

Martyna ROSZOWSKA, Joanna MASIEWICZ, Marcin KOSTRZEWA, Jowita SZYMAŃSKA  
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu,  
Katedra Materiałów Organicznych  
e-mail: m.kostrzewa@uthrad.pl

## Właściwości wytrzymałościowe żywicy epoksydowej zmodyfikowanej termoplastami

**Streszczenie:** *Celem pracy była modyfikacja żywicy epoksydowej (Epidian 5) tworzywami termoplastycznymi (PMMA, PAB PVC, ABS, PC lub PB) i sprawdzenie wpływu tych modyfikacji na właściwości wytrzymałościowe żywicy. Do usieciowania każdej kompozycji użyto tego samego utwardzacza - trietylenotetraamine (Z1). Przygotowywano i testowano serię kompozycji zawierającej 5 albo 10% wag. termoplastu. Na podstawie wyników porównano wpływ dodatku wybranych polimerów termoplastycznych na właściwości żywicy epoksydowej. Sposób zmieszania żywicy i termoplastu był dobierany indywidualnie do modyfikatora. Oznaczono właściwości wytrzymałościowe takie jak: udarność, współczynnik krytycznej intensywności naprężeń (Kc) oraz odporność na trójpunktowe zginanie wraz z modułem sprężystości przy zginaniu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepsze właściwości mechaniczne wykazują kompozyty zawierające PC lub PB.*

**Słowa kluczowe:** *kompozyty polimerowe, żywica epoksydowa, termoplast, właściwości mechaniczne*

### MECHANICAL PROPERTIES EPOXY RESIN MATRIX MODIFIED WITH THERMOPLASTIC POLYMERS

**Abstract:** *This article describes the mechanical properties comparison of epoxy resin/thermoplastic polymer system. For the preparation of composites thermoplastic modifier: PMMA, PAB, PVC, PC and PB were used. Polymeric modifiers were incorporated in epoxy resin using specific method for each polymer. All composites contained 5 or 10% w/w of polymeric modifier were cured at room temperature using triethylenetetramine as a curing agent. For all obtained composites fracture toughness and flexural properties were determined. It was found that the best mechanical properties exhibit composites containing polycarbonate or polybutadiene as a polymeric additive.*

**Keywords:** *composites, epoxy resin, thermoplastic polymer, mechanical properties*

## 1. WPROWADZENIE

Żywice epoksydowe są materiałami o niezwykle dużym potencjale przetwórczym. Przekształcanie ich w nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa prowadzi do uzyskania materiałów o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i odporności. Jednak ze względu na kruchość nie możliwe jest wykorzystanie żywic w pewnych dziedzinach techniki, dlatego poprawę jej właściwości można uzyskać przez odpowiednie modyfikacje chemiczne lub fizyczne.

Modyfikacja to proces polegający na zmianie właściwości fizykochemicznych związku

wielkocząsteczkowego w celu polepszenia jego parametrów technicznych oraz właściwości. Wyróżniamy dwa rodzaje modyfikacji: fizyczną i chemiczną. Modyfikacja fizyczna (niekiedy zwana też mechaniczną) polega na dodaniu środków pomocniczych takich jak: plastyfikatory, napelniacze, itp., a także na działaniu na polimery czynnikami fizycznymi np. temperaturą lub promieniowaniem. Modyfikacja chemiczna polega na wprowadzeniu związków reagujących z substancją podstawową – polimerem. Otrzymujemy w ten sposób możliwość uzyskania nowych kompozycji lub materiałów. W przypadku modyfikacji che-

micznej zmienia się struktura związku wielko-cząsteczkowego ponieważ może być związana z wprowadzaniem nowych grup funkcyjnych (np.: wprowadzanie atomów chlorowców), przereagowaniem istniejących grup funkcyjnych (np. estryfikacja), szczepienie innych łańcuchów polimerowych na łańcuchu głównym itp. [1,2,3,4].

W celu poprawienia właściwości takich jak temperatura zeszklenia, moduł sprężystości i naprężenie przy zerwaniu dodaje się do żywicy epoksydowej różne polimery termoplastyczne o dużej wytrzymałości. W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad układem żywica epoksydowa-polimer termoplastyczny. Typowe termoplasty nie reagują z żywicami epoksydowymi. Najczęściej stosuje się kompozycje, w których do żywicy epoksydowej dodaje się niewielką ilość polimeru termoplastycznego w celu uplastycznienia. [5].

Ważne miejsce w przetwórstwie żywic zajmują polimery akrylowe, spośród których polimetakrylan metylu (PMMA) i poliakrylan butylu (PAB) stały się przedmiotem badań nad uzyskaniem poprawy właściwości żywicy epoksydowej. Polimery akrylowe są produktem polimeryzacji rodnikowej najczęściej: kwasu akrylowego, matakrylowego lub pochodnych estrów czy amidów. Sieciowanie żywic z polimerami akrylowymi przebiega w wyniku reakcji między grupami epoksydowymi a grupami karboksylowymi, zawartymi w akrylanach. Już wcześniej wielu naukowców przeprowadziło doświadczenia z wykorzystaniem akrylanów. Wagner J. Leistner A. i Fabrycy E poddali modyfikacji żywicy epoksydową wprowadzając monomer Bis-GMA (bismetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu A). Wprowadzenie 30% dodatku Bis-GMA pozwoliła uzyskać najlepszą kompozycję biorąc pod uwagę szybkość sieciowania i właściwości mechaniczne [6]. Inny zespół węgierskich naukowców zastosował polimetakrylanu metylu (PMMA) jako modyfikatora żywic epoksydowych. Przeprowadzone doświadczenie wykazało, że zwiększanie zawartości PMMA

w żywicy powodowało poprawę odporności kompozycji na kruche pękanie oraz wzrost temperatury zeszklenia [7].

Ashida wraz z zespołem przeprowadził modyfikację żywicy epoksydowej polimetakrylanem metylu i polikwasom akrylowym. Podobnie jak w zespole węgierskich naukowców stwierdzono wzrost odporności na kruche pękanie, ale także wykazano, że kompozycja osiągnęła zwiększenie absorpcji ciepła (poprzez wytworzenie się wiązań między matrycą żywicy epoksydowej i polimerem akrylowym) i właściwości wytrzymałościowych [8].

Zbadano również wpływ dodatku różnej zawartości poliwęglanu na reokinetykę żywicy epoksydowej [9]. Stosowano układ reaktywny eterodiglicydowego bisfenolu A usieciowany za pomocą 4,4' – diaminodifenylosulfonu mieszany z poliwęglanem i żywicą epoksydową. Poliwęglan był wprowadzany przez mieszanie stopionego polimeru na gorąco oraz przez rozpuszczenie w rozpuszczalniku. Kineetyka była analizowana przez skaningową kalorymetrię różnicową, a zmiany właściwości reologicznych żywicy epoksydowej podczas usieciowania były badane za pomocą reometru dynamicznego. Stwierdzono, że proces mieszania miał wpływ na reakcję polimeryzacji. Natomiast podczas mieszania poliwęglanu z żywicą epoksydową za pomocą rozpuszczalników, obecność poliwęglanu zmieniła szybkość reakcji konwersji końcowej i czas żelowania układu.

Jako modyfikatory żywic epoksydowych stosowane są również inne termoplasty. Przede wszystkim są to małowielko-cząsteczkowe ciekłe kopolimery butadienowo – akrylonitrylowe z reaktywnymi końcowymi grupami karboksylowymi lub aminowymi, elastomery akrylowe, poliwęglany, poli(chlorek winylu). Duże znaczenie mają kompozycje poli(chloru winylu) z żywicami epoksydowymi. Kompozycje te mogą mieć różny charakter w zależności od stosunku ilościowego obu tych składników oraz od dodatku utwardzacza. Do żywic epoksydowych utwardzonych można dodawać 200 - 400 nst PVC otrzymując gęste pasty, które po

utwardzeniu mają postać jednorodnego odlewu o właściwościach samogasnących. Bardzo często stosuje się w kompozycjach z PVC oleje roślinne jako plastyfikatory. Kompozycje tego typu mogą zawierać znaczną ilość epoksydowanego oleju w połączeniu z utwardzaczem bezwodnikowym - wówczas po utwardzeniu tworzywa te mogą być twarde i sztywne lub kauczokopodobne w zależności od składu chemicznego kompozycji. Powszechnie stosuje się epoksydowane oleje roślinne jako dodatek do zmiękzonego PVC w ilości kilku procent. Wówczas, epoksydowany olej pełni funkcję zmiękczacza epoksydowego, który odgrywa również rolę stabilizatora, wiążąc chlorowódor wydzielający się podczas termicznego rozkładu PVC [10].

Z kolei wprowadzenie polichloru winylu do żywicy epoksydowej w postaci plastizolu było tematem badań zespołu z Uniwersytetu w Alicante [11]. Zaobserwowano małą stabilność cieplną plastizolu, w związku z tym wystąpił również spadek odporności termicznej otrzymanego produktu. Zbadane właściwości mechaniczne wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora wystąpił spadek wytrzymałości na rozciąganie. Dodanie modyfikatora doprowadziło do zmniejszenia modułu Younga.

Innymi sposobami modyfikacji kruchych polimerów jest wprowadzenie mieszania składników w układzie rdzeń - skorupa (ang. „Core-Shell”), które poprawiają mieszalność składników. Mogą to być lateksy polibutyloakrylowe („core”) z zewnętrzną sfunkcjonalizowaną i usieciowaną warstwą z poli(metakrylanu metylu) („Shell”) [12,13].

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że dodatek termoplastu może poprawiać właściwości mechaniczne polimerów.

W niniejszej pracy podjęto próbę wytworzenia kompozytów zbudowanych z układu żywicy epoksydowa/termoplast. Do modyfikacji zastosowano: polimetakrylan metylu (PMMA), poliakrylanu butylu (PAB), polichlorek winylu (PVC), kopolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polibutadien (PB) i poliwęglan (PC).

## 2. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Do otrzymania kompozytów polimerowych jako osnowę wybrano handlową żywicę epoksydową Epidian 5 (Ciech Sarzyna S.A.), którą modyfikowano różnymi tworzywami termoplastycznymi (PMMA, PAB, PVC, ABS, PC lub PB)

### EP/PMMA, EP/PAB

Odpowiednią ilość MMA lub AB wymieszaną z 0,1% wag. inicjatora poddano polimeryzacji w temp. 85°C aż zaobserwowano wzrost lepkości (konsystencja syropu), po czym dodano do niej uprzednio podgrzaną do 80°C żywicę epoksydową i przy intensywnym mieszaniu kontynuowano proces przez kolejną godzinę w temp. 80-90°C, a następnie homogenizowano przez 10 min mieszadłem ultradźwiękowym. Do tak przygotowanej schłodzonej kompozycji zawierającej 5, 10% PMMA lub PAB została dodana stechiometryczna ilość środka utwardzającego, po czym poddano ją jeszcze 5 minutowemu mieszaniu wolnoobrotowym mieszadłem laboratoryjnym.

### EP/PVC

Przygotowanie kompozycji z dodatkiem PVC przebiegało w 3 etapach. W pierwszym etapie utarło w młynku sproszkowany PVC, ftalan dibutyli i stearynian Ca. Mieszaninę ucierano do uzyskania konsystencji pasty. W kolejnym etapie do żywicy epoksydowej Epidian 5 dodano pastę PVC i poddano zdyspergowaniu na mieszadle mechanicznym przez 30 min i na mieszadle ultradźwiękowym przez 10 min. W ostatnim etapie po dokładnym rozmieszaniu kompozycji i ochłodzeniu dodano utwardzacz Z1 wymieszano całość i wylano kompozycję.

### EP/ABS

Przygotowanie kompozycji z dodatkiem ABS przebiegało w kilku etapach. W pierwszym rozpuszczano granulki ABS-u w acetonie. W drugim etapie do żywicy epoksydowej dodano rozpuszczony ABS i poddano zdyspergowaniu na mieszadle mechanicznym przez 30 min i na mieszadle ultradźwiękowym przez 10 min. W ostatnim etapie po dokładnym rozmieszaniu kompozycji i ochłodzeniu dodano utwardzacz Z1 wymieszano całość.

### EP/PC

Roztwór poliwęglanu w dichlorometanie wymieszano z żywicą epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego przez 20 minut w temperaturze 40°C po upływie tego czasu mieszaninę umieszczono w komorze próżniowej i odgazowywano rozpuszczalnik w temp. 100-110°C pod wysokim ciśnieniem, aż do zaniku pęcherzyków. Po dodaniu rozpuszczalnika mieszaninę ochłodzono do temp. 20°C, dodano odpowiednią ilość utwardzacza i mieszano przez 10 minut mieszadłem mechanicznym.

### EP/PB

Do żywicy epoksydowej Epidian 5 dodano określoną ilość polibutadienu. Zawartość zlewki mieszano w temperaturze 40°C za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie mieszaninę chłodzono do temp. 20°C i dodano utwardzacz, mieszając przez 10 minut mieszadłem mechanicznym.

W celu porównania właściwości wszystkie kompozycje zawierały 5 i 10% termoplastu. Kompozycje zawierające termoplasty były utwardzane przez 24h w temperaturze pokojowej przy użyciu trietylenotetraaminy (Utwardzacz Z-1) oraz dotwardzane przez 3 godz. w 80 °C.

## 3. OPIS BADAŃ

Otrzymane kompozycje poddano badaniom wytrzymałościowym w celu określenia zależności pomiędzy składem kompozycje, zawartością modyfikatorów a ich właściwościami mechanicznymi. Odporność na propagację pęknięcia określono przez pomiar udarności wg. metody Charpy'ego (aparatury Zwick 5012) wg. normy PN-EN ISO 179 w temperaturze pokojowej. Użyto próbek o wymiarach 80mm x 10mm x 4mm z karbem głębokości 1mm. Badanie przeprowadzono na młocie o energii 2 J i rozstawie podpór 60 mm. Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_C$  oznaczono podczas trójpunktowego zginania. W przypadku oznaczania  $K_C$  zastosowano identyczne wymiary próbek jak dla udarności.

Określono również odporność na zginanie

wyrażone w postaci naprężenia i odkształcenia przy zniszczeniu, modułu i energii do zniszczenia. Badanie wytrzymałości na zginanie trójpunktowe wykonano na aparaturze Zwick Z010 wg. normy PN-EN ISO 178 (temperatura pokojowa, prędkości 5 mm/min, beleczki 80mm x 10mm x 4mm, rozstaw podpór 60mm).

Rezultaty badań podano w postaci średnich arytmetycznych z 5 pomiarów dla każdego typu kompozycje.

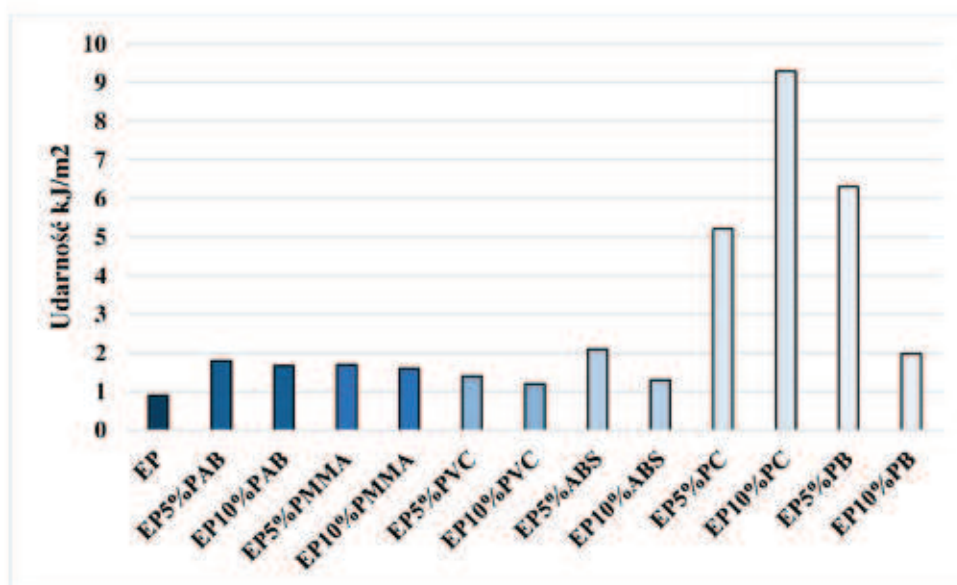
## 4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na początku określono wpływ zastosowanej modyfikacji składu na odporność na pęknięcie. W tym celu przeprowadzono badania udarności i oznaczono również krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_C$ . Na wykresach (Rys. 1 i 2) przedstawiono średnie wartości udarności jakie uzyskano podczas badań próbek.

Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, że najwyższy wynik udarności wykazała próbka na bazie żywicy epoksydowej zawierająca 10% PC. Próbkę z poliwęglanem i polibutadienem wykazują znacznie lepszą udarność od czystej żywicy jak również od żywicy zawierającej inne termoplasty. Dodatkowo można stwierdzić, że wszystkie próbki mają lepszą udarność od czystej żywicy epoksydowej.

Kolejnym badaniem jakie przeprowadzono było oznaczenie wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_C$ . Na wykresie poniżej przedstawiono porównanie średnich wartości uzyskanych podczas tego badania dla kompozycje z osnową z żywicy epoksydowej zmodyfikowanej tworzywami termoplastycznymi (Rys. 2).

Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że wszystkie próbki wykazują wyższą wartość  $K_C$  w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Maksymalną wartość  $K_C$  wynoszącą 4,3 MPa m<sup>1/2</sup> uzyskano przy kompozycje EP5%PAB, co stanowi poprawę o blisko 360% w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Kompozycje EP5%PC wykazała wartość na podobnym poziomie.



Rys. 1. Porównanie wyników udarności

Fig. 1. Comparison of impact strength values

W tabeli 1 zestawiono porównanie właściwości wytrzymałościowych kompozytów zawierających termoplasty.

Na podstawie otrzymanych wyników badań zestawionych w tabeli 1 można stwierdzić, że każda kompozycja ma lepsze właści-

wości od czystej żywicy epoksydowej. Lepsze właściwości wytrzymałościowe wykazywały próbki z mniejszą zawartością modyfikatora. W każdym przypadku kompozyty o zawartości 5% termoplastu wykazywały lepsze parametry wytrzymałościowe niż te same próbki

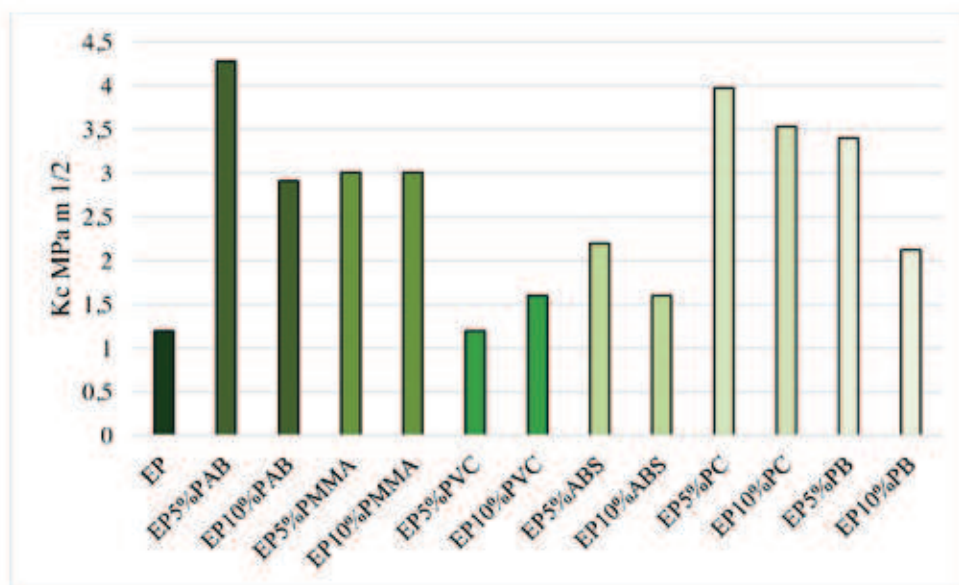
Tab. 1. Wybrane właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej zmodyfikowanej termoplastami

Tab. 1. Selected mechanical properties of epoxy resin modified with thermoplastics

Symbol kompozycji	Naprężenie przy zniszczeniu MPa	Energia przy zniszczeniu (kJ/m <sup>2</sup> )	Moduł zginania GPa
EP	58,7	5,6	2,3
EP5%PAB	130,0	22,8	3,2
EP10%PAB	113,3	16,4	2,8
EP5%PMMA	109,3	18,2	3,1
EP10%PMMA	111,0	17,5	2,8
EP5%PVC	62,0	4,0	2,4
EP10%PVC	57,5	2,0	2,1
EP5%ABS	53,6	1,6	2,3
EP10%ABS	35,6	2,2	1,5
EP5%PC	121,8	27,3	3,5
EP10%PC	107,1	24,0	3,3
EP5%PB	80,4	7,6	3,2
EP10%PB	43,2	3,4	2,5

o zawartości 10% napełniacza. Spowodowane to jest złym zdyspergowaniem i separacją faz z uwagi na brak mieszalności żywicy epoksydowej z termoplastem.

poddane badaniom wytrzymałościowym takim jak: udarność, odporność na trójpunktowe zginanie i oznaczenie wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_c$ .



Rys. 2. Porównanie wyników badania  $K_c$

Fig. 2. Comparison of  $K_c$  values

Najlepsze właściwości wytrzymałościowe spośród podanych tworzyw termoplastycznych wykazała próbka EP5%PC która zawierała 5% wag. PC rozpuszczonego w dichlorometanie i zdyspergowanego w żywicy epoksydowej.

Dodatek 10% PVC i ABS nie wpłynął istotnie na poprawę właściwości wytrzymałościowych tych kompozycji. Wyniki są bardzo zbliżone do właściwości niezmodyfikowanej żywicy.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozwój badań nad modyfikacją żywic epoksydowych pozwala na uzyskanie materiałów, które znajdują zastosowanie w takich dziedzinach techniki, w których niemodyfikowana żywica nie mogła być wykorzystywana ze względu na pewne wady jak np. kruchość.

Kompozyty przygotowane podczas doświadczeń prowadzonych nad niniejszą pracą zostały

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek termoplastu do żywicy epoksydowej poprawia właściwości wytrzymałościowe. Lepsze rezultaty obserwuje się przy stężeniu 5% wag.

Prawie wszystkie kompozycje wykazywały dużą poprawę właściwości w stosunku do czystej żywicy epoksydowej (wyjątkiem stanowią kompozycje z 10% PVC i ABS). Każdy spośród wykorzystanych termoplastów (PAB, PMMA, PVC, ABS, PC, PB) zwiększył udarność kompozytu niezależnie od dodanej ilości. Największym wzrostem udarności, a tym samym twardości wykazała kompozycja zawierająca 10%PC. Z kolei największym wzrostem wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_c$  odznaczała się próbka zawierająca 5% wag PAB.

Wyniki badań wytrzymałości na 3-punktowe zginanie wykazują, że w przypadku kompozytów na bazie żywicy epoksydowej i tworzywa

termoplastycznego następuje poprawa odporności na zginanie w porównaniu do czystej żywicy. Najlepszymi właściwościami charakteryzowały się kompozyty zawierające 5% wag. PC lub PAB. Energia przy zginaniu jest o ponad 4 razy większa, a wartości naprężenia przy zniszczeniu jest o ponad 60 MPa lepsza w porównaniu do wartości oznaczonych dla niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej. Kompozyty te wykazały również największą sztywność, co reprezentowane jest przez najwyższe wartości modułu zginania spośród otrzymanych materiałów kompozytowych.

Podsumowując, najlepsze właściwości wytrzymałościowe wykazał kompozyt zawierający 5%wag poliwęglanu.

## BIBLIOGRAFIA

1. Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe, *Polimery* 2002, 47, 11-12.
2. Łażniewska J.: Badania nad modyfikacją żywic epoksydowych monomerami akrylowymi, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2011.
3. Pulickel M.A., Schadler L.S., Braun P.V.: Nanocomposite science and technology, Wiley-VCH GmbH & Co.KGaA, Weinheim 2003.
4. Szlezzyngier W.: Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie, Tom I, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.
5. Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach Ł., Sacher-Majewska B.: Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań, *Chemik* 2014, 68, 4, 280-287.
6. Leistner A., Fabrycy E.: High-temperature-resistant adhesives based on epoxy and bis-methacrylate interpenetrating networks, *Polimery* 1998, 43, 11-12.
7. Blanco M., López M., Fernández R., Martín L., Riccardi C. C., Mondragon, I.: Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures. Kinetics and miscibility study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2009, 97, 3, 969-978.
8. Ashida T., Katoh A., Handa K., Ochi M.: Structure and properties of epoxy resins modified with acrylic particles, *Journal of Applied Polymer Science* 1999, 74, 12, 2955-2962.
9. Amaral M.T., Espejo A., Gonzalez-Alvarez A., Avellano M.: Effect of the Addition of a Polycarbonate on the Cure of an Epoxy Thermoset System. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2001, 20, 5, 409-416.
10. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Piełiczowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WTN, Warszawa 2002.
11. Lopez J., Gisbert S., Ferrandiz S., Vilaplana J., Jimenez A.: Modification of epoxy resins by the addition of PVC plastisols. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 67, 10, 1769-1777.
12. Becu L., Taha M., Maazouz A., Merle G.: Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks, *Journal of Materials Science*, 2002, 37, 1, 41-49.
13. Maazouz A., Sautereau H., Gerard J.F.: Hybrid-particulate composites based on an epoxy matrix, a reactive rubber, and glass beads: Morphology, viscoelastic, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 1993, 50, 4, 615-626.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 21-05-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 25-06-2018