

MACIEJ HENECZKOWSKI^{1),*)}, MARIUSZ OLEKSY¹⁾, RAFAŁ OLIWA¹⁾, MICHAŁ DUTKIEWICZ²⁾,
HIERONIM MACIEJEWSKI²⁾, HENRYK GALINA¹⁾

Zastosowanie sferokrzemianów do modyfikacji żywic epoksydowych

Streszczenie — Na podstawie małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej Epidian 6 (EP 6) wytwarzano kompozyty z udziałem 0–10 % mas. oktakis[(3-glicydylopropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu (POSS_OG) i sieciowano je za pomocą trietylenotetraminy (Z1). Dodatek POSS_OG do EP 6 zwiększał płynność żywicy oraz zmniejszał egzotermiczność reakcji sieciowania kompozycji. Otrzymane kompozyty zawierające 1–6 % mas. POSS_OG wykazywały znacznie większą (2–4 krotnie) udarność niż wyjściowa żywica EP 6, a także większą odporność na płomień. Metodą mikrospektroskopii IR stwierdzono zwiększenie obszarów pasm charakterystycznych dla ugrupowań O–Si–O w kompozycie z udziałem 1 % mas. silseskwioksanu.

Słowa kluczowe: silseskwioksan, żywica epoksydowa, modyfikacja, sieciowanie, tiksotropia, wytrzymałość mechaniczna, palność.

APPLICATION OF SILSESQUIOXANES FOR MODIFICATION OF EPOXY RESINS

Summary — Composites consisting of low-molecular weight epoxy resin Epidian 6 and 0–10 wt. % octakis[(3-glycidylpropyl)dimethylsiloxy]octasilsesquioxane (POSS_OG) cross-linked with triethylenetetramine (Z1) were prepared. The presence of POSS_OG in the composition improved its flow properties and reduced the heat evolved in exothermic cross-linking reaction. The resulting composites containing 1–6 wt. % POSS_OG had significantly increased (by 2–4 times) impact resistance and better flame resistance (increase of LOI by ~ 3.7 points) compared to the non-modified EP 6 resin. By using IR microspectroscopy mapping, an increase in the areas of the bands corresponding to O-Si-O groups was observed for the composites containing 1 wt. % silsesquioxane.

Keywords: silsesquioxane, epoxy resin, modification, cross-linking, thixotropy, mechanical strength, flammability.

WSTĘP

Silseskwioksany i sferokrzemiany — to grupa związków krzemu o ogólnym wzorze $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ gdzie R oznacza atom wodoru lub grupę organiczną. W zależności od sposobu syntezy, silseskwioksany mogą tworzyć następujące struktury [1–4]:

- sieci o budowie przypadkowej,
- drabinkowe,
- klatkowe (o liczbie n przybierającej wartość 6, 8, 10 lub 12),
- częściowo klatkowe.

Największe znaczenie spośród wymienionych struktur mają połączenia klatkowe, w których liczba n przybiera wartość 8, podstawione 1–8 grupami funkcyjnymi zdolnymi do reakcji z polimerami organicznymi. Stanowią one regularną kostkę sześcienną o wymiarze nanometrycznym, z symetrycznie ułożonymi grupami funk-

cyjnymi [1]. Nieorganiczno-organiczny charakter tych związków umożliwia wytworzenie z ich udziałem polimerów hybrydowych o właściwościach pośrednich pomiędzy makrocząsteczkami organicznymi i nieorganicznymi. Z tego względu cieszą się one żywym zainteresowaniem badaczy zajmujących się chemią i modyfikacją polimerów [5–7]. Pojawiło się wiele publikacji opisujących badania, w których użyto silseskwioksanów i sferokrzemianów w charakterze modyfikatorów poprawiających właściwości mechaniczne, odporność cieplną i ograniczających palność różnych polimerów chemo utwardzalnych, w tym żywic epoksydowych [8–14]. Stosowano POSS z podstawnikami zakończonymi grupami aminowymi [11, 12] lub oksiranowymi [8–10, 13]. Według Choi obecność takich grup ułatwia otrzymanie nanokompozytów o homogenicznej, dobrze zdefiniowanej architekturze [8, 9]. Stwierdzono jednak niewielki wpływ dodatku POSS na poprawę odporności cieplnej i właściwości mechanicznych, a także obniżenie temperatury zeszklenia wytworzonych kompozytów. Inne publikacje dotyczyły badań nad zastosowaniem POSS jako dodatków wspomagających środki uniepalniające: DOPO [14], ekspandowany grafit [15] i addukty kwasu borowego z żywicami epoksydowymi [16].

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Uniwersytet A. Mickiewicza, Katedra Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

*) Autor do korespondencji; e-mail: mhen@prz.rzeszow.pl

Celem naszych prac była ocena wpływu dodatku ma-
łocząsteczkowego POSS z ośmioma grupami oksirano-
wymi na reaktywność oraz reologiczne i wytrzymałoś-
ciowe właściwości żywic epoksydowych. Ze względu na
przeznaczenie takich kompozycji do przetwórstwa, me-
todą odlewania lub przesycania, włókien wzmacnia-
jących do wytwarzania kompozytów konstrukcyjnych
ważne było zmniejszenie do pożądanej wartości lepkości
żywicy, a jednocześnie zachowanie lub poprawa jej właś-
ciwości wytrzymałościowych.

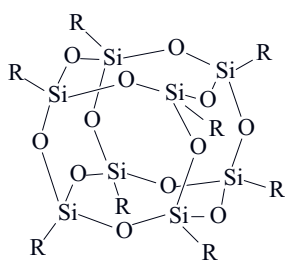
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

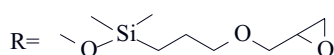
– Żywica epoksydowa: Epidian 6 (EP 6), produkcji
Zakładów Chemicznych „Organika Sarzyna” S.A. w
Nowej Sarzynie, o liczbie epoksydowej 0,54 moli/100 g
żywicy.

– Utwardzacz: trietylenotetramina, o nazwie handlo-
wej Z1, o zawartości trietylenotetraminy 97,0 % i liczbie
aminowej 1440 mg KOH/g, dostarczony przez Zakłady
Chemiczne „Organika Sarzyna” S.A. w Nowej Sarzynie.

– Sferokrzemian klatkowy z ośmioma grupami epo-
ksydowymi (POSS_OG) [wzór (I)], zsyntezowany w



(I)



Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Pozna-
niu. Funkcjonalność i czystość POSS_OG potwierdzono
rejestrując jego widmo ^1H NMR (obliczona liczba epo-
ksydowa: 0,40 moli/100 g POSS_OG).

Przygotowanie kompozycji oraz kształtek do badań

Żywicę epoksydową mieszano ręcznie z odpowied-
nią ilością nanonapełniacza otrzymując w ten sposób
kompozycje o masowej zawartości POSS_OG wyno-
szącej: 0 %, 1 %, 3 %, 6 % oraz 10 %. Naczynie z kompozy-
cją zanurzano następnie na 10 minut w płucze ultra-
dźwiękowej, w temp. 50 °C w celu jej odpowietrzenia.
Kilkanaście mililitrów kompozycji pozostawiano do
badania właściwości reologicznych oraz kinetyki siecio-
wania kompozycji z utwardzaczem Z1.

Do przygotowanych kompozycji epoksydowych do-
dawano 13 % mas. utwardzacza Z1, starannie mieszano
za pomocą łopatki do uzyskania homogenizacji miesza-

niny i odlewano kształtki w formach silikonowych.
Kształtki utwardzano w ciągu 24 h w temperaturze poko-
jowej oraz 3 h w temp. 100 °C. Otrzymane kształtki prze-
znaczono do badania wytrzymałości na rozciąganie,
udarności metodą Charpy'ego, twardości wg Rockwella,
indeksu tlenowego (LOI), do analizy DMA, DSC oraz
FT-IR.

Metody badań

– Badania reologiczne kompozycji epoksydowych
EP 6 z różnym dodatkiem (0; 1; 3; 6 i 10 % mas.) POSS_OG
wykonywano za pomocą reometru obrotowego Rheo-
Stress RS6000 (firmy Thermo Scientific), stosując układ
typu stożek – płytką o średnicy 20 mm. Wyniki rejestro-
wano i przeliczano korzystając z programu sterującego
aparatem. Pomiary wykonywano w temperaturze: 25, 35
i 45 °C, zakres szybkości ścinania wynosił 10–1000 s^{-1} ,
a czas pomiaru 1800 s. Pomiar prowadzono zwiększając
najpierw szybkość ścinania od 10 s^{-1} do 1000 s^{-1} , po czym
zmniejszając ją od 1000 s^{-1} do 10 s^{-1} , co pozwoliło na ocenę
pętli histerezy lepkości kompozycji, której miarą jest pole
pomiędzy krzywą otrzymaną dla rosnącej i malejącej
szybkości ścinania [17].

Do opisu krzywych płynięcia wykorzystano reologicz-
ny model Carreau-Yasudy, wyrażony równaniem [17]:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

gdzie: η_0 – lepkość przy szybkości ścinania 0 s^{-1} (tzw. dolna
lepkość newtonowska, Pa·s), η_{∞} – lepkość przy szybkości ści-
nania dążącej do nieskończoności (tzw. górna lepkość newto-
nowska, Pa·s), $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s^{-1}), λ – stała określa-
jąca czas relaksacji (s), n – wykładnik płynięcia, a – bezwy-
miarowy parametr określający przejście od zakresu newtonow-
skiego do zakresu opisu lepkości według modelu potęgowego.

– Badanie procesu sieciowania kompozycji metodą
skaningowej mikrokalorymetrii różnicowej (DSC) wyko-
nywano za pomocą mikrokalorymetru różnicowego DSC
822^e, produkcji firmy Mettler Toledo. Określano warunki
utwardzania oraz wartości temperatury przemian, któ-
rym ulegał badany układ. Analizowano proces utwar-
dzania, kolejno: żywicy epoksydowej z Z1, POSS_OG
z Z1, oraz kompozycji składającej się z Epidianu 6,
POSS_OG i Z1, w warunkach różnej szybkości ogrze-
wania próbki. Kompozycje ogrzewano z szybkością
2 deg/min, 5 deg/min lub 10 deg/min, w temp. z zakresu
20–150 °C. Utwardzacz mieszano z kompozycją żywicz-
ną przez ok. 30 s, po czym ważono ją w naczynku pomia-
rowym. Starano się przy tym zachować czas 60 s od chwili
zmieszania kompozycji z utwardzaczem do umieszcze-
nia naczynka w celce pomiarowej aparatu i rozpoczęcia
testu. Do oceny reaktywności kompozycji z Z1 zastoso-
wano pomiar maksimum piku sieciowania oraz efekt
cieplny tej przemiany.

– Badania usieciowanych nanokompozytów metodą
DSC wykonano stosując ten sam aparat, co poprzednio

oraz, metodą DMA, za pomocą aparatu DMA/SDTA 861^e, produkcji firmy Mettler Toledo. Oba aparaty pracowały w atmosferze gazu obojętnego (azotu), pomiary DSC prowadzono w temperaturze z zakresu -20 °C– 180 °C, z szybkością ogrzewania 10 deg/min w cyklu ogrzewanie, chłodzenie i ponowne ogrzewanie.

Analizę DMA wykonywano poddając próbki trójpunktowemu zginaniu w atmosferze azotu, w temperaturze z zakresu 20–170 °C, z szybkością ogrzewania 3 deg/min, maksymalną przyłożoną siłą 1 N, amplitudą odkształcenia 1 μm i częstotliwością 1 s⁻¹.

– Analizę FT-IR wytworzonych kompozytów prowadzono za pomocą mikrospektroskopu FT-IR NICOLET iN10 MX. Oceniano rozkład intensywności pasm IR charakterystycznych grup funkcyjnych (na wybranej powierzchni próbki).

– Właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu kompozytów wyznaczano w temp. 23 °C, zgodnie z PN-EN ISO 527-2, za pomocą aparatu INSTRON 5967 (USA).

– Udarność kompozytów (próbki w kształcie beleczek) badano przy użyciu młota Charpy'ego o energii udarowej równej 1 J z cyfrowym odczytem wyniku, zgodnie z PN-EN ISO 179-1.

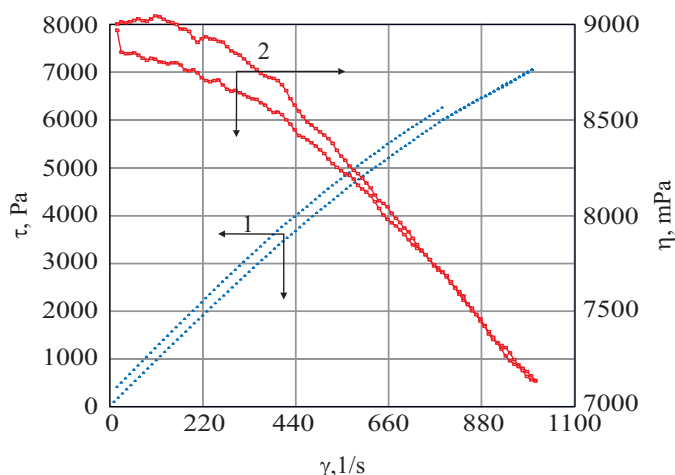
– Twardość według Rockwella oceniano stosując twarłościomierz typu Zwick 3106, zgodnie z EN 10109-1. Oznaczenie przeprowadzono przy obciążeniu kulki 358 N.

– Badanie indeksu tlenowego (LOI) kompozytów wykonano zgodnie z EN ISO 4589-3, w temp. 25 °C, przy użyciu aparatu produkcji firmy Fire Testing Technology Ltd. (W. Brytania).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Modelem reologicznym najlepiej opisującym krzywe płynięcia badanych kompozycji okazał się model Carreau-Yasudy (rys. 1). Model ten wybrano spośród innych, dostępnych w programie służącym do obróbki wyników uzyskanych z reometru: potęgowego – Ostwalda-de Waele, Crossa oraz wielomianowego, ze względu na najlepszą aproksymację punktów pomiarowych. Świadczyły o tym bliskie jedności wartości współczynnika korelacji dla tego modelu. Na podstawie uzyskanej korelacji wyznaczono wartość dolnej lepkości newtonowskiej (η_0) kompozycji epoksydowych (tabela 1). Wartość tej lepkości maleje wraz ze zwiększającą się zawartością procentową POSS_OG w matrycy polimerowej, co oznacza poprawę płynności kompozycji. Jest to cecha korzystna z punktu widzenia zastosowania kompozycji jako żywic odlewniczych, w przypadku których ważna jest dobra płynność przy stosunkowo niewielkiej szybkości ścinania.

Różnice pomiędzy polem powierzchni pod krzywą wstępującą – przy wzrastających szybkościach ścinania, a polem powierzchni pod krzywą zstępującą – przy malejących szybkościach ścinania, stanowiące miarę tiksotropii badanych kompozycji, zebrano w tabeli 2. Stwierdzono, iż największym polem powierzchni pętli histere-



Rys. 1. Zależności lepkości (η) oraz naprężenia stycznego (τ) od szybkości ścinania (γ), kompozycji EP 6 + 6 % POSS_OG, uzyskane w temp. 25 °C w warunkach rosnącej i malejącej szybkości ścinania

Fig. 1. Curves of viscosity (η) and shear stress (τ) versus shear rate (γ) for the composition EP 6 + 6 % POSS_OG, measured at 25 °C for ascending and descending shear rates

zy, a zatem najlepszymi właściwościami tiksotropowymi, charakteryzuje się żywica epoksydowa zawierająca 1 % mas. POSS_OG, w temp. 25 °C. Efekt tiksotropii badanych próbek zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury pomiaru, w temp. 45 °C kompozyty EP 6 POSS_OG nie wykazują już właściwości tiksotropowych (tabela 2).

T a b e l a 1. Dolna lepkość newtonowska kompozycji EP 6-POSS_OG, wyznaczona dla modelu Carreau-Yasudy

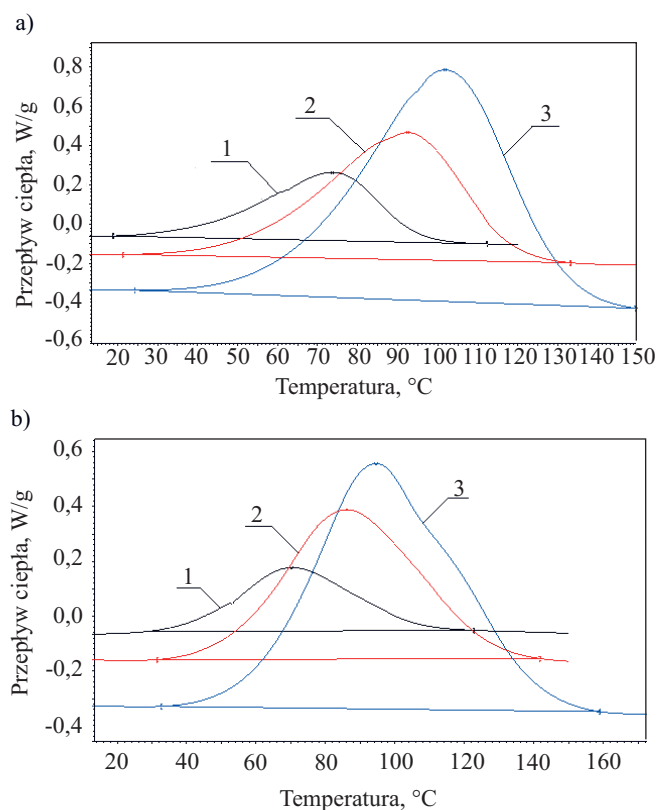
T a b l e 1. Zero shear rate viscosity of EP 6-POSS_OG compositions calculated using the Carreau-Yasuda model

Temperatura pomiaru / Rodzaj kompozycji	25 °C	35 °C	45 °C
	Lepkość zerowa, η_0 , Pa·s		
EP 6	12,36	3,04	1,03
EP 6 + 1 % POSS_OG	11,50	2,88	1,00
EP 6 + 3 % POSS_OG	10,53	2,65	0,94
EP 6 + 6 % POSS_OG	8,63	2,35	0,88
EP 6 + 10 % POSS_OG	6,99	2,04	0,78

T a b e l a 2. Właściwości tiksotropowe kompozycji EP 6-POSS_OG

T a b l e 2. Thixotropic properties of EP 6-POSS_OG compositions

Temperatura pomiaru / Rodzaj kompozycji	25 °C	35 °C	45 °C
	Pole powierzchni pętli histerezy, J/m ³		
EP 6	1,04·10 ⁵	935,1	~0
EP 6 + 1 % POSS_OG	1,29·10 ⁵	2,71·10 ⁴	~0
EP 6 + 3 % POSS_OG	3,15·10 ⁴	1,18·10 ⁴	~0
EP 6 + 6 % POSS_OG	1,12·10 ⁴	1611	~0
EP 6 + 10 % POSS_OG	~0	~0	~0



Rys. 2. Krzywe DSC: POSS_OG ze stechiometrycznym dodatkiem Z1 (a) oraz mieszaniny EP 6 + 6 % POSS_OG z 13-proc dodatkiem Z1 (b), uzyskane w warunkach szybkości ogrzewania: 1) – 2 deg/min, 2) – 5 deg/min i 3) – 10 deg/min

Fig. 2. DSC curves of: a) POSS_OG + Z1 (stoichiometric blend), b) EP 6 with 6 % POSS_OG and 13 % Z1, recorded at heating rates: 1) – 2 deg/min, 2) – 5 deg/min i 3) – 10 deg/min

Przykładowe krzywe DSC mieszanin POSS_OG z Z1 oraz EP 6 + 6 % POSS_OG przedstawia rys. 2. Wyznaczone na ich podstawie wartości maksimum temperatury sieciowania oraz entalpi sieciowania badanych kompozycji zebrano w tabeli 3.

EP6-POSS_OG i Z1 wykazuje najmniejsze wartości (70–94 °C, tabela 3), największą zaś wartością maksimum temperatury sieciowania charakteryzuje się kompozycja POSS_OG z Z1 (74–102 °C). Reaktywność grup oksiranowych w POSS_OG nie jest więc większa niż grup obecnych w EP 6, co jest korzystne, gdyż oznacza że grupy oksiranowe POSS_OG nie konkurują w reakcji z utwardzaczem aminowym z podobnymi grupami EP6. Dzięki temu ograniczona jest możliwość tworzenia się aglomeratów silseskwioxanów, co potwierdzają badania Wang Yen-Zen [18]. Największą entalpią sieciowania odznacza się kompozycja POSS_OG z Z1, wartość jej entalpii sieciowania mieści się w przedziale od 315 J/g do 355 J/g, zależnie od zastosowanej szybkości ogrzewania próbki podczas pomiaru DSC. Kompozycje EP 6 z Z1 oraz EP 6-POSS_OG z Z1 charakteryzują się zbliżonymi wartościami entalpii sieciowania. Zaskakująco, dodatek 6 % mas. POSS_OG do EP 6 wpłynął na ograniczenie

efektu cieplnego występującego podczas sieciowania żywicy, co może poprawić właściwości przetwórcze kompozycji, zwłaszcza w przypadku grubościennych odlewów.

T a b e l a 3. Charakterystyka sieciowania badanych kompozycji uzyskana na podstawie analizy DSC

T a b l e 3. Cross-linking characteristics of the studied compositions by using DSC

Rodzaj kompozycji	Szybkość ogrzewania deg/min	Entalpia sieciowania J/g	Temperatura maksimum efektu cieplnego, °C
EP 6 + Z1	2	261	71
	5	242	84
	10	302	100
POSS_OG + Z1	2	355	74
	5	326	93
	10	315	102
EP 6 + 6 % POSS_OG + Z1	2	272	70
	5	298	86
	10	250	94

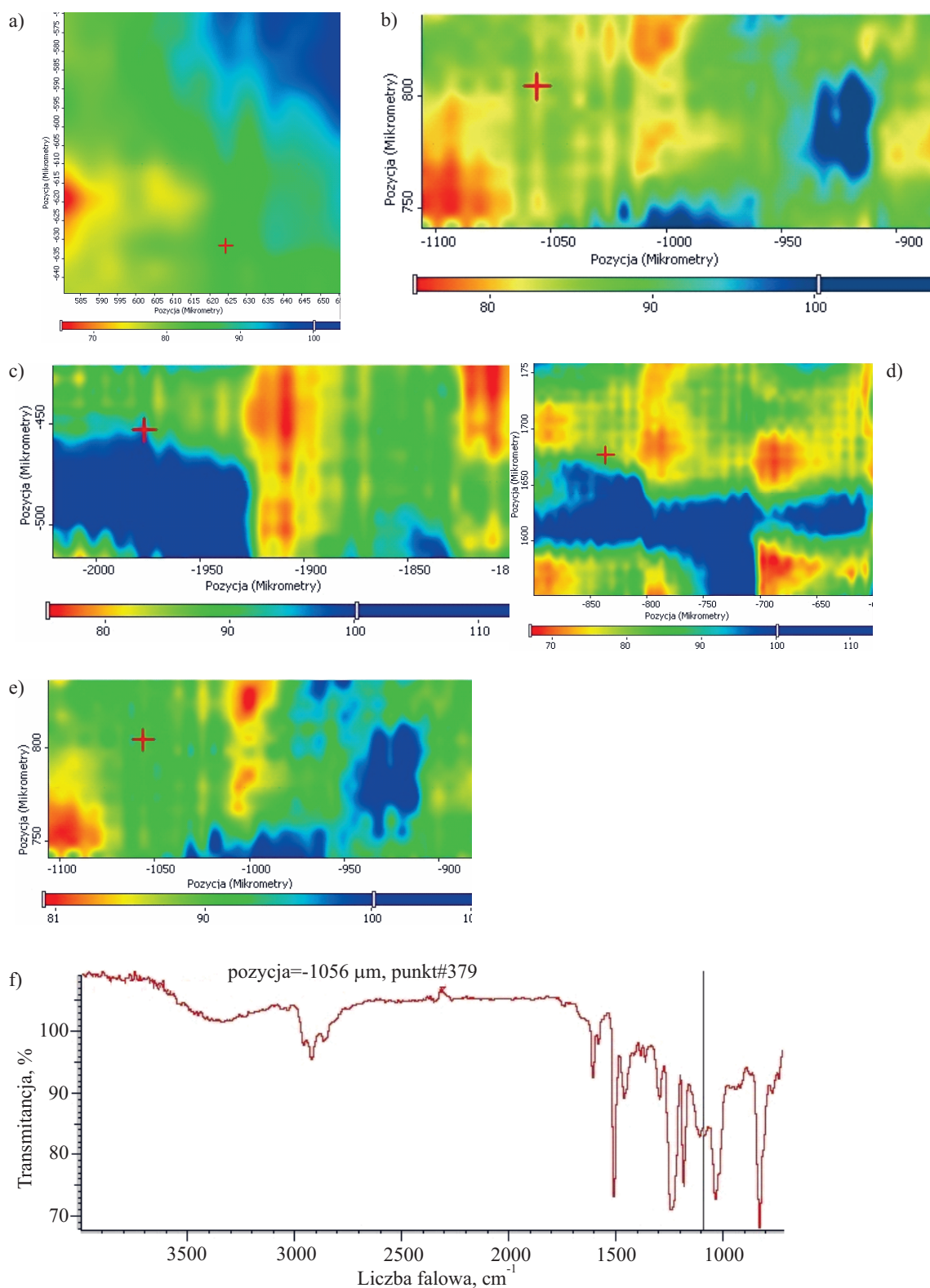
Z badań DSC oraz DMA usieciowanych próbek wynika, że dodatek POSS_OG (od 1–10 % mas.) nie wpłynął w istotnym stopniu na podwyższenie temperatury zeszklenia, a więc także na zwiększenie odporności cieplnej utwardzonej żywicy epoksydowej (tabela 4). Moduł zachowawczy kompozytów z udziałem 1–6 % mas. POSS_OG nie uległ zmianie, dopiero 10-proc. dodatek spowodował niewielkie jego zmniejszenie, a zatem nieznaczne ograniczenie sztywności próbki.

T a b e l a 4. Wyniki badań DSC oraz DMA kompozytów EP 6-POSS_OG

T a b l e 4. DSC and DMA results for EP 6-POSS_OG

Rodzaj kompozycji	DSC		DMA	
	Temperatura zeszklenia (T_g), °C		Moduł zachowawczy, MPa	
	krzywa ogrzewania	krzywa chłodzenia		
EP 6	95	93	94	8450
EP 6 + 1 % POSS_OG	100	102	95	8400
EP 6 + 3 % POSS_OG	100	103	94	8420
EP 6 + 6 % POSS_OG	95	102	96	8400
EP 6 + 10 % POSS_OG	99	99	90	7400

W tabeli 5 zestawiono wyniki oznaczeń (średnią z oznaczeń minimum 5 próbek nieróżniących się od siebie



Rys. 3. Mapy przedstawiające rozmieszczenie, na powierzchni próbek badanych kompozytów pasm IR charakterystycznych dla grup O-Si-O: a) EP 6 + 0% POSS_OG, b) EP 6 + 1% POSS_OG, c) EP 6 + 3% POSS_OG, d) EP 6 + 6% POSS_OG, e) EP 6 + 10% POSS_OG, f) widmo FTIR kompozytu EP 6 + 1% POSS_OG z zaznaczonym pasmem wiązania O-Si-O (1090 cm^{-1}). Pod każdą mapą umieszczono skalę zmian transmitancji tego pasma: od koloru niebieskiego (110 %) do czerwonego (80 %). Mapy uzyskano przez skanowanie próbki na jej powierzchni o wymiarach około $200 \times 100\ \mu\text{m}$

Fig. 3. Maps showing the distribution of IR bands corresponding to O-Si-O groups on the surface of the composite samples; a) EP 6 + 0% POSS_OG, b) EP 6 + 1% POSS_OG, c) EP 6 + 3% POSS_OG, d) EP 6 + 6% POSS_OG, e) EP 6 + 10% POSS_OG, f) FTIR spectrum of EP 6 + 1% POSS_OG composite with marked O-Si-O band (1090 cm^{-1}). Bars under each map show changes in band transmittance: from blue (110 %) to red (80 %). Maps have been obtained by scanning the surface of $200 \times 100\ \mu\text{m}$ composite samples

Tabela 5. Wytrzymałość mechaniczna i palność kompozytów EP 6-POSS_OG

T a b l e 5. Mechanical properties and flame resistance of EP 6-POSS_OG composites

Rodzaj kompozycji	Napężenie zrywające, MPa	Moduł Younga przy rozciąganiu, GPa	Udarność wg Charpy'ego, kJ/m ²	Twardość wg Rockwell'a, MPa	LOI, %
EP 6	64,3	2,92	3,9	8450	19,8
EP 6 + 1 % POSS_OG	52,5	3,45	6,8	8400	21,2
EP 6 + 3 % POSS_OG	59,2	3,93	18,2	8420	23,5
EP 6 + 6 % POSS_OG	50,8	3,11	6,5	8400	22,0
EP 6 + 10 % POSS_OG	43,6	3,73	13,8	7400	19,9

więcej niż o 5 %) właściwości użytkowych wytworzonych kompozytów epoksydowych. Dodatek POSS-OG do żywicy EP 6 bardzo korzystnie wpłynął na udarność próbek, która wzrosła nawet kilkakrotnie: od 3,9 kJ/m² (EP 6) do 18,2 kJ/m² (EP 6 + 3 % POSS_OG) (tabela 5). Interesujące przy tym jest, że efektowi temu towarzyszy wzrost modułu Younga od 2,92 GPa (EP 6) do 3,93 GPa (EP 6 + 3 % POSS_OG) oraz pogorszenie się wytrzymałości na rozciąganie: od 64,3 MPa (EP 6) do 59,2 MPa (EP 6 + 3 % POSS_OG) (tabela 5). Zbyt dużą ilością POSS_OG dodaną do EP 6 okazała się zawartość 10 % mas., w przypadku której następowało wyraźne pogorszenie twardości badanych próbek (tabela 5). Uzyskana poprawa udarności wytworzonych kompozytów wraz z rosnącym od 0 do 3 % mas. dodatkiem POSS_OG, wynika zapewne z uelastyczniającego działania obecnych w nim grup siloksanowych. Zaobserwowane, równoczesne polepszenie twardości i modułu sprężystości prawdopodobnie świadczy o wzmacniającym wpływie „szczęśliwych kostek” siloksanowych obecnych w cząsteczkach tego modyfikatora.

Na uwagę zasługuje także korzystny wpływ już niewielkiego dodatku (1–3 % mas.) POSS_OG na ograniczenie palności żywicy EP 6. Można zaobserwować wzrost wartości wskaźnika tlenowego (LOI) od 19,8 (EP 6) do 23,5 (EP 6 + 3 % POSS_OG). Zwiększenie zawartości POSS_OG w EP 6 powoduje spadek wartości LOI do wartości, jaką charakteryzuje się niemodyfikowany EP 6 (tabela 5). Takie zjawisko może być spowodowane aglomeracją cząstek modyfikatora, który wówczas nie działa tak jak typowy nanododatek.

Rozmieszczenie grup siloksanowych na wybranym typowym fragmencie powierzchni próbki otrzymanych kompozytów, obserwowano za pomocą mikrospektroskopu IR. Mapa transmitancji na typowym fragmencie powierzchni kompozytu, pasma charakterystycznego dla drgań głównego ugrupowania POSS: O–Si–O, stanowiła miarę rozproszenia dodatku w matrycy epoksydowej (rys. 3). Można zauważyć, że wraz ze zwiększającą się zawartością POSS_OG w kompozycie, rozmiary skupisk modyfikatora na obserwowanej powierzchni kompozytu nieznacznie się zwiększają. Skupiska te – czerwone obszary – świadczące o większej absorpcji tego fragmentu powierzchni bogatszego w ugrupowania siloksanowe, mają rozmiar około 30–50 μm (rys. 3). Wyniki

te częściowo potwierdzają możliwość aglomeracji cząstek modyfikatora.

PODSUMOWANIE

Dodatek do żywicy epoksydowej modyfikatora POSS_OG spowodował wyraźną poprawę płynności kompozycji oraz, korzystne ze względu na zastosowania odlewnicze, zmniejszenie efektu cieplnego sieciowania żywicy epoksydowej za pomocą utwardzacza Z1.

Po przekroczeniu zawartości 3–6 % mas. modyfikatora siloksanowego w matrycy epoksydowej, nie następuje dalsza poprawa właściwości mechanicznych badanych kompozytów, a w przypadku naprężenia zrywającego – obserwuje się wyraźne pogorszenie.

Dodatek większej niż 6 % mas. ilości POSS_OG do żywicy epoksydowej powoduje nieznaczne zwiększenie rozmiarów skupisk modyfikatora, co ilustrują mapy rozkładu na powierzchni próbek, pasm IR charakterystycznych dla grup O–Si–O.

Dodatek POSS_OG do matrycy epoksydowej wpłynął na znaczną poprawę udarności badanych próbek oraz, w mniejszym stopniu, na ograniczenie ich palności przy równoczesnym zachowaniu dobrej twardości i modułu sprężystości kompozytów. Ma to szczególne znaczenie w przypadku kompozytów o specjalnych zastosowaniach używanych, np. do produkcji elementów konstrukcji lotniczych. Powołane niedawno przedsiębiorstwo Innosil Sp. z o.o., nastawione na wytwarzanie innowacyjnych polidrycznych siloksanów, przyczyni się do zwiększenia dostępności takich modyfikatorów oraz zmniejszenia ich ceny.

Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.01.03.01-30-173/09-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

1. Marciniec B.: *Przem. Chem.* 2010, 89, 1 184.
2. Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. U. Jr.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001, 11, 123.
3. Asmussen S. V., Giudicessi S. L., Erra-Balsells R., Vallo C. I.: *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 1 815.

4. Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 516.
5. Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 582.
6. Phillips S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, **8**, 21.
7. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
8. Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 11 420.
9. Choi J., Harcup J., Yee A. F., Laine R. M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 5666.
10. Kim G. M., Qin H., Fang X., Sun F. C., Mather P. T.: *J. Polym. Sci. Part B.* 2003, **41**, 3 299.
11. Tamaki R., Tanaka Y., Asuncion M. Z., Choi J., Laine R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 12 416.
12. Hai-bo F., Rong-jie Y., Xiang-mei L., Chinese J.: *Polym. Sci.* 2013, **31**, 148.
13. Ornaghi H. L., Pistor V., Zattera A. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 2012, **358**, 427.
14. Wenchao Z., Xiangmei L., Rongjie Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2012, **97**, 1 314.
15. Liu K., Lu S., Li S., Huang B., Wei C.: *Iran Polym J.* 2012, **21**, 497.
16. Yang H., Wang X., Yu B., Song L., Hu Y., Yuen K. K. R.: *Thermochim. Acta* 2012, **535**, 71.
17. Schramm G.: „Reologia. Podstawy i zastosowania”, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 1998.
18. Wang Yen-Zen, Huang-Shian T., Zhao-Yu J. Wen-Yi C.: *J. Mater. Sci.* 2007, **42**, 7 611.

Otrzymano 4 III 2013 r.

XIPS 2013

IX International Conference on X-RAY INVESTIGATIONS OF POLYMER STRUCTURE Zakopane, Poland, 3–6 December 2013

Organized by: University of Bielsko-Biała and Catholic University of Leuven in collaboration with the Committee on Materials Science of the Polish Academy of Sciences.

The conference will feature a wide range of topics, including:

- X-ray and neutron scattering techniques, X-ray imaging, IR and NMR spectroscopy in studies of polymers and their composites, colloids, porous media, membranes, surfactants and biomaterials
- Development of methods and techniques in the X-ray studies of soft matter
- Software and data bases for soft matter structure investigations
- Analysis of the X-ray and neutron scattering data and modeling of material structure
- Morphology and thermal behavior of polymer materials

The collegial atmosphere of this Conference, with programmed sessions as well as opportunities for informal gatherings in the afternoons and evenings, provides an avenue for scientists from different disciplines to brainstorm and promotes cross-disciplinary collaborations in the various research areas. Contributed presentations in lecture or poster format are invited in all areas consistent with the conference themes and the overall subject area of the Conference.

The conference language is English.

Conference fee:

- regular: 350 € (after 15 September 2013 – 400 €)
- accompanying person: 300 €

Deadlines:

- registration and payment: **15 September 2013**
- abstracts: **1 October 2013**

Venue: Zakopane, Dolina Białego Complex Lodging

Contact: Monika Basiura-Cembala: mbasiura@ath.bielsko.pl, tel. (+48 33) 82-79-151, fax (+48 33) 82-79-100

www.xips2013.ath.bielsko.pl