

Mariola JASTRZĘBSKA, Wojciech JURCZAK*

Akademia Morska w Gdyni, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa;

e-mail: mariola@am.gdynia.pl

* Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni, Wydział Mechaniczno-Elektryczny

Właściwości mechaniczne nanokompozytów

Streszczenie: W pracy zastosowano 2 % wag. nanonapełniacza NanoBent® ZR2 do wytworzenia kompozytów o osnowie poliestrowej z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową. Zbadano wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie otrzymanych nanokompozytów w zależności od zawartości recyklatu oraz żywicy poliestrowej. Następnie sformułowano model materiałowy nanokompozytu. The influence on the mechanical properties of the components of the nanocomposite was calculated.

MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES

Abstract: In this work 2 wt. % of nanofiller NanoBent® ZR2 was used as polyester composites with glass reinforced polyester waste and dolomite dust. The compressive and flexural strengths of nanocomposites were tested, according to the content of recycled material and polyester resin. The material model of the nanocomposite was formulated. Evaluation of influence of components on mechanical properties of nanocomposite.

1. WPROWADZENIE

Krzemiany warstwowe, z których najczęściej używany jest montmorylonit (MMT), dzięki swojej budowie znalazły zastosowanie do wytwarzania nanokompozytów. Kornmann [1] zastosował 1,5 % wag. montmorylonitu aktywowanego jonami sodu do wzmocnienia nienasyconej żywicy poliestrowej i zaobserwował wzrost twardości próbek w porównaniu do czystej żywicy. Suh [2] badał mechanizm mieszania warstwowej glinki modyfikowanej związkami organicznymi z nienasyconą żywicą poliestrową. W związku z szybką migracją styrenu do przestrzeni międzypłaszczyznowej glinokrzemianu, zaobserwował jego większą koncentrację w montmorylonicie niż w innych obszarach badanego materiału. Shu uważał, że skoro jest mniejsza ilość styrenu w innych obszarach kompozycji to tam zachodzi wolniej sieciowanie linowego łańcuch poliestrowego, wzrasta więc czas mieszania i homogeniczność systemu.

Montmorylonit o wzorze chemicznym $(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, gdzie $x=0,67$, a stosunek Si:Al wynosi około 5:2, jest krzemianem

trójwarstwowym o typie budowy 2:1, w którym warstwa oktaedryczna znajduje się między dwoma warstwami tetraedrycznymi zwróconymi do siebie wierzchołkami. Grubość płytki montmorylonitu wynosi ok. 1 nm, natomiast pozostałe jej wymiary zawierają się w granicach 200-1000 nm. Poszczególne płytki połączone są wzajemnie siłami van der Waalsa, przy czym odległość między dwoma kolejnymi płytkami wynosi ok. 0,3 nm. Suma grubości płytki i odległości między dwoma kolejnymi płytkami wynosi 1,26 nm. Powierzchnia właściwa zdyspergowanego montmorylonitu wynosi ok. 700 m²/g. Montmorylonit jest głównym składnikiem bentonitu w ilości 60-95% i występuje też w Polsce [3].

Montmorylonit ma charakter hydrofilowy i nie jest kompatybilny z większością polimerów, dlatego jest poddawany modyfikacji w celu uzyskania właściwości organofilowych i pęcznieniu. Jedną z metod takiej modyfikacji jest wymiana jonów sodu, wapnia i potasu, znajdujących się między płytkami montmorylonitu na np. jony alkiloamoniowe. Wymiana ta jest możliwa dzięki dużej wartości współ-

czynnika wymiany jonów ponad 80 meq/100 g i powoduje zwiększenie odległości między płytami, zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej, poprawę zwilżalności i tym samym ułatwia dyspersję płytek montmorylonitu w osnowie polimerowej.

Bentonit modyfikowany czwartorzędowymi solami amoniowymi z podstawnikami alkilowymi i aryłowymi uzyskano w Zakładach Górniczo-Metalowych (ZGM) „Zębiec” w Zębucu k. Starachowic w ramach projektu realizowanego przez przedstawicieli tej firmy oraz pracowników Politechniki Rzeszowskiej [4]. Heneczkowski [5-6] zastosował nanonapełniacz bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową z podstawnikami alkilowymi i aryłowymi do kompozytów poliamidu 6 z włóknem szklanym oraz do żywic poliestrowych. Kompozyt poliamidu z modyfikowanym bentonitem wykazały znacznie poprawioną wytrzymałość na rozciąganie (do 25%), lepszy moduł Younga (do 80%), ale gorszą udarność z karbem. Stwierdził, że dodatek modyfikowanego bentonitu (1,5 i 3%) do nienasyconej żywicy poliestrowej spowodował znaczną poprawę właściwości mechanicznych. Oleksy [7] zastosował bentonit modyfikowany chlorkiem didecyldimetyloamoniowym (nanonapełniacz NanoBent[®] ZR2) do żywicy poliuretanowej i zaobserwował wyraźną poprawę wytrzymałości utwardzonych kompozytów w porównaniu z właściwościami wyjściowej żywicy. Wytrzymałość na rozciąganie zwiększyła się o ponad 30%, twardość wg Brinella o ok. 20%, a udarność bez karbu o ok. 40%. Oleksy [8] po dodaniu NanoBentu[®] ZR2 do handlowej nienasyconych żywic poliestrowych, stwierdził poprawę właściwości wytrzymałościowych utwardzonych kompozytów, w porównaniu z wytrzymałością wyjściowej żywicy. Nanonapełniacz łatwo mieszał się z żywicą i nie ulegał sedymentacji. Kompozyty z NanoBentem[®] ZR2 charakteryzowały się mniejszą palnością niż utwardzona żywica poliestrowa.

W pracy zastosowano nanonapełniacz NanoBent[®] ZR2 do poliestrowych kompozy-

tów z rozdrobnionymi odpadami laminatów poliestrowo-szklanych oraz mączką dolomitową. Zbadano wytrzymałość na ściskanie i zginanie otrzymanych nanokompozytów. Opracowano model materiałowy nanokompozytów w zależności od różnej zawartości żywicy i różnej zawartości recyklatu poliestrowo-szklanego przy użyciu wielomianów drugiego stopnia. Jakość dopasowania modelu do wyników doświadczalnych oceniono przez wyznaczenie współczynnika determinacji R^2 . Oceniono też istotność statystyczną wpływu zawartości żywicy poliestrowej i recyklatu poliestrowo-szklanego na właściwości mechaniczne nanokompozytów.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiałem do badań były nanokompozyty będącą mieszaniną spoiwa poliestrowego, drobnoziarnistej mączki dolomitowej, recyklatu poliestrowo-szklanego oraz nanonapełniacza.

Do otrzymania nanokompozytów zastosowano następujące surowce:

- osnowę polimerową, ortoftalową żywicę poliestrową POLIMAL 109-32 K wyprodukowaną przez firmę Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyna” S.A. Reakcję utwardzania żywicy zainicjowano wodoronadtlenkiem metyloetyloketonu (roztwór we ftalanie metylu) o nazwie handlowej Metox-50 (wyprodukowanym przez Oxytop Sp. z o.o.) oraz przyspieszacz kobaltowy 10% firmy ILT;
- mączkę dolomitową o granulacji 0,0-0,3 mm;
- recyklat poliestrowo-szklany o granulacji 0,0-7,0 mm;
- nanonapełniacz Nanobent[®] ZR2 produkowany w ZGM Zębiec wg technologii wdrażanej w ramach grantu celowego nr 03933/C ZR7-6/2007, w którym zastosowano czynnik organofilizujący: sól amoniową Bardac[®] 2270 firmy Lonza (70% roztwór chlorku didecyldimetyloamonowego). Dzięki zastosowaniu soli amoniowej uzyskano znaczny

stopień wstępnego rozsunęcia warstw glinokrzemianu (z 1,25 nm do 1,84 nm), co powinno ułatwić wprowadzanie (interkalację) makrocząsteczek polimeru do galerii napelnacza i zapewnić jego dobre zdyspergowanie [6]. NanoBent® ZR2 jest ekologicznym, modyfikowanym montmorylonitem, przeznaczonym jako nanonapelniacz do niepolarnych oraz słabo polarnych polimerów, o pojemności wymiany jonowej min. 80 mmol/100g suchego surowca bentonitowego.

Przygotowane kompozyty zawierają 2% wag. nanonapelnacza, 15, 18, 20% wag. żywicy 10, 12 i 15% wag. recyklatu poliestrowo-szklanego oraz uzupełniano mączką dolomitową do 100% wag.

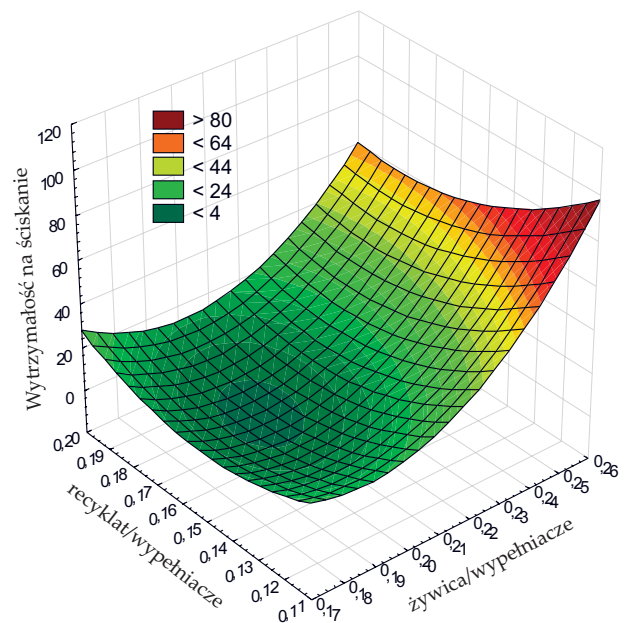
Mieszanie składników przeprowadzono mieszadłem typu „ramy” z prędkością ok. 2000 obr./min w temperaturze pokojowej, dodając inicjator i utwardzacz na końcu.

3. METODYKA BADAŃ

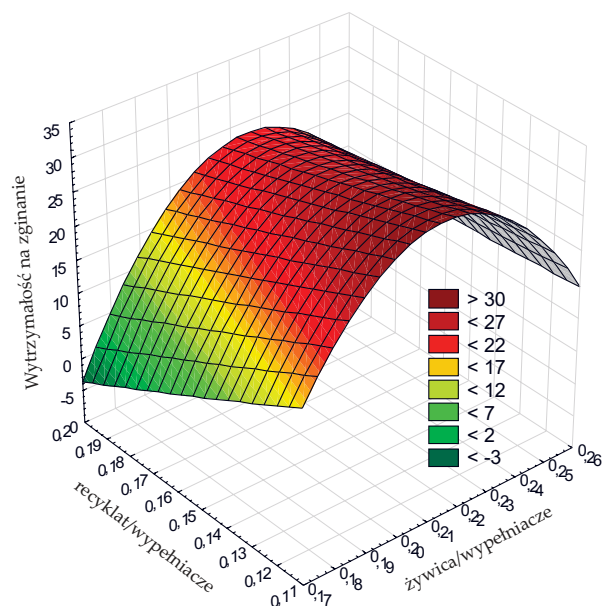
Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie nanokompozytów wykonano zgodnie z normami PN-EN 12372:2007 i PN-EN 1926:2007E. Do badań wykorzystano maszynę wytrzymałościową firmy Material Testing System, o maksymalnej sile 100 kN. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 23°C. Rozstaw podpór przy pomiarze właściwości na zginanie wynosił 141,75 mm. Próbkki były o wymiarach 4×4×16 cm.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Opracowano model materiałowy nanokompozytów o osnowie poliestrowej z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową dla dwóch zmiennych. Zmiennymi materiałowymi były stosunek żywicy poliestrowej (osnowy) do wypełniaczy (sumy zawartości recyklatu poliestrowo-szklanego, mączki dolomitowej i nanonapelnacza) z/w oraz stosunek recyklatu poliestrowo-szklanego do wypełniaczy r/w (Tabela 1, Rys.1 i Rys.2). Funkcje mode-



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na ściskanie nanokompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na zginanie nanokompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową

lowe wyznaczono za pomocą programu STATISTICA (metodą najmniejszych kwadratów). Model materiałowy został sformułowany w postaci funkcji kwadratowej.

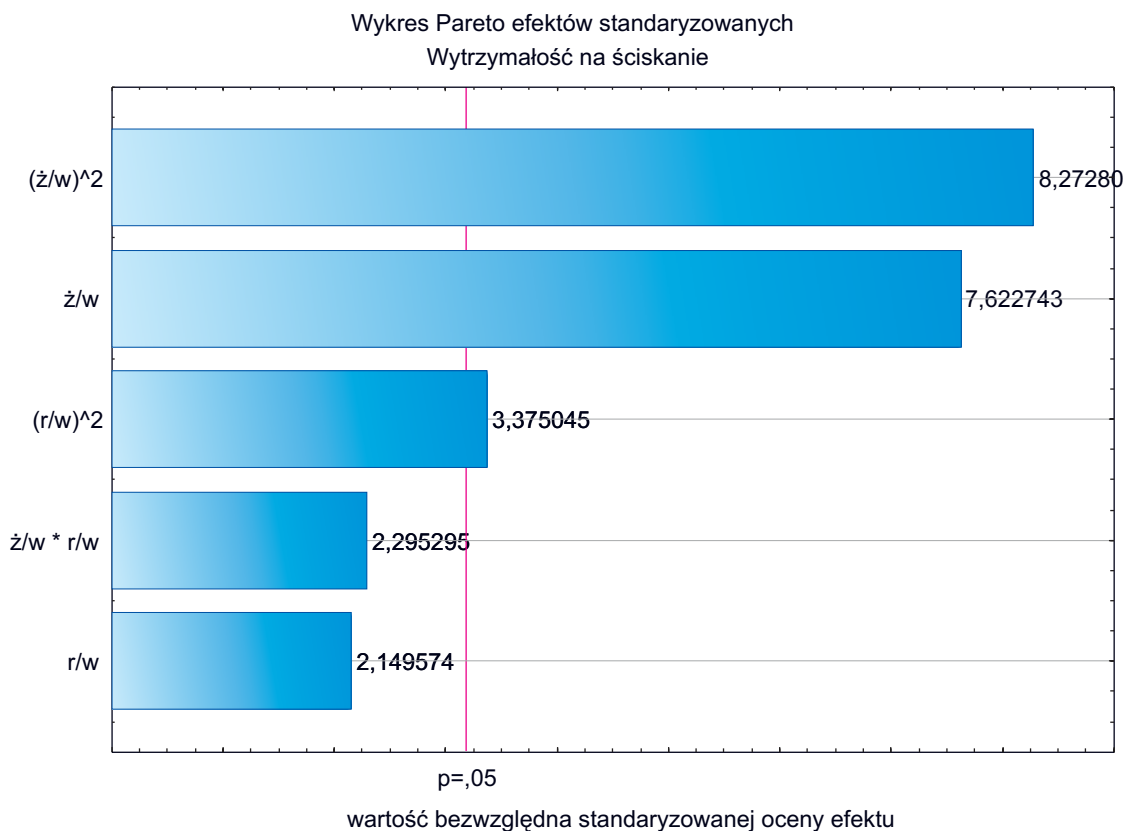
Tab. 1. Model materiałowy nanokompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową

Właściwość	Zależność	Współczynnik determinacji R ²
Wytrzymałość na ściskanie	$F_s = 574,73 - 4768,98 \dot{z}/w + 14340,53 (\dot{z}/w)^2 - 5197,47 \dot{z}/w \cdot r/w - 1324,11 r/w + 7278,91 (r/w)^2$	0,99
Wytrzymałość na zginanie	$F_z = -306 + 3552,81 z/w - 8857,71 (\dot{z}/w)^2 + 2182,52 \dot{z}/w \cdot r/w - 613,1 r/w + 73,26 (r/w)^2$	0,98

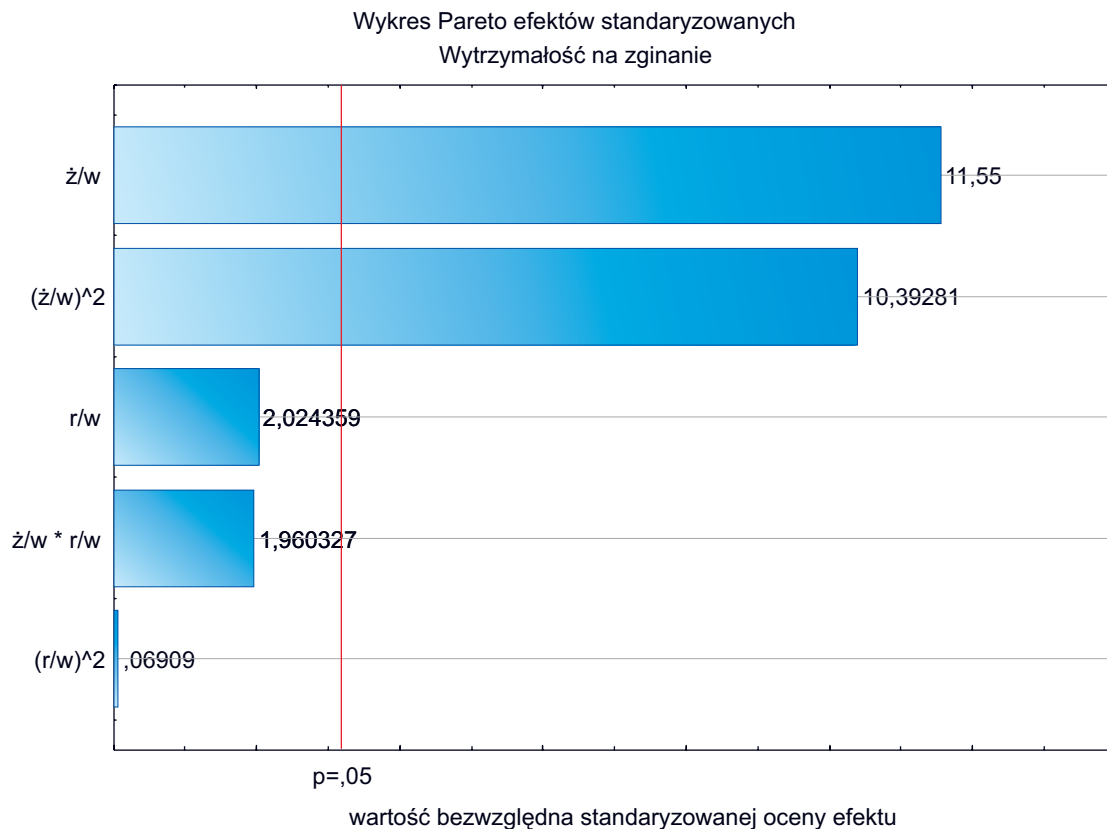
Duży współczynnik determinacji ($R^2 > 0,95$) potwierdza dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, wskazując, iż zawartość żywicy jest najważniejszym czynnikiem określającym właściwości nanokompozytów z wypełniaczami: recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową. Przeprowadzono ocenę statystycznej istotności współczynników regresji w celu określenia znaczenia efektów tj. wpływu zawartości żywicy i zawartości recyklatu poliestrowo-szklanego w nanokompozytach. Miarą istotności współczynnika jest

wartość bezwzględna parametru t-Studenta. Dla poziomu istotności 0,05 istnieje wartość krytyczna t, powyżej której współczynnik regresji uznano za statystycznie istotny. Ocenę istotności współczynników regresji wyznaczonego modelu przedstawiono na wykresach Pareto (Rys.3 i Rys.4).

Wytrzymałość na ściskanie badanych nanokompozytów determinowana jest zwłaszcza zawartością osnowy, żywicy poliestrowej. Bezwzględne wartości parametru t dla zmiennej \dot{z}/w (zarówno kwadratowej, jak i liniowej) jest



Rys. 3. Ocena wpływu żywicy i recyklatu poliestrowo-szklanego na wytrzymałość na ściskanie nanokompozytów



Rys. 4. Ocena wpływu żywicy i recyklatu poliestrowo-szklanego na wytrzymałość na zginanie

znacznie bardziej istotna niż efekt kwadratowy zawartości recyklatu, który stanowi zaledwie 40% efektu kwadratowego dla zawartości żywicy. Synergistyczny efekt współdziałania żywicy z recyklatem poliestrowo-szklanym ($\dot{z}/w * r/w$) jest statystycznie nieistotny.

Wytrzymałość na zginanie badanych nanokompozytów jest również determinowana zawartością żywicy poliestrowej. Zarówno liniowy efekt zawartości żywicy jak i kwadratowy są statystycznie istotne, w przeciwieństwie do efektu zawartości recyklatu poliestrowo-szklanego, który okazał się statystycznie nieistotny w nanokompozytach.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzona analiza właściwości mechanicznych nanokompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz mączką dolomitową pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski:

- Wytrzymałość na ścislenie i zginanie zależą zdecydowanie od zawartości żywicy poliestrowej, a zawartość recyklatu poliestrowo-szklanego odgrywa mniejszą rolę.
- Nie zaobserwowano efektu synergicznego współdziałania żywicy z recyklatem.

Zaproponowany model materiałowy nanokompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym i mączką dolomitową może posłużyć do projektowania i optymalizacji materiałowej. W zależności od wymaganych właściwości materiału można będzie dobrać skład surowcowy. Wykorzystanie praktyczne nanokompozytów z recyklatem pozwoli zagospodarować odpady poliestrowo-szklane.

Literatura

- [1] Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J., Giannelis E.P.: *Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester*, Polymer Engineering and Science 1998, 38, 1351-1358

- [2] Suh D.J., Lim Y.T., Park O.O.: *The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods*, Polymer 2000, 41, 8557-8563
- [3] Gołębiewski J.: *Nanokompozyty polimerowe, Struktura, metody wytwarzania i właściwości*, Przemysł Chemiczny 2004, 83, 1, 15-20
- [4] Spychaj T., Heneczkowski M., Piękowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Kiersnowski A., Galina H.: *Modyfikowane bentonity (montmorylonity) jako podstawa rozwoju nanomateriałów polimerowych w kraju*, Inżynieria Materiałowa 2006, 6, 1296-1302
- [5] Heneczkowski M.: Patent *Tiksotropowa kompozycja nienasyconej żywicy poliestrowej i sposób wytwarzania tiksotropowej kompozycji nienasyconej żywicy poliestrowej*, Polska 178890, 2000
- [6] Heneczkowski M., Oleksy M., Budzik G.: *Prace badawczo-wdrożeniowe nad polskimi nanobentonitami do napełniania polimerów*, Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud.-OL PAN, 2008, 33-36
- [7] Oleksy M., Budzik G., Heneczkowski M., Markowski T.: *Kompozyty żywicy poliuretanowych z dodatkiem Nanobentów®*, Polimery 2010, 55, 3, 194-200
- [8] Oleksy M.: *Kompozyty handlowych nienasyconych żywicy poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent®*, Polimery 2012, 57, 3, 212-220