za pomocą różnych NanoBentów daje poprawę średnio o 300% w przypadku odrywania i 120% w przypadku ścinania,
- Modyfikacja za pomocą kauczuku reaktywnego ATBN w ilości 15% wag. w przypadku odrywania daje ok. 800% poprawy, a w przypadku ścinania po-

prawa ta wynosi ok. 380% w odniesieniu do czystej utwardzonej żywicy epoksydowej,

- W przypadku kompozycji hybrydowej 2% ZW1 i 5% ATBN stwierdzono występowanie synergizmu. Odnotowany wzrost naprężenia podczas odrywania dla omawianej kompozycji hybrydowej wyniósł ponad 550% i jednocześnie stanowił on maksimum osiągniętych wyników dla wszystkich kompozycji modyfikowanych za pomocą dwóch komponentów. Przy zastosowaniu dwóch modyfikatorów jednocześnie w kompozycjach hybrydowych, podczas badania wytrzymałości na ścinanie najlepszą wartość zaobserwowano z 1% ZW1 i 10% ATBN. Jednak zjawisko synergizmu wystąpiło w układzie 2% ZW1 i 5% ATBN (poprawa o ponad 150%).

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] Schröder N., Könczöl L., Doll W., Mülhaupt R.: Journal of Applied Polymer Science, 2003, nr 88, 4, s. 1040-1048.
- [5] Kinloch A.J.: „Adhesion and adhesives – science and technology” 1987 Chapman and Hall, London, 311.
- [6] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych” WNT Warszawa 2000.