

URSZULA SZELUGA^{1)*}, LIDIA KURZEJA^{1) 2)}, HENRYK GALINA³⁾

Modyfikacja kompozycji epoksydowo-nowolakowej reaktywnymi kauczukami oraz napełniaczem węglowym

Streszczenie — Zbadano wpływ dodatku (ilości i rodzaju) kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych o łańcuchach zakończonych grupami kwasowymi (CTBN) bądź epoksydowymi (ETBN) na właściwości mechaniczne oraz morfologię kompozycji epoksydowej składającej się z małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej typu eteru diglicydydowego bisfenolu A („Epikote 827”), nowolaku fenolowo-formaldehydowego (NZ) i 16 % mas. proszkowego napełniacza organicznego typu węgla o średnim stopniu metamorfizmu. Właściwości mechaniczne oceniano metodą statyczną i dynamiczną (DMTA). Do badania morfologii zastosowano mikroskopię optyczną i transmisyjną (TEM). Analiza DMTA wykazała wpływ ilości CTBN i ETBN na moduł zachowawczy (E') w całym przedziale temperatury pomiaru (od temperatury pokojowej do 250 °C). Wpływ dodatku kauczuków na temperaturę zeszklenia (T_g ocenianą jako maksimum $\text{tg } \delta$) badanych usieciowanych kompozycji jest nieznaczny. Stwierdzono, że obecność wyłącznie napełniacza węglowego pogarsza wytrzymałość mechaniczną i udatność kompozycji, natomiast wprowadzenie do niej układu napełniacz węglowy/kauczuk niweluje to niekorzystne oddziaływanie. Ustalono, że na właściwości mechaniczne duży wpływ wywiera morfologia i separacja faz. Optymalna ilość kauczuku (CTBN lub ETBN) wprowadzanego do kompozycji z napełniaczem węglowym bądź bez napełniacza wynosi 6 % mas., albowiem taka ilość kauczuku nie powoduje jeszcze obniżenia T_g kompozycji.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, modyfikacja, reaktywne kauczuki, napełniacz węglowy, separacja faz, właściwości mechaniczne, morfologia.

MODIFICATION OF EPOXY-NOVOLAK COMPOSITIONS WITH REACTIVE RUBBERS AND COAL AS A FILLER

Summary — The effects of types and amounts of the additives: butadiene-acrylonitrile rubbers, with carboxyl or epoxy groups as chain ends (CTBN and ETBN, respectively), on mechanical properties and morphology of epoxy composition consisting of low molecular weight epoxy resin, type Bisphenol A diglycidyl ether („Epikote 827”), phenol-formaldehyde novolak (NZ) and up to 16 wt. % of coal showing medium metamorphism degree as a filler, were investigated. Mechanical properties were evaluated using static (Table 1) and dynamic methods (DMTA, Fig. 1—6). Optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM) methods were used to study the morphology of the products. DMTA analyses results showed the effects of CTBN and ETBN on storage modulus (E') in the whole range of measurement temperature (from room temperature up to 250 °C). The effect of rubber addition on glass transition temperature (T_g , evaluated as maximum $\text{tg } \delta$) of tested cured compositions is marginal. It was found that the addition of only coal filler deteriorated mechanical strength and impact strength of the composition while introduction of a system: coal filler/rubber did not cause that adverse effect. It was also found that morphology and phase separation influenced the mechanical properties significantly (Fig. 7—10). The optimal concentration of CTBN or ETBN rubber introduced to the composition containing — or not — the coal filler is 6 wt. %. This amount of a rubber does not lower T_g of the composition yet.

Key words: epoxy resins, modification, reactive rubbers, coal filler, phase separation, mechanical properties, morphology.

KRUCHOŚĆ USIECIOWANYCH POLIMERÓW — PRÓBY PRZECIWDZIAŁANIA

Usieciowane żywice epoksydowe (EP), charakteryzujące się dużą sztywnością, wytrzymałością mechaniczną i odpornością cieplną, znalazły powszechne zastosowanie w bardzo licznych gałęziach przemysłu (por. np. [1—4]). Dzięki znakomitej adhezji do wielu materiałów stanowią one ponadto najodpowiedniejszą matrycę

polimerową do otrzymywania kompozytów zawierających włókna.

¹⁾ Zakład Karbochemii PAN, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice

²⁾ Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu, Oddział Zamiejscowy w Gliwicach, ul. Chorzowska 50, 44-100 Gliwice

³⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Aleja Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

* Autor do korespondencji — e-mail: ula@karboch.gliwice.pl

Wiadomo, że wszystkie istotne właściwości usieciowanych żywic są bezpośrednio związane z trójwymiarową siecią powstającą w procesie sieciowania. EP o dużej odporności cieplnej odznaczają się znaczną gęstością usieciowania, co powoduje, że są kruche i mało odporne na pękanie, zwłaszcza w porównaniu z termoplastami. Uzyskiwanie EP o dużej odporności cieplnej i jednocześnie dobrej odporności na pękanie stwarza wiele problemów, gdyż są to cechy wzajemnie wykluczające się [1, 5].

Od wielu lat prowadzi się badania dotyczące wzmocnienia EP i innych w wysokim stopniu usieciowanych polimerów. Mechanizm wzmocnienia kruchych materiałów polimerowych został zaproponowany niezależnie przez Kinlocha i przez Pearsona [6—9]. Chronologicznie pierwszym i wciąż jeszcze najpowszechniejszym sposobem uelastyczniania EP jest wprowadzenie do kompozycji epoksydowej elastomeru, np. typu kopolimeru butadien/akrylonitryl z końcowymi reaktywnymi grupami kwasowymi, aminowymi lub epoksydowymi [10]. Stwierdzono, że w początkowym stadium sieciowania kauczuk rozpuszcza się w kompozycji epoksydowej, natomiast w toku tego procesu następuje separacja faz i cząstki kauczuku w postaci drobnych mikrosfer zostają rozproszone w matrycy polimerowej. Taki właśnie charakter morfologiczny efektywnie wpływa na zwiększenie energii pęknięcia i na wzrost odporności na rozprzestrzenianie się pęknięć. Wytrącanie się fazy kauczukowej powoduje, że sieć epoksydowa pozostaje fazą ciągłą, obecność zaś cząstek kauczuku (1—5 μm) zwiększa odporność kompozycji na uderzenie [11, 12].

Na wzmocnienie matrycy epoksydowej wpływa przede wszystkim stopień rozproszenia w niej cząstek kauczuku, wymiar domen kauczuku oraz wzajemne oddziaływanie na granicy faz matryca—kauczuk [13—15].

Oligomery akrylonitrylu powodują jednak pogorszenie niektórych właściwości mechanicznych, np. zmniejszenie modułu sprężystości i obniżenie temperatury zeszklenia (T_g) modyfikowanych EP. Niestety w przypadku, gdy mają być one przeznaczone do zastosowań strukturalnych, wymaga się właśnie aby wytrzymałość i sztywność materiału nie pogarszały się ze wzrostem temperatury oraz aby uelastycznianie miało minimalny wpływ na obniżenie temperatury zeszklenia.

Dalsze badania nad uelastycznianiem usieciowanych kruchych polimerów wykazały, że ich odporność na pękanie można także zwiększyć w wyniku dodania stałych cząstek kauczuków o dużym ciężarze cząsteczkowym, termoplastów takich jak polisulfon, polieteroimid, polieteroaketon oraz poliwęglan [16, 17], a niekiedy także w wyniku dodania typowych napełniaczy. Stwierdzono, że poprawa wytrzymałości na pękanie materiału składającego się z kruchego polimeru i sztywnych stałych cząstek napełniacza jest zazwyczaj znacznie mniejsza, niż uzyskiwana w efekcie dodania termoplastu bądź elastomeru. Stopień wzmocnienia zależy w takim przypadku od rodzaju, wymiarów i udziału objętościowego cząstek

napełniacza w mieszaninie oraz od adhezji międzyfazowej pomiędzy napełniaczem a polimerem [18].

W literaturze można też znaleźć przykłady hybrydowego wzmocnienia [13]. W modyfikacji hybrydowej stosuje się jednocześnie cząstki stałe (np. stałego kauczuku lub napełniacza) oraz ciekły elastomer. Próbowano wprowadzenia do kompozycji składającej się z EP i utwardzacza jakiegokolwiek innego polimeru muszą towarzyszyć badania wpływu tego dodawanego materiału na proces sieciowania i na właściwości usieciowanej żywicy [1, 19].

Dotychczasowe prace nad uelastycznianiem kompozycji epoksydowych dotyczyły przeważnie EP utwardzanych aminami, natomiast niewiele publikacji opisuje uelastycznianie kompozycji epoksydowo-nowolakowych. Nowolaki stanowią jedyną grupę związków fenolowych, która znalazła powszechne zastosowanie jako utwardzacze EP. Pierwsze badania dotyczące reakcji grup fenolowych z grupami epoksydowymi prowadzone były przez Schechtera i wsp. [20], mechanizm zaś oraz kinetykę współutwardzania EP i związków fenolowych omówiono w monografiach i publikacjach (por. [1, 10, 21, 22]). Przeprowadzanie reakcji żywic epoksydowych z nowolakowymi wymaga wysokiej temperatury i długiego czasu, dlatego też często do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się przyspieszacze. Ważną grupę przyspieszaczy reakcji sieciowania żywic epoksydowych i nowolakowych, oprócz amin trzeciorzędowych, stanowią pochodne imidazolu, np. 2-metyloimidazol i 2-fenyloimidazolina [23, 24].

Niniejsza praca przedstawia wyniki fragmentu naszych badań dotyczących otrzymywania i właściwości kompozycji epoksydowych zawierających organiczne napełniacze węglowe [25—29]. Węgiel jest tanim, naturalnym surowcem występującym w dużych ilościach w Polsce i na świecie. Surowiec ten jako napełniacz polimerów jest dotychczas mało poznany. Wiadomo, że napełniacz węglowy wpływa na kinetykę reakcji sieciowania kompozycji epoksydowej a także na właściwości mechaniczne usieciowanych kompozytów [27—29].

Prezentujemy tu dane uzyskane w wyniku modyfikacji kompozycji EP/węgiel oligomerami butadienowo-akrylonitrylowymi o łańcuchach zakończonych grupami kwasowymi (CTBN) bądź epoksydowymi (ETBN). Założyliśmy, że wprowadzenie do sieci epoksydowej kauczuku spowoduje poprawę odporności materiału na uderzenie, natomiast obecność w kompozycji napełniacza węglowego zminimalizuje niekorzystny wpływ kauczuku powodujący zmniejszenie się sztywności wraz ze spadkiem T_g .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto kompozycji składającej się z żywicy epoksydowej typu eteru diglicydydowego bisfenolu A — EP827 („Epikote 827”, produkt firmy Shell Co., liczba epoksydowa $LE = 0,54 \text{ mol}/100 \text{ g}$) oraz jako środka sie-

ciującego nowolaku fenolowo-formaldehidowego — NZ (produkt firmy Zakłady Chemiczne „Organika” w Nowej Sarzynie, $T_t = 66$ °C). Kompozycja obejmowała też 2-etylo-4-metyloimidazol (EMI, produkt firmy Aldrich) stosowany w charakterze katalizatora sieciowania. Rolę napelnacza w kompozycji spełniał proszkowy węgiel (węgiel Bielszowice o średnim stopniu metamorfizmu = 83,6 % pierwiastka C, uziarnieniu do 10 μm i gęstości 1,319 g/cm^3) wprowadzany w ilości 16 % mas. Węgiel ten mielono w młynie kulowym i przesiewano przez sita wibracyjne, uzyskując określoną frakcję ziaren; stopień granulacji oznaczano stosując mikroskop optyczny. Dokładniejszą charakterystykę napelnaczy węglowych omówiliśmy w naszych pracach [27—29].

Do modyfikacji kompozycji stosowano bądź kopolimer butadien/akrylonitryl zakończony grupami karboksylowymi, o ciężarze cząsteczkowym 3550 g/mol i zawartości akrylonitrylu 18 % mas. (Hycar CTBN, 1300X8, produkt firmy B.F. Goodrich Chemical Co.) bądź też taki sam kopolimer zakończony grupami epoksydowymi (ETBN). Był on otrzymywany przez nas w wyniku reakcji kauczuku „Hycar” z nadmiarem żywicy epoksydowej w temp. 80 °C w obecności fenylofosfiny jako katalizatora.

Sposób przygotowania kompozycji

Sporządzając kompozycję podstawową żywica epoksydowa/novolak (EP827/NZ) stosowano stechiometryczną ilość grup epoksydowych w żywicy w stosunku do grup fenolowych nowolaku. Nowolak i żywicę epoksydową podgrzewano do temp. ok. 80 °C i mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego („Heidolph RZR 2041”), aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie, po odpowietrzeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, dodawano katalizator.

Kompozycje modyfikowane elastomerem otrzymywano przez rozpuszczenie reaktywnego kauczuku (CTBN lub ETBN) w żywicy epoksydowej, w temp. 80 °C, przed dodaniem środka sieciującego. Dalsze postępowanie było analogiczne jak w przypadku niezawierającej modyfikatora kompozycji epoksydowej.

Kompozycje z węglem, zawierające również kauczuk, otrzymywano dodając modyfikator po utworzeniu dyspersji wysuszonego napelnacza węglowego w EP. Dyspersję tę uzyskiwano na drodze mieszania wysokoobrotowym mieszadłem mechanicznym w temp. 100 °C w ciągu 3 h.

Wszystkie kompozycje utwardzano w temp. 150 °C przez 6 h, po czym dotwardzano w temp. 180 °C w ciągu 4 h.

Metody oceny produktów

Analiza DMTA

Dynamiczne spektrogramy mechaniczne otrzymywano przy użyciu aparatu „DMA 2980” firmy TA Instruments. Pomiary wykonywano w przedziale temperatu-

ry od pokojowej do wyższej niż temperatura zeszklenia (T_g) kompozycji; szybkość ogrzewania wynosiła 3 °C/min, częstotliwość pomiarowa 1 Hz, amplituda odkształcenia 10 μm . Stosowano próbki w postaci kształtek o wymiarach 60×12,7×3,2 mm, mocowane w uchwycie typu „dual cantilever”, pracującym w warunkach odkształcenia zginającego. Mierzono dynamiczny moduł sztywności wyrażany przez dwie składowe: moduł zachowawczy (E') określający zdolność materiału do gromadzenia energii, oraz moduł stratności (E'') odpowiadający zdolności do rozpraszania energii. Stosunek modułu stratności do modułu zachowawczego nazywa się współczynnikiem stratności mechanicznej ($\text{tg } \delta$). Temperaturę odpowiadającą maksimum $\text{tg } \delta$ przyjmowano jako temperaturę zeszklenia (T_g). Wartość modułu zachowawczego w stanie wysokiej elastyczności (E'_{pl}) oznaczano w temp. = $T_g + 50$ °C.

Właściwości mechaniczne

Oznaczano następujące właściwości mechaniczne: wytrzymałość na zginanie (σ_f) w maszynie wytrzymałościowej 0-50KN typu „Instron TTCM” (próbki wg PN-EN ISO 178), moduł Younga (E) oraz udarność (a_k) metodą Charpy’ego (próbki z karbem wg PN-81/C-89029). Pomiary te prowadzono w temp. 23 °C.

Morfologia

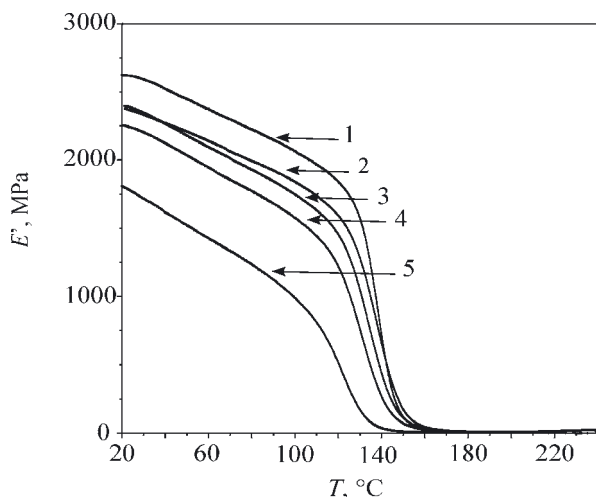
Powierzchnie zglądów kompozycji epoksydowych obserwowano z zastosowaniem mikroskopu optycznego „Neophot 21” (powiększenie 800 razy). Badania elektronomikroskopowe TEM wykonywano metodą replik dwustopniowych, stosując jako materiał replikujący poli(alkohol winylowy) (PVAL). Repliki kontrastowano platyną pod kątem 15° i wzmacniano węglem w wyniku prostopadłego jego naparowywania na próbkę. Po rozpuszczeniu PVAL preparaty oglądano pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym „Tesla BS 500” (napięcie przyspieszające 60 KV, zakres powiększeń 2500—10 000 razy).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Dynamiczne właściwości mechaniczne

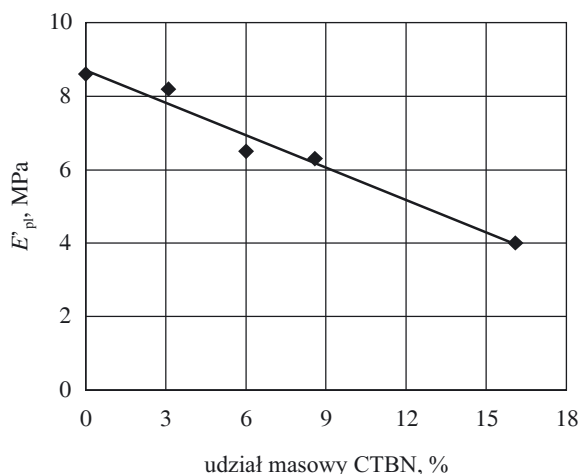
Nasze wcześniejsze badania kompozycji epoksydowo-novolakowych dotyczące wpływu ilości dodanego napelnacza węglowego na ich dynamiczne właściwości mechaniczne wykazały, że najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się w odniesieniu do kompozycji zawierających 16 % mas. napelnacza [19, 27—29]. W niniejszej pracy skoncentrowano się więc na kompozycji o takim właśnie składzie.

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury wyjściowej kompozycji epoksydowej EP 827/NZ oraz kompozycji modyfikowanych CTBN w ilości od 3,1 % mas. do 16 % mas. Obecność kauczuku powoduje zmniejszenie



Rys. 1. Moduł zachowawczy (E') w funkcji temperatury kompozycji EP827/NZ z różną zawartością CTBN: 1 — 0 % mas., 2 — 3 % mas., 3 — 6 % mas., 4 — 8,6 % mas., 5 — 16 % mas.

Fig. 1. Storage modulus (E') versus temperature for EP827/NZ compositions differing in CTBN content (wt. %): 1 — 0, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 8.6, 5 — 16

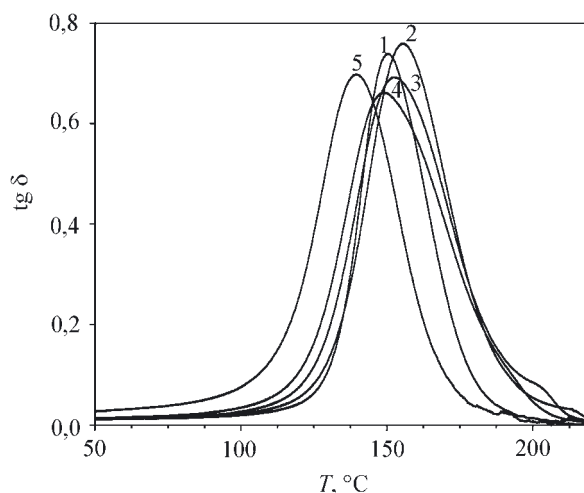


Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego w stanie wysokiej elastyczności (E'_{pl}) od udziału masowego CTBN w kompozycji epoksydowej EP827/NZ

Fig. 2. Storage modulus at rubbery-like state (E'_{pl}) versus CTBN weight fraction in EP827/NZ composition

tego modułu w całym zakresie temperatury — zarówno w stanie szklistym, jak i w stanie wysokiej elastyczności (E'_{pl}). Moduł E' kompozycji epoksydowej zawierającej 16 % mas. CTBN zmniejsza się w temperaturze pokojowej o 31 % w porównaniu z modułem wyjściowej kompozycji podstawowej.

Zgodnie z przewidywaniem, kompozycje z CTBN charakteryzują się mniejszym modułem E'_{pl} . Na rysunku 2 przedstawiono wpływ udziału masowego CTBN na wartość modułu E'_{pl} . Jak widać, większa ilość kauczuku powoduje zmniejszanie się wartości E'_{pl} , co świadczy o zmniejszeniu gęstości usieciowania kompozycji, a więc wydłużeniu odcinków łańcuchów pomię-



Rys. 3. Zależność $\tan \delta$ od temperatury kompozycji EP827/NZ z różną zawartością CTBN; oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 3. Temperature dependence of $\tan \delta$ of EP827/NZ compositions differing in CTBN content; denotations as in Fig. 1

dzy węzłami sieci (reaktywny kauczuk wchodzi w reakcję z częścią grup epoksydowych, uniemożliwiając w ten sposób ich udział w procesie sieciowania).

Stwierdzono, że także temperatura zeszklenia (określana jako temperatura odpowiadająca maksymalnej wartości $\tan \delta$) kompozycji z CTBN zależy od ilości dodanego kauczuku (rys. 3). Mianowicie, dodatek do 6 % mas. kauczuku (krzywa 2) nie powoduje obniżenia T_g kompozycji, a nawet obserwuje się niewielki jej wzrost. Można sądzić, że dopiero po przekroczeniu określonego stężenia czynnika modyfikującego ujawnia się jego plastyfikujące działanie. Poniżej tego poziomu modyfikator może wywoływać efekt przeciwny (antyplastyfikujący) i powodować wzrost sił międzycząsteczkowych w wyniku oddziaływań międzyfazowych. Ma to miejsce zwłaszcza wówczas, gdy czynnik modyfikujący zawiera ugrupowania polarne (jak np. kauczuk z grupami karboksylowymi). Oddziaływanie takie zmniejsza objętość swobodną w usieciowanym polimerze, prowadząc do podwyższenia T_g fazy epoksydowej.

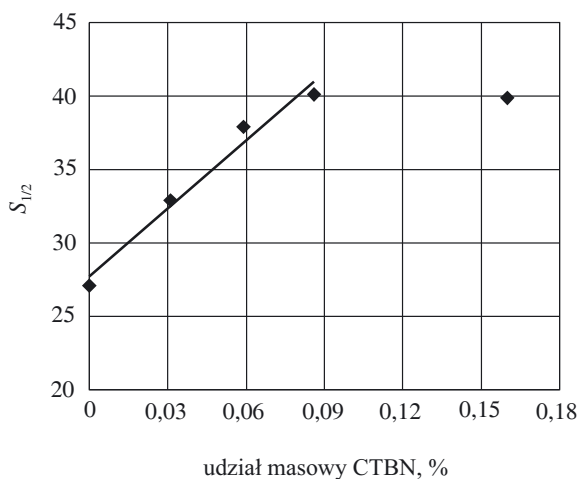
Kauczuk dodany w ilości 8,6 % mas. (krzywa 4) obniża T_g kompozycji epoksydowej jedynie o kilka stopni i dopiero 16 % mas. elastomeru (krzywa 5) wywiera widoczny niekorzystny wpływ na wartość T_g , która wówczas obniża się ze 150,6 °C do 139 °C. Zjawisko to może wskazywać, że w kompozycjach z większą ilością CTBN część kauczuku, mimo zachodzącej separacji fazowej, pozostaje w fazie ciągłej żywicy wywołując efekt plastyfikujący.

Wyniki odnoszące się do kompozycji zawierającej 6 % mas. kauczuku potwierdzają, że jest to ilość najbardziej odpowiednia, uzyskuje się bowiem dostateczne zmniejszenie modułu zachowawczego E' bez istotnego obniżenia T_g .

Wprowadzenie kauczuku do sieci epoksydowej powoduje poszerzenie piku $\tan \delta$, co odpowiada poszerze-

niu obszaru temperaturowego przejścia szklistego; także to zjawisko świadczy o zwiększającej się niejednorodności struktury sieci w fazie ciągłej. Duży ciężar cząsteczkowy kauczuku w porównaniu z ciężarem cząsteczkowym nowolaku stanowiącego środek sieciujący sprawia, że ulegają wydłużeniu odległości pomiędzy węzłami sieci epoksydowej. CTBN może wchodzić w reakcję z grupami epoksydowymi również zwiększając niejednorodność struktury.

Poszerzenie pików $\tan \delta$ ze wzrostem ilości CTBN w żywicy wiąże się z możliwością — w zakresie przejścia szklistego — relaksacji fragmentów sieci różniących się gęstością usieciowania. Relaksacja ta występuje w nieco innym zakresie temperatury niż odpowiednia przemiana czystej kompozycji epoksydowej bez kauczuku (rys. 4).



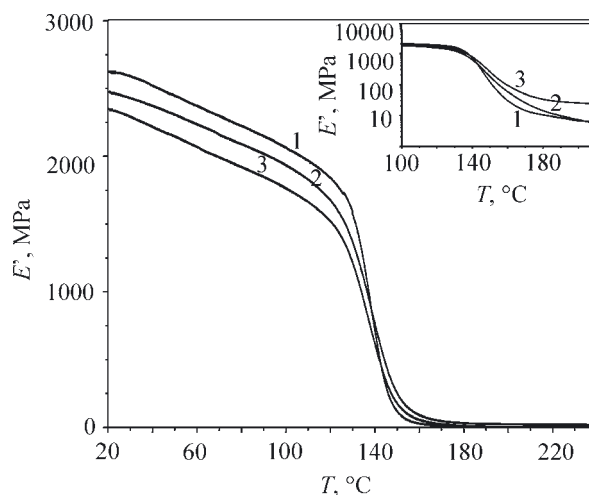
Rys. 4. Szerokość w połowie wysokości pików $\tan \delta$ ($S_{1/2}$) w funkcji udziału masowego CTBN w kompozycji EP827/NZ

Fig. 4. $\tan \delta$ peak width at half of peak height ($S_{1/2}$) versus CTBN weight fraction in EP827/NZ composition

W poprzednich badaniach [25, 30] stwierdziliśmy, że CTBN wpływa na kinetykę procesu sieciowania kompozycji epoksydowej, przyspieszając go w początkowym stadium. Taki wpływ na szybkość reakcji był głównym powodem próby zastąpienia CTBN przez kauczuk z grupami epoksydowymi (ETBN). Zauważyliśmy, że wprowadzenie do kompozycji epoksydowo-nowolakowej kauczuku i napełniacza węglowego nie wpływa natomiast na wartość ciepła utwardzania.

Wise i wsp. śledząc przebieg procesu utwardzania dianowej żywicy epoksydowej („Epikote 828”) za pomocą aminy aromatycznej (diaminodifenylometanu bądź aniliny) potwierdzili przyspieszający wpływ dodatku CTBN [14]. Do modyfikacji kompozycji epoksydowej z napełniaczem węglowym (16 % mas.) zastosowaliśmy więc 6 % mas. ETBN.

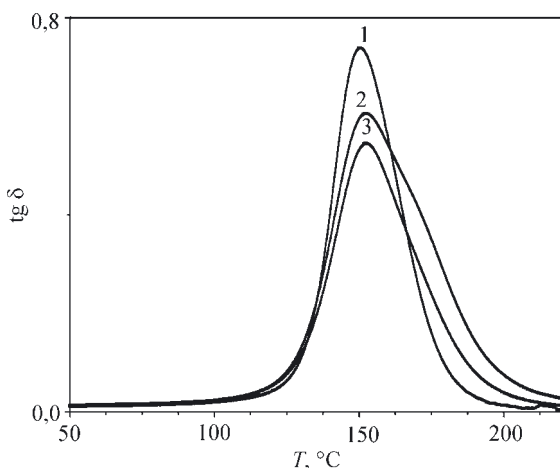
Na rysunku 5 przedstawiono zależność modułu zachowawczego (E') od temperatury kompozycji EP827/NZ, kompozycji EP827/NZ/ETBN i kompozycji



Rys. 5. Moduł zachowawczy (E') w funkcji temperatury kompozycji: 1 — EP827/NZ, 2 — EP827/NZ + 6 % mas. ETBN, 3 — EP827/NZ + 6 % mas. ETBN + 16 % mas. napełniacza węglowego

Fig. 5. Storage modulus (E') versus temperature for the compositions: 1 — EP827/NZ, 2 — EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN, 3 — EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN + 16 wt. % of coal filler

hybrydowej EP827/NZ/ETBN/napełniacz węglowy. W prawym górnym rogu rys. 5 jest widoczny fragment tej zależności w skali logarytmicznej, dokładniej obrazujący wpływ modyfikatora na wartość modułu zachowawczego w istotnym przedziale temperatury 100—200 °C. Epoksydowany kauczuk (ETBN) powoduje więc zmniejszenie E' modyfikowanej kompozycji w porównaniu z odpowiednim modułem kompozycji podstawowej EP827/NZ, zwłaszcza w obszarze temperatury niższej od temperatury zeszklenia. Napełniacz węglowy zawarty w kompozycji z ETBN wywołuje niewielki wzrost jej modułu w całym zakresie temperatury. W przedziale od temperatury pokojowej do temperatury zeszklenia moduł kompozycji EP827/NZ/ETBN/węgiel osiąga wartości pośrednie pomiędzy wartościami charakteryzującymi kompozycję EP827/NZ/ETBN i kompozycję podstawową EP827/NZ. Najbardziej widoczny wpływ napełniacza zaobserwowaliśmy w stanie wysokiej elastyczności, w którym moduł E'_{pl} modyfikowanej kompozycji z napełniaczem przekracza również plateau modułu odpowiadającego kompozycji EP827/NZ; mianowicie w stanie tym omawiany moduł kompozycji EP827/NZ wynosi 8,6 MPa, dodatek 6 % mas. ETBN zmniejszył wartość E'_{pl} do 7,8 MPa, natomiast kompozycji hybrydowej EP827/NZ/ETBN/napełniacz węglowy odpowiada moduł 25,4 MPa. Nie stwierdziliśmy obniżenia T_g kompozycji epoksydowo-nowolakowej po dodaniu do niej ETBN, podobnie jak nie odnotowaliśmy obniżenia T_g kompozycji hybrydowej (rys. 6). Wprowadzenie cząstek węgla do kompozycji z kauczukiem powoduje natomiast nieznaczne zmniejszenie szerokości $S_{1/2}$ (tj. szerokości w połowie



Rys. 6. Wartość $\text{tg } \delta$ w funkcji temperatury kompozycji: 1 — EP827/NZ, 2 — EP827/NZ + 6 % mas. ETBN, 3 — EP827/NZ + 6 % mas. ETBN + 16 % mas. napęlniacza węglowego

Fig. 6. Temperature dependence of $\text{tan } \delta$ of the compositions: 1 — EP827/NZ, 2 — EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN, 3 — EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN + 16 wt. % of coal filler

piku $\text{tg } \delta$), tak jak wtedy, gdy do kompozycji wprowadzono sam napęlniacz węglowy.

Właściwości mechaniczne

Zbadano zależność wytrzymałości na zginanie (σ_f), modułu Younga (E) oraz udarności (a_k) kompozycji na podstawie EP827/NZ w zależności od rodzaju i ilości wprowadzanych dodatków (CTBN, ETBN, węgiel) (tabela 1).

T a b e l a 1. Wpływ składu kompozycji na podstawie EP827/NZ na właściwości mechaniczne

T a b l e 1. Effect of the constitution of the composition based on EP827/NZ on mechanical properties

Skład kompozycji	Moduł Younga MPa	Wytrzymałość na zginanie MPa	Udarność kJ/m^2
EP827/NZ	3198	88	1,8
+ CTBN (3,1 %)	3055	96	4,6
+ CTBN (6 %)	2752	98	4,5
+ CTBN (8,6 %)	2653	102	4,7
+ ETBN (6 %)	2929	97	4,4
+ CTBN (6 %) + węgiel	3069	57	—
+ ETBN (6 %) + węgiel	3141	67	1,7

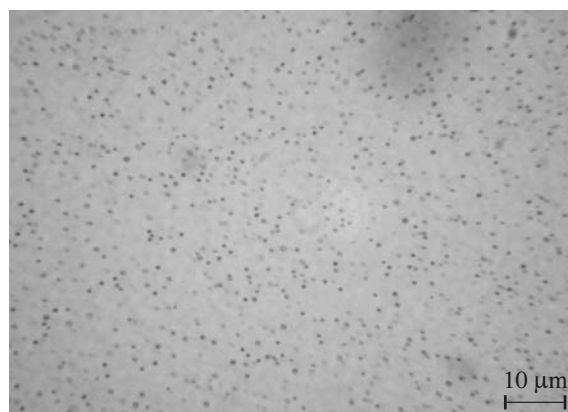
Tak więc wprowadzenie kauczuku w ilości 3,1—8,6 % mas., niezależnie od rodzaju grup końcowych w jego łańcuchu, zwiększa wytrzymałość na zginanie oraz udarność kompozycji, natomiast moduł Younga maleje. Zmiany te są spowodowane zwiększeniem podatności na odkształcenie kompozycji zawierających w swojej strukturze rozproszoną fazę kauczuku.

Dodatkowe wprowadzenie cząstek napęlniacza węglowego wywołuje wzrost modułu Younga, zatem zwiększenie sztywności kompozycji. Takie kompozycje epoksydowe są bardziej kruche, cechują się więc mniejszą wytrzymałością na zginanie i ulegają złamaniu w warunkach dwukrotnie mniejszego odkształcenia niż układy bezwęglowe modyfikowane kauczukiem.

Morfologia

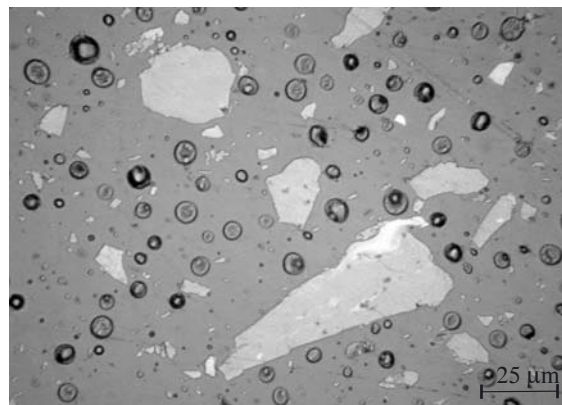
Jak wiadomo, na poprawę właściwości mechanicznych matrycy epoksydowej wywiera wpływ przede wszystkim stopień rozproszenia cząstek kauczuku, wymiar jego domen utworzonych podczas sieciowania żywicy epoksydowej oraz wzajemne oddziaływanie na granicy faz matryca-kauczuk, a także struktura obszaru granicznego.

Obserwowano morfologię kompozycji epoksydowych modyfikowanych CTBN lub ETBN, określając



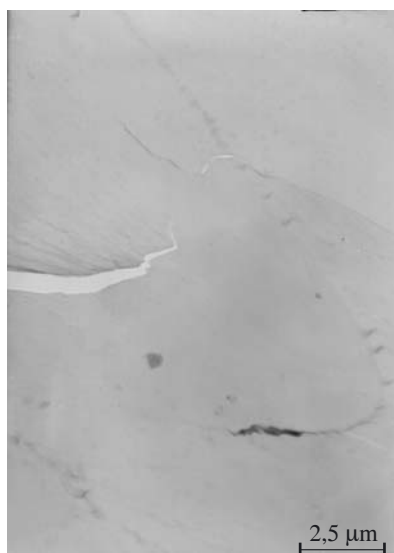
Rys. 7. Obraz mikroskopowy (mikroskopia optyczna) kompozycji EP827/NZ z 6 % mas. ETBN

Fig. 7. Optical microscopy image of EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN composition



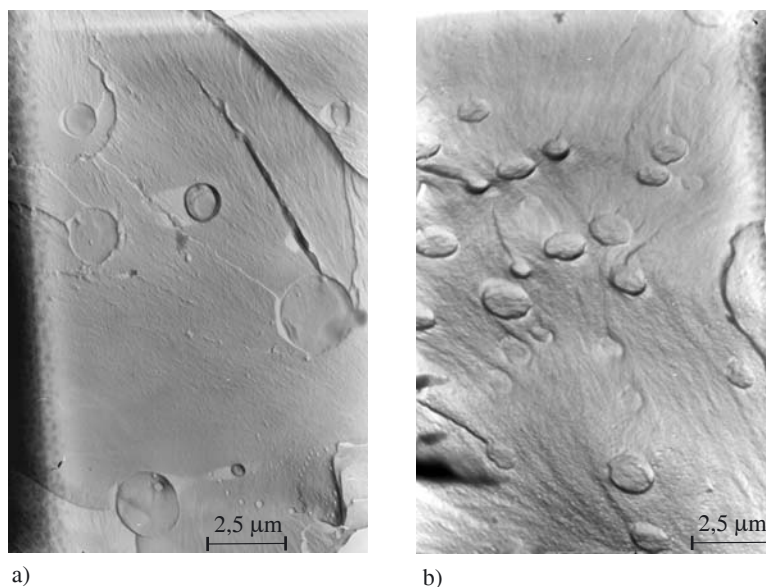
Rys. 8. Obraz mikroskopowy (mikroskopia optyczna) kompozycji EP827/NZ z 6 % mas. ETBN i 16 % mas. napęlniacza węglowego

Fig. 8. Optical microscopy image of EP827/NZ + 6 wt. % of ETBN + 16 wt. % of coal filler composition



Rys. 9. Mikrofotografia TEM przelomu kompozycji EP827/NZ

Fig. 9. TEM image of the fracture of EP827/NZ composition



Rys. 10. Mikrofotografie TEM przelomu kompozycji EP827/NZ: a) z 6 % mas. CTBN, b) z 6 % mas. ETBN

Fig. 10. TEM images of the fractures of EP827/NZ compositions containing: a) 6 wt. % of CTBN, b) 6 wt. % of ETBN

wpływ tych elastomerów, a także wpływ napełniacza węglowego na stopień rozproszenia i wymiary wielkości cząstek kauczuku powstających podczas separacji fazowej.

Rysunek 7 przedstawia zdjęcie mikroskopowe kompozycji epoksydowej utwardzonej nowolakiem i zawierającej 6 % ETBN. W obecności tego kauczuku cząstki średnicy 0,5—3 μm są równomiernie rozproszone w matrycy. Obraz mikroskopowy, rozkład oraz wymiary cząstek kauczuku w kompozycji epoksydowej modyfikowanej CTBN są podobne.

T a b e l a 2. Liczba oraz wymiary cząstek kauczuku w badanych kompozycjach

T a b l e 2. Number and dimensions of rubber particles in the compositions investigated

Symbol kompozycji na podstawie EP827/NZ	Liczba cząstek	Średnica równoważna, μm			
		minimalna	maksymalna	średnia	odch. standard.
+ CTBN	7683	0,51	3,05	0,83	0,21
+ ETBN	3736	0,51	3,86	0,74	0,15
+ węgiel + ETBN	1632	0,51	29,22	3,33	3,32

Rysunek 8 przedstawia obraz kompozycji EP827/NZ + 6 % ETBN z napełniaczem węglowym. Cząstki napełniacza utrudniają separację kauczuku na drobniejsze obszary. Rozproszenie kulistych fragmentów fazy kauczuku w kompozycji zawierającej napełniacz węglowy jest mniej równomierne niż w kompozycji, do której nie wprowadzono węgla. Na podstawie obrazów uzyskanych metodą mikroskopii optycznej przeprowadziliśmy

pomiary ilościowe cząstek kauczuku, stosując komputerowy analizator obrazu „IBAS 2000”. Zastosowano powiększenie 800—1600 razy, w zależności od próbki. W tabeli 2 zestawiono wyniki pomiarów liczby cząstek kauczuku w usieciowanej, modyfikowanej matrycy epoksydowej EP827/NZ, nie zawierającej bądź zawierającej węgiel oraz rozkład wymiarów tych cząstek.

Średni wymiar cząstek kauczuku w kompozycji epoksydowej z węglem jest ponad 4-krotnie większy niż cząstek w mieszaninie bez tego napełniacza. Wymiary cząstek kauczuku w kompozycji epoksydowo-węglowej wahają się od ok. 0,5 μm, czyli wartości typowej dla kompozycji epoksydowej nie zawierającej napełniacza, aż do 29 μm.

Rysunek 9 jest mikrofotografią TEM kompozycji EP827/NZ przedstawiającą strukturę powierzchni przelomu. Widoczne krzywe pęknięcia są typowe dla usieciowanych żywic epoksydowych. Mają one kształt paraboli, przypominający zakola rzeczne. Główny mechanizm deformacji w przypadku badanego procesu sprowadza się do plastycznego ścinania zlokalizowanego w obszarze wierzchołka złamania.

Rysunek 10 przedstawia obraz powierzchni przelomu kompozycji EP827/NZ z 6 % mas. CTBN (rys. 10a) oraz 6 % mas. ETBN (rys. 10 b). Tak więc, obecność kauczuku rozproszonego w matrycy epoksydowej zmienia morfologię przelomu, albowiem zapoczątkowane i rozprzestrzeniające się pęknięcie zatrzymuje się na napotkanej cząstce kauczuku i omija ją. Pęknięcie powoduje powstawanie szczelin i pustych obszarów pomiędzy rozproszoną fazą kauczuku CTBN i fazą epoksydową (por. rys. 10a). Natomiast cząstki kauczuku ETBN (rysunek 10b) ściśle przylegają do otaczającej je matrycy epoksydowej.

WNIOSKI

Zastosowane do modyfikacji badanych kompozycji epoksydowych (EP827/NZ i EP827/NZ/napelniaz węgłowy) kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe z grupami karboksylowymi (CTBN) lub epoksydowymi (ETBN) powodują wzrost wytrzymałości na zginanie oraz udarności, nie wpływając w określonym przedziale ich udziału masowego na obniżenie T_g usieciowanych kompozycji. Krytyczna dolna zawartość obu funkcjonalizowanych kauczuków (CTBN i ETBN) powodująca działanie plastyfikujące wynosi 6 % mas.

LITERATURA

- Ellis B.: „Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, Chapman & Hall, London 1993.
- Mazela W., Czub P., Pieliowski J.: *Polimery* 2004, 49, 233.
- Mazela W., Czub P., Pieliowski J.: *Polimery* 2005, 50, 100.
- Hałasa E.: *Polimery* 2004, 49, 595.
- Van Krevelen D. W.: „Property of polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions”, Elsevier, Amsterdam-Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo 1993.
- Bucknal C. B.: „Toughened Plastics”, Applied Science Publishers, London 1983.
- Kinloch A. J., Shaw S. J., Houston D. L.: *Polymer* 1983, 24, 1341.
- Praca zbiorowa „Toughened Plastics I” (red. Riew C. K., Kinloch A. J.) ACS, Washington DC 1993.
- Pearson R. A., Yee A. F.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1983, 49, 319.
- Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieliowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, IV wyd., WNT 2002, str. 202—249.
- Kim J. W., Kim J. Y., Suh K. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 106.
- Sultan J. N., Mc Garry F. J.: *Polym. Eng. Sci.* 1973, 13, 29.
- Maazouz A., Sautereau H., Gerard J. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 50, 615.
- Wise C. W., Cook W. D., Goodwin A. A.: *Polymer* 2000, 41, 4625.
- Verchere D., Sautereau H., Pascault J. P., Maschair S. M., Riccardi C. C., Williams R. J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 41, 467.
- Bucknall C. B., Patridge I. K.: *Polymer* 1983, 24, 639.
- Bucknall C. B., Gilbert A. H.: *Polymer* 1989, 30, 213.
- Prime R. B. w pracy zbiorowej „Thermal Characterization of Polymeric Materials” (red. Turi E. A.), Academic Press Inc., London 1981, rozdz. 5, str. 435.
- Kurzeja L., Szeluga U., Galy J., Sautereau H., Issartel N.: *Macromol. Symp.* 2003, 194, 169.
- Shechter L., Wynstra J.: *Ind. Eng. Chem.* 1956, 48, 86.
- Williams R. J. J., Riccardi C. C., Dušek K.: *Polym. Bull.* 1987, 17, 515.
- Gualpa M. C., Riccardi C. C., Vazquez A.: *Polymer* 1998, 39, 2247.
- Rudnik E., Penczek P., Łazowski Z., Winiarska A.: *Polimery* 1993, 38, 183.
- Kurzeja L.: World Polymer Congress „38th Macromolecular IUPAC Symposium” Warsaw/Łódź 2000, str. 1372.
- Kurzeja L., Szeluga U.: *Zeszyty Naukowe Polit. Śląskiej, seria Chemia* 2001, 146, 169.
- Kurzeja L., Szeluga U., Marcinkowski A.: *Karbo* 2005, 4, 277.
- Kurzeja L., Szeluga U.: w pracy zbiorowej „Modyfikacja Polimerów 2005” (red. Żuchowska D., Steller R.), Wyd. Politechniki Wrocławskiej, str. 51.
- Kurzeja L., Szeluga U.: *Polimery*, przesłane do druku.
- Kurzeja L.: *Karbo* 2004, 4, 189.
- Szeluga U., Kurzeja L.: Materiały Zjazdowe XLV Zjazdu PTChem 2002, Kraków, t. 2, str. 602.