

Marcin KOSTRZEWA*, **Mohammed BAKAR***,
Zbigniew PAWELEC**, **Norbert SMOLIŃSKI***

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE MIESZANIN POLIMEROWYCH O PRZENIKAJĄCYCH SIĘ SIECIACH PRZESTRZENNYCH

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER MIXTURES WITH INTERPENETRATING SPATIAL

Słowa kluczowe:

żywice epoksydowe, poliuretany, kompozyty, właściwości mechaniczne, przenikające się sieci polimerowe (IPN)

Key words:

epoxy resin, polyurethanes, mechanical properties, interpenetrating polymer networks (IPN)

Streszczenie

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją żywicy epoksydowej przez dodatek zsyntezowanych poliuretanów, które

* Politechnika Radomska, Katedra Technologii Materiałów Organicznych, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

** Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy (ITeE – PIB), ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

będą mogły być zastosowane jako matryce polimerowe w nanokompozytach. Poliuretany (PUR) zastosowane do modyfikacji żywicy epoksydowej były otrzymane z 1,6-diizocyanianoheksanu (HDI) oraz glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 400 (PUR 400 HDI) i 600 g/mol (PUR 600 HDI). Zbadano wpływ dodatku (5–15% wag.) poliuretanu na właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej, takie jak: udarność, zginanie trójpunktowe, współczynnik intensywności naprężeń (KC) oraz określono budowę chemiczną otrzymanych kompozycji za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

Analiza wyników wskazuje, że dodatek otrzymanych poliuretanów, a szczególnie na bazie glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 400 g/mol (PUR 400 HDI), znacząco poprawia właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej, co może być spowodowane utworzeniem struktury przenikającej się sieci polimerowej (IPN).

WPROWADZENIE

Wzajemnie przenikające się sieci polimerowe zbudowane z dwu lub więcej polimerów to stosunkowo nowe materiały inżynierskie, które mogą być również wykorzystane do otrzymywania nanokompozytów jako matryce polimerowe.

Do IPN zalicza się układy dwuskładnikowe, w których obydwa użyte polimery sieciują niezależnie od siebie, tzw. full-IPN lub tylko jeden ze składników tworzy usieciowaną strukturę przestrzenną, drugi występuje w formie liniowego lub rozgałęzionego polimeru nieusieciowanego, niezwiązanego z polimerem usieciowanym. Tego typu układy mogą być otrzymane z użyciem polimerów termoplastycznych, np. polieterosulfon (PES), polieteroeteroketon (PEEK), polimetakrylan metylu (PMMA). Mogą one stanowić odrębną fazę lub zostać wbudowane w sieć żywicy epoksydowej. Jednak termoplasty niereagujące z żywicami epoksydowymi stosuje się rzadko. W takich układach nie ma wiązań chemicznych między tymi komponentami i zalicza się je do tzw. semi-IPN [L. 1, 2, 3].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań osnów polimerowych na bazie żywicy epoksydowej zmodyfikowanej liniowym poliuretanem, które mogą być zastosowane jako faza ciągła w mikro- i nanokompozytach polimerowych. Do modyfikacji żywicy epoksydowej zostały wybrane poliuretany, które z żywicą epoksydową oprócz fizycznego splecania łańcuchów polimerowych mogą reagować, tworząc wzajemnie

przenikające się sieci polimerowe z wiązaniami międzysieciowymi, tzw. szczepione IPN. Epoksydy i poliuretany można sieciować w obecności tego samego związku sieciującego bądź z wykorzystaniem dwóch odmiennych środków sieciujących. Najprostszym sposobem do otrzymania IPN jest reakcja grup izocyjanianowych poliuretanu z grupami hydroksylowymi żywicy epoksydowej [L. 4].

W przypadku modyfikacji żywic epoksydowych poliuretanami, właściwości produktu końcowego zależą w dużym stopniu od właściwości poliuretanu, a konkretniej od substratów użytych do jego syntezy. Im dłuższy łańcuch polioliu użytego do syntezy, tym większa jest ilość segmentów elastycznych w poliuretanie. Jednocześnie ze wzrostem długości segmentów giętkich obserwuje się wzrost elastyczności i wydłużenia przy zerwaniu. Następuje jednak spadek twardości, modułu sprężystości oraz wytrzymałości na ścieranie w stosunku do czystej żywicy epoksydowej [L. 5, 6].

Większość badań naukowych koncentruje się na modyfikacji żywic epoksydowych (EP) z użyciem poliuretanów wytwarzanych z 2,4-diizocyjanianu toluenu (TDI), z których wynika, że dodatek poliuretanu około 20% wag. powoduje znaczną poprawę właściwości mechanicznych [L. 7–12].

W literaturze znajduje się bardzo niewielka liczba opublikowanych prac dotyczących badania właściwości i morfologii kompozytów na osnowie żywic epoksydowych modyfikowanych poliuretanami na bazie innych diizocyjanianów, takich jak: 4,4'-difenylometanu diizocyjanian (MDI) [L. 13–15] lub heksametylenodiizocyjanian [L. 15, 16].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu poliuretanu na bazie 1,6-diizocyjanianu heksylowego i glikolu polietylenowego na właściwości mechaniczne i morfologię żywicy epoksydowej, która może być zastosowana jako matryca polimerowa do otrzymywania mikro- i nanokompozytów.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Substraty

Do otrzymania zmodyfikowanych osnów polimerowych wykorzystano krajową żywicę Epidian 5 (E-5) produkcji Zakładów Chemicznych „Organika Sarzyna” ($M = 380 \text{ g/mol}$, lepkość w temp. 25°C : $30000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $d_{20} = 1,17 \text{ g/cm}^3$, LEP: $0,49\text{--}0,52 \text{ ml/100 g}$ utwardzaną trietylo-

notetraaminą (utwardzacz Z1). Do syntezy poliuretanów wykorzystano surowce wyprodukowane przez firmę Merck, (Niemcy): 1,6-diizocyjanian heksanu oraz glikole polietylenowe o masach cząsteczkowych 400 g/mol (PEG 400, LOH = 212,89 mgKOH/1g) i 600 g/mol (PEG 600, LOH = 168,99 mgKOH/1g). Jako katalizator zastosowano dilaurynian dibutylocyny.

Przygotowanie substratów

Poliiole użyte w pracy były odwadniane z użyciem destylacji azeotropowej z toluenem, następnie pozostałości toluenu usunięto przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Po oczyszczeniu dla każdego polioliu oznaczono liczbę hydroksylową zgodnie z normą PN-93/C-8905203.

Synteza prepolimeru poliuretanowego

Do syntezy prepolimeru poliuretanowego użyto dwa rodzaje polioli: glikol polietylenowy PEG 400 i PEG 600 oraz 1,6-diizocyjanian heksanu. Syntezę poliuretanu przeprowadzono w atmosferze gazu obojętnego (azotu) w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr. Do reaktora wprowadzono 50 g polioliu i 0,2 g (0,25 cm³) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora, a następnie dodawano diizocyjanian. Reakcje prowadzono przez 10–15 min, utrzymując temperaturę poniżej 20°C.

Ilość HDI wyliczono ze wzoru:

$$m_{NCO} = \frac{I_{NCO} * GR * LOH}{56,1} \quad (1)$$

gdzie: m_{NCO} – masa diizocyjanianu na 1000 g polioliu, [g]

I_{NCO} – indeks izocyjanianowy (1,05),

GR – gramorównoważnik HDI; 84,1 [g/mol],

LOH – liczba hydroksylowa polioliu, [mg/g],

56,1 – gramorównoważnik KOH, [g/mol].

Przygotowanie próbek do badań

Aby określić wpływ modyfikatora PUR na właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej, przygotowano próbki z różną zawartością poliuretanów (5%, 10%, 15%).

Kompozycje były przygotowane w zlewce o pojemności 250 cm³, w której umieszczono żywicę epoksydową z wyliczoną ilością poliuretanu.

Zawartość zlewki poddano 5 minutowej homogenizacji przy 2400 obr./min. Następnie mieszaninę umieszczono w suszarce próżniowej w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Po odpowietrzeniu do kompozycji epoksydowo-poliuretanowej dodano stechiometryczną ilość utwardzacza (Z-1) i mieszano przez kolejnych 5 minut. Następnie mieszaninę wylano do form i odstawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej, po czym próbki dotwardzono przez 3 godziny w temperaturze 80°C. W ten sam sposób przygotowano próbki zerowe, czyli żywicy epoksydowej utwardzonej bez modyfikatora.

METODYKA BADAŃ

Otrzymane kompozycje poddano badaniom mechanicznym:

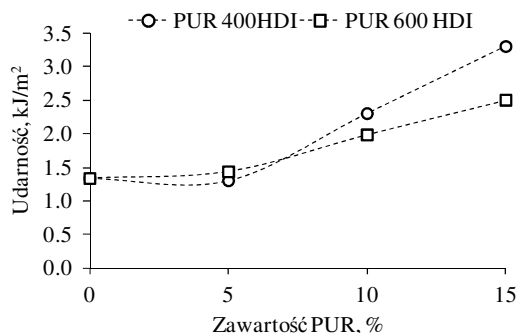
- udarność metodą Charpy'ego na aparacie Zwick 5012 dla próbek o wymiarach 10x80x4 mm z karbem 1 mm zgodnie z normą ISO 179;
- odporność na trójpunktowe zginanie próbek o wymiarach 10x80x4 mm zgodnie z normą PN-EN ISO 178:2011 z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 5566 w temperaturze pokojowej przy rozstawie podpór 60 mm i prędkości zginania 5 mm/min;
- krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_C podczas trójpunktowego zginania na próbkach o wymiarach 10x80x4 mm z karbem 1 mm.

Ponadto zarejestrowano widma FTIR za pomocą spektrofotometru IRT C JASCO Japan wyposażonego w detektor MCT w celu określenia budowy chemicznej otrzymanego materiału.

ANALIZA WYNIKÓW

Na **Rys. 1** przedstawiono zmiany udarności kompozycji epoksydowych wg metody Charpy'ego dla próbek z karbem 1 mm w zależności od zawartości modyfikatora polimerowego PUR 400 i PUR 600.

Na podstawie analizy danych przedstawionych na **Rys. 1** stwierdzono, że zastosowane poliuretany powodują istotny wzrost udarności żywicy przy zawartości powyżej 5% wag. Największą udarność wynoszącą 3,3 kJ/m² uzyskano dla kompozycji zawierającej 15% PUR 400, co stanowi poprawę o ponad 150% w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową. Tak znaczący wzrost udarności jest spowodowany obecnością poliuretanów o elastycznych segmentach pochodzących od glikoli polietylenowych użytych do syntezy.



Rys. 1. Wpływ zawartości poliuretanów (PUR 400 i PUR 600) na udarność żywicy epoksydowej

Fig. 1. Influence of the polyurethanes content (PUR 400 and PUR 600) on the impact strength of epoxy resin

Wszystkie otrzymane kompozycje epoksydowe poddano również badaniom odporności na trójpunktowe zginanie. Na podstawie uzyskanych danych obliczono wartość naprężenia, odkształcenia oraz energię przy zginaniu niezbędną do zniszczenia próbki. Wyniki badań przedstawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Wyniki badań trójpunktowego zginania próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej poliuretanami

Table 1. Three-point bending test results for polyurethane – modified epoxy resin

Rodzaj kompozycji	Naprężenie zginające MPa	Odkształcenie zginające $\cdot 10^{-2}$	Energia przy zginaniu kJ/m ²
Epidian 5	75,4	2,6	6,4
Epidian 5 +5% PUR 400HDI	85,5	4,1	6,5
Epidian 5 + 10% PUR 400HDI	101,8	5,3	7,4
Epidian 5 + 15% PUR 400HDI	120,5	6,4	7,7
Epidian 5 + 5% PUR 600HDI	94,0	4,5	6,4
Epidian 5 + 10% PUR 600HDI	102,0	5,4	7,2
Epidian 5 + 15% PUR 600HDI	109,4	6,1	8,4

Z danych przedstawionych w **Tabeli 1** wynika, że wraz ze wzrostem udziału wagowego poliuretanów (PUR 400 i PUR 600) wzrastają wartości naprężenia zginającego. Najwyższą wartość naprężenia wykazuje kompozycja zawierająca 15% PUR 400 HDI. W tym przypadku naprężenie wzrosło o 60% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową, natomiast w przypadku 15% PUR 600HDI wzrost ten wynosi około 45%.

Można również stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości zastosowanych modyfikatorów odkształcenie przy zginaniu rośnie praktycznie w ten sam sposób, jak naprężenie zginające. Maksymalna wartość odkształcenia zginającego zwiększa się w porównaniu z czystą żywicą o blisko 150% dla PUR 400 HDI, natomiast dla PUR 600 HDI jest tylko nieznacznie niższa.

Przedstawione wyniki świadczą, że zastosowanie poliuretanów na bazie HDI i glikoli polietylenowych o masie cząsteczkowej w zakresie 400÷600 g/mol powoduje uelastycznienie żywicy epoksydowej przy jednoczesnym wzroście naprężenia zginającego, jak również poprawę udurowienia, co świadczy o uzyskaniu efektu wzmocnienia. Właściwości mechaniczne modyfikowanej żywicy epoksydowej wskazują, że zastosowane poliuretany nie działają tylko jako plastyfikatory matrycy.

Obliczone wartości energii niezbędnej do zniszczenia próbki podczas trójpunktowego zginania również potwierdzają, że otrzymane matryce polimerowe są znacznie odporniejsze na zniszczenie.

Wzrost energii dla kompozycji zawierających 15% poliuretanów wskazuje, że żywica epoksydowa modyfikowana poliuretanami wykazuje większą wytrzymałość mechaniczną. Zaobserwowany efekt wzmocnienia może być spowodowany powstaniem struktury wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN). Zastosowanie tego typu osnowy epoksydowej może skutkować uzyskaniem kompozytu o znacznie lepszych właściwościach wytrzymałościowych.

Dla otrzymanych matryc polimerowych kompozytów obliczono również wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_C), który charakteryzuje materiał pod względem odporności na propagację pęknięcia przy niskiej prędkości deformacji [L. 17]:

$$K_c = \frac{3 \cdot P \cdot L \cdot a^{1/2}}{2 \cdot B \cdot w^2} Y\left(\frac{a}{w}\right) \quad (2)$$

gdzie: P – siła, (N);

L – odległość między podporami, [m],

a – długość karbu, [m],

w – szerokość próbki, [m],

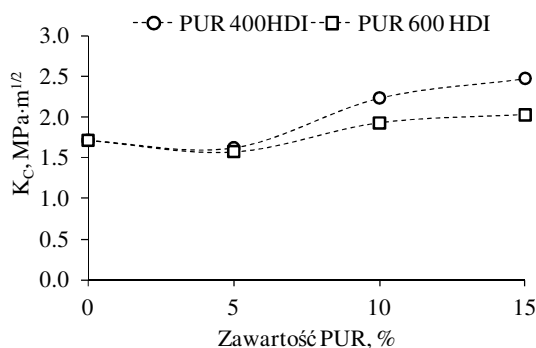
B – grubość próbki, [m],

Y – współczynnik geometryczny.

Współczynnik geometryczny Y zależy od rozmiarów próbki, sposobu obciążenia oraz miejsca karbu. Przy trójpunktowym zginaniu próbek zawierających jednostronną szczelinę Y został obliczony wg wzoru:

$$Y\left(\frac{a}{w}\right) = 1,97 - 3,07\left(\frac{a}{w}\right) + 14,53\left(\frac{a}{w}\right)^2 - 25,11\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 25,80\left(\frac{a}{w}\right)^4 \quad (3)$$

Wyniki obliczeń przedstawiono na **Rys. 2**.

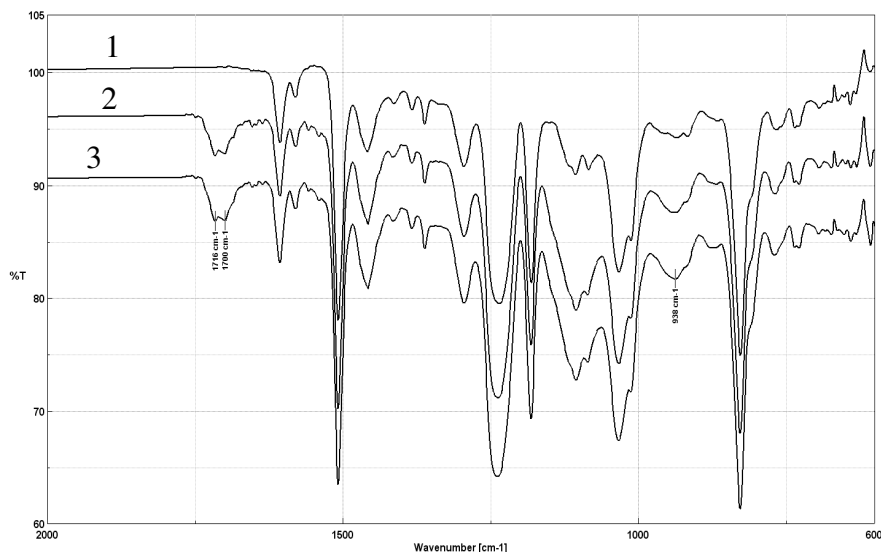


Rys. 2. Wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_C) w zależności od zawartości poliuretanu w żywicy epoksydowej

Fig. 2. Values of the critical stress intensity factor (K_C) depending on the content of polyurethane in epoxy resin

Z **Rys. 2** wynika, że dodatek modyfikatora poliuretanowego powyżej 5% wag. powoduje zauważalny wzrost wartości współczynnika K_C w stosunku do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Najwyższą wartość K_C wykazuje kompozycja zawierająca 15% PUR 400 HDI, która wynosi 2,5 MPa·m^{1/2} w porównaniu z 1,7 MPa·m^{1/2} dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. W przypadku modyfikacji 15% wag. PUR 600 HDI współczynnik K_C również jest większy niż dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej, ale wynosi 2 MPa·m^{1/2}. Wzrost K_C następuje dopiero przy dodaniu 10% wag., a przy zawartości 15% wag. w przypadku obu typów poliuretanów osiąga wartości maksymalne.

W celu zbadania budowy chemicznej otrzymanych kompozycji zarejestrowano ich widma w podczerwieni (FTIR). Porównanie widma FTIR kompozycji zawierających 15% wag. poliuretanów z widmem czystej żywicy epoksydowej przedstawiono na **Rys. 3**.



Rys. 3. Widma FTIR żywicy epoksydowej (1), kompozycji zawierających 15% poliuretanów PUR 400 HDI (2) i PUR 600 HDI (3)

Fig. 3. FTIR spectra of: epoxy resin (1), composites containing 15% PUR 400 HDI (2), and composites containing 15% PUR 600 HDI (3)

Z porównania uzyskanych widm w podczerwieni (**Rys. 3**) wynika, że w widmach modyfikowanych kompozycji występuje podwójne pasmo o liczbie falowej ok. 1716 i 1700 cm⁻¹ odpowiadające grupom uretanowym i związane z obecnością modyfikatora poliuretanowego w żywicy epoksydowej. Na widmach widoczne są również piki o dużej intensywności w zakresie od 1000 cm⁻¹ do 1600 cm⁻¹ związane z obecnością podstawionych pierścieni aromatycznych pochodzących od bisfenolu A – głównego składnika żywicy epoksydowej, jednak ich obecność nie ma wpływu na analizę budowy chemicznej otrzymanych kompozycji.

Pozostałe piki charakterystyczne odpowiadające drganiom rozciągającym grup hydroksylowych –OH o liczbie falowej 3366 cm⁻¹ (dla lepszej przejrzystości widma przedstawiono tylko w zakresie 2000–600 cm⁻¹), jak również pasmo odpowiadające drganiom grup epoksydowych w zakresie 938 cm⁻¹ nie zmieniają swojej intensywności, co może świadczyć o utworzeniu struktury przenikających sieci polimerowych (IPN).

O powstaniu przenikającej się sieci polimerowej w układzie żywica epoksydowa/poliuretan może również świadczyć wyraźny wzrost parametrów wytrzymałościowych. Zwiększenie o 60% wartości naprężenia

zginającego przy zerwaniu kompozycji zawierającej 15% wag PUR 400HDI przy uwzględnieniu braku wiązań chemicznych pomiędzy żywicą epoksydową a poliuretanem, potwierdzonych widmami FTIR, może być spowodowane utworzeniem struktury IPN. Wymaga to jednak przeprowadzenia dalszych badań za pomocą SEM/EDS i/lub AFM.

WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań można stwierdzić, że dodatek 15% wag. poliuretanu na bazie HDI i glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 400 g/mol (PUR 400 HDI) poprawia w znaczący sposób właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej, dzięki czemu kompozycja ta może być wykorzystana jako matryca polimerowa do otrzymywania mikro- i nanokompozytów.

Zaobserwowany efekt wzmocnienia może być wynikiem powstania struktury przenikających się sieci przestrzennych, ale wymaga to dalszych szczegółowych badań obejmujących morfologię układu na poziomie mikroskopowym.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym „Innowacyjna Gospodarka”.

LITERATURA

1. Anzlovar A., Zigon M.: Semi-interpenetrating polymer networks with varying mass ratios of functional urethane and methacrylate prepolymers. *Acta Chim. Slov.* 2005, 52, p. 230–237.
2. Cassidy E.F., Frisch H.L., Xiao H.X., Frisch K.C.: Two-component interpenetrating polymer networks (IPN's) from polyurethane and epoxies. *Journal of Elastomers and Plastics* 1984, 16, p. 84–92.
3. Sperling L.H.: Interpenetrating polymer network: An overview. In Klempner D., Sperling L.H., Utracki L.A.: *Interpenetrating Polymer Network*. Washington D.C.: American Chemical Society, 1994, vol. 239, p. 3–38.
4. Pokropski T., Balas A.: Żywice epoksydowe i poliuretany – wzajemne oddziaływanie modyfikujące. *Polimery*, 2003, 48, s. 591–597.
5. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.

6. Harani H., Fellahi S., Bakar M.: Toughening of epoxy resins using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70, p. 2603–2618.
7. Li Y., Mao S.J.: A study on the glass transition behavior and morphology of semi-interpenetrating polymer networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34, p. 2371–2375.
8. Raymond M.P., Bui V.T.: Epoxy/castor oil graft interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 70, p. 1649–1659.
9. Sung P.H., Wu W.G.: Graft copolymer networks of polyurethane and epoxy structures I. Dynamic mechanical properties. *European Polymer Journal* 1994, 30, p. 905–909.
10. Park S.J., Jin J.S.: Energetic studies on epoxy–polyurethane interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 82, p. 775–780.
11. Bakar M., Duk R., Przybyłek M., Kostrzewa M.: Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane, *Journal of Reinforced Plastic Composites* 2009, 28, p. 2107–2118.
12. Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M. Siwek E.: Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* 2010, 119, p. 2925–2932.
13. Cristea M., Ibanescu S., Cascaval C.N., Rosu D.: Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks. *High Performance Polymers* 2009, 21, p. 608–623.
14. Wang H.H., Chen J.C.: Toughening of epoxy resin by reacting with functional terminated-polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 57, p. 671–677.
15. Pan C.Y., Qi L.W., Liu Y.: Properties improvement of epoxy resin using prepolymers prepared from diisocyanates and 3,9-dihydroxyethyl-3',9'-dibenzyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro(5,5)undecane. *European Polymer Journal* 1999, 35, p. 1813–1819.
16. Ong S., Ismail J., Abu Bakar M., Rahman I.A., Sipaut C.S., Chee C.K.: Polyurethane-modified epoxy resin: Solventless preparation and properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 111, p. 3094–3103.
17. Bakar M.: Właściwości mechaniczne materiałów polimerowych, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009.

Recenzent:
Dariusz BIELIŃSKI

Summary

The present work deals with the preparation and properties evaluation of epoxy resin modified with polyurethane. These latter were obtained with hexane 1.6-diisocyanate (HDI) and polyethylene glycol of molecular weight 400 (PUR 400HDI) and 600 g/mol (PUR 600HDI). Impact strength, flexural strength and strain, critical stress intensity factor (K_{IC}) as well as energy at break were evaluated as function of PUR content. The structures of obtained composites were examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The analysis of the obtained results indicated that the addition of PUR 400HDI, significantly improved the mechanical properties of epoxy resin by the formation of interpenetrating polymer network.