Nr 2 LUTY 2018 Tom LXIII

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji / Editorial Note

Niniejszy zeszyt „Polimerów" jest dedykowany prof. dr. hab. inż. Maciejowi Heneczkowskiemu z okazji Jubileuszu 70-lecia urodzin.

This issue of „Polimery" journal is dedicated to Professor Maciej Heneczkowski on the occasion of his 70th birthday.

Kompozyty żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanymi bentonitami wzmocnione siatkami z włókna szklanego stosowane jako ściernice

Mariusz Oleksy[1), *)], Rafał Oliwa[1)], Robert Szałajko[2)], Olimpia Markowska[3)], Grzegorz Budzik[3)], Jarosław Sęp[4)]

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.1

Streszczenie: Publikacja stanowi kontynuację prac nad otrzymywaniem kompozytów na osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej (PF) napełnianej bentonitami modyfikowanymi czwartorzędowymi solami amoniowymi (QAS). Wytworzone kompozyty użyto do przesycania siatek z włókna szklanego o różnym splocie i różnej gramaturze. Oceniano wpływ struktury wzmocnienia (splotu siatki szklanej) na właściwości mechaniczne oraz strukturalne otrzymanych kompozytów, zwłaszcza pod względem ich przydatności do zastosowania w charakterze ściernic. Stwierdzono, że kompozyty na osnowie zawierającej modyfikowane glinokrzemiany wykazują większą wytrzymałość mechaniczną i odporność na ścieranie niż kompozyty na osnowie niemodyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehydowej. Na podstawie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) stwierdzono znacznie lepsze zwilżenie włókien siatek szklanych przesycanych kompozycjami PF z dodatkiem modyfikowanych bentonitów niż przesycanych nienapełnioną żywicą fenolowo-formaldehydową.

Słowa kluczowe: żywica fenolowo-formaldehydowa, modyfikowane QAS bentonity, włókna szklane, właściwości mechaniczne, kruche przełomy SEM, ściernice.

[1)] Politechnika Rzeszowska, Zakład Kompozytów Polimerowych, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

[2)] Rymatex Sp. z o.o., ul. Osiedle 42, 38-480 Rymanów.

[3)] Politechnika Rzeszowska, Katedra Konstrukcji Maszyn, al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów.

[4)] Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii Maszyn i Inżynierii Produkcji, al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów.

[*)] Autor do korespondencji; e-mail: molek@prz.edu.pl

Composites of phenol-formaldehyde resins filled with modified bentonites and reinforced with fiberglass mesh for application as grinding wheels

Abstract: The present study continues research [1] on the application of bentonites modified with quaternary ammonium salts (QAS) to produce composites based on phenol-formaldehyde resin (PF). The as-prepared composites were used for impregnating fiberglass mesh of various weave and weight per unit area. The effect of the reinforcement structure (weave of fiberglass mesh) on the mechanical and structural properties of the obtained composites was investigated, especially in terms of their use as grinding wheels. Based on the obtained results, it was found that the composites with matrices containing modified aluminosilicates were characterized by greater mechanical strength and abrasion resistance, than those with non-modified matrix. On the basis of scanning electron microscopy (SEM), much better wetting of glass meshes by bentonite-modified PF compositions was observed when compared to those with unfilled phenol-formaldehyde resin.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, bentonites modified with QAS, fiberglass, mechanical properties, SEM brittle fractures, grinding wheels.

Praca jest kontynuacją badań dotyczących kompozytów na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej (PF) z dodatkiem modyfikowanych bentonitów [1], obejmujących wytrzymałość na ścinanie, wyznaczoną z zastosowaniem metody *shear frame test*, strukturę (ocenianą za pomocą skanigowej mikroskopii elektronowej SEM) oraz dynamiczną wytrzymałość tarczy ściernej przy rozerwaniu. W niniejszej pracy skoncentrowano się na ocenie wpływu struktury (splotu siatki szklanej) wzmocnienia osnowy z PF na właściwości mechaniczne oraz strukturalne otrzymanych kompozytów, zwłaszcza w kontekście ich zastosowania w charakterze ściernic wzmacnianych modyfikowanymi siatkami z włókna szklanego.

Żywice fenolowo-formaldehydowe są wykorzystywane m.in. w produkcji laminatów jako kleje lub środki wiążące. Duże zainteresowanie PF oraz wymagania im stawiane przyczyniły się do powstania kilku prac dotyczących ich modyfikacji przy użyciu nanonapełniaczy (glinokrzemianów warstwowych). Powszechnie stosowane różne metody otrzymywania nanokompozytów na bazie żywic fenolowych (zarówno nowolakowej, jak i rezolowej) z dodatkiem glinokrzemianów obejmują interkalację w stanie stopionym, polimeryzację *in situ* i interkalację prepolimeru. Modyfikacja żywic PF za pomocą glinokrzemianów warstwowych i następnie uzyskanie struktury eksfoliowanej, a nawet interkalowanej, jest jednak trudne. Trudność ta wynika ze sztywnej, trójwymiarowej budowy cząsteczki żywicy fenolowej, a zwłaszcza żywicy rezolowej. Stale rosnące zapotrzebowanie rynku na materiały polimerowe o korzystnych właściwościach mechanicznych stanowi motywację do badań prowadzących do opracowania nowych kompozycji na osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej, wykazujących lepsze cechy użytkowe niż tradycyjne termoutwardzalne żywice niemodyfikowane. Kaushika A., Singha P. i Verma G. [2] otrzymali kompozyty na osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej w wyniku interkalacji glinokrzemianów w stanie stopionym, a następnie badali wpływ zawartości glinki na właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Badania strukturalne metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazały powstanie struktury interkalowanej nanokompozytów, skutkujące zwiększeniem wartości naprężenia zrywającego i modułu Younga o, odpowiednio, 85 i 46 %, przy zawartości glinki od 0,5–1,0 % mas.

Rivero G., Vazquez A. i Manfredi L.B. [3] otrzymywali nanokompozyty na osnowie żywicy rezolowej z dodatkiem niemodyfikowanej glinki Cloisite Na+ (CNa) lub modyfikowanych Cloisite 30B (C30B) i Cloisite 10A (C10A) metodą interkalacji w monomerze. Autorzy uzyskali zaskakujące wyniki świadczące o tym, że kompozyty z dodatkiem bentonitu niemodyfikowanego wykazywały lepszą dyspersję niż kompozyty z udziałem bentonitów modyfikowanych. Również naprężenie ścinające kompozytu rezol/CNa było największe i zwiększyło się z 2,08 MPa niemodyfikowanej żywicy do 2,79 MPa, podczas gdy naprężenie ścinające kompozytów z dodatkiem C30B i C10A zwiększyło się do, odpowiednio, 2,27 i 2,12 MPa. Ponadto zaobserwowano różnice gęstości usieciowania kompozytów. Kompozyt zawierający CNa wykazywał wyższy stopień usieciowania niż kompozyty napełnione C10A lub C30B, których gęstość usieciowania była mniejsza nawet od gęstości usieciowania nienapełnionej żywicy rezolowej.

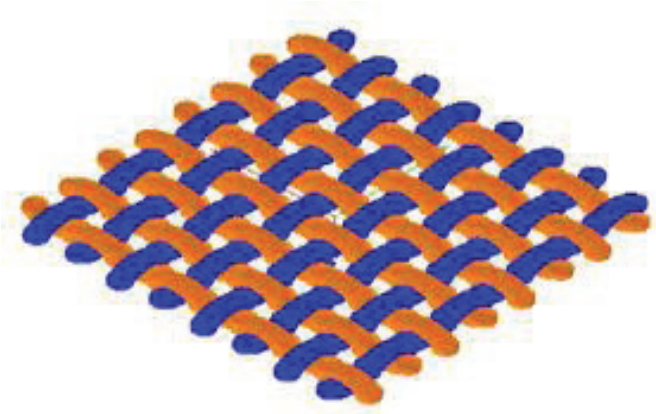
Lopez M. i współpr. [4] otrzymywali nanokompozyty rezolowe z dodatkiem glinokrzemianów modyfikowanych fenyloaniliną (PheMMT) i komercyjnego Cloisite 30B. Kompozyty wytwarzano w wieloetapowym procesie, w którym jeden z etapów polegał na interkalacji glinokrzemianu w monomerze (formaldehydzie). Kompozycję odlewano i utwardzano na czterech etapach z zastosowaniem stopniowego wzrostu temperatury 95, 115, 150 i 195 °C. Na podstawie badań stwierdzono, że kompozyty z dodatkiem 1 lub 2 % mas. PheMMT miały strukturę interkalowaną. Największą odpornością termiczną charakteryzowały się kompozyty zawierające 1 % mas. PheMMT – ich drugi etap degradacji termicznej rozpoczynał się w wyższej temperaturze niż degradacja pozostałych kompozytów.

Kaynaka C. i Tasana C.C. [5] otrzymywali nanokompozyty fenolowo-formaldehydowe na osnowie dwóch różnych typów żywic fenolowych PF76 i PF76TD z dodatkiem niemodyfikowanego Cloisite Na+ lub modyfikowanego solą alkilodimetylobenzyloamoniową – handlowego Nanomeru I.33M w stężeniu 0,5; 1; 1,5; 3; 10 % mas. w kompozycji. Kompozycje żywicy z napełniaczem mieszano, a następnie utwardzano na gorąco lub z zastosowaniem metylo-4-toluenosulfonianu jako utwardzacza. Na pierwszym etapie procesu wytwarzania żywicę fenolową mieszano z określoną ilością glinki w temp. 55 °C w ciągu 1 h. Szybkość mieszania początkowo utrzymywano na poziomie 50 rpm, a następnie zwiększano do 100 rpm i 150 rpm. Następnie, za pomocą ultradźwięków o częstotliwości 35 Hz, kompozycję mieszano w ciągu 30 min w temp. 55 °C, po czym odlewano je do form i utwardzano w temperaturze z zakresu 40–130 °C. Kompozyty z dodatkiem 1,5 % mas. Nanomeru I.33M wykazywały wyraźnie najlepsze właściwości mechaniczne (o 66 % większą odporność na kruche pękanie i o 6 % większą wytrzymałość na zginanie), natomiast wprowadzenie do osnowy żywicy większej ilości glinki (3 i 10 % mas.) prowadziło do utworzenia struktury pianki, co było związane z utrudnionym mieszaniem komponentów (stwierdzona obecność licznych mikroporów w kruchym przełomie).

Wang H., Zhao T., Yana Y. i Yu Y. [6, 7] w procesie polimeryzacji *in situ* otrzymywali nanokompozyty na osnowie żywicy rezolowej z dodatkiem bentonitu modyfikowanego kwasem chlorowodorowym (HMMT). Wytworzono kompozyty zawierające 3, 5 lub 10 % mas. HMMT i 5 % mas. NaMMT. Stwierdzono, że odległość między płytkami w modyfikowanym bentonicie się zwiększyła, a kompozyty z udziałem 3 i 5 % mas. HMMT mają strukturę eksfoliowaną. Temperatura zeszklenia nienapełnionej żywicy (T_g = 225 °C) wzrosła do 315 °C i 310 °C w odniesieniu do kompozytów zawierających, odpowiednio, 5 % mas. i 10 % mas. HMMT. Największe zwiększenie udarności wg Charpy'ego, wynoszące 53 %, uzyskano również w wypadku kompozytu żywicy rezolowej z udziałem 5 % mas. HMMT.

Do wzmocnienia kompozytów stosuje się różne materiały włókniste (nośniki) w postaci tkanin, siatek, pasm rovingu lub włókna ciętego. Zasadniczym celem wprowadzenia włókien do kompozytów konstrukcyjnych jest zwiększenie wytrzymałości kompozytu, w tym także ściernic wykonanych na osnowie siatek z włókna szklanego. Stosuje się siatki szklane otrzymane z rovingu, gdyż łatwiej je przesycać roztworem żywicy i są tańsze niż przędza skręcana. Bardzo istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe kompozytu ma typ splotu siatki, czyli sposobu przeplatania ze sobą nitek osnowy i wątku:

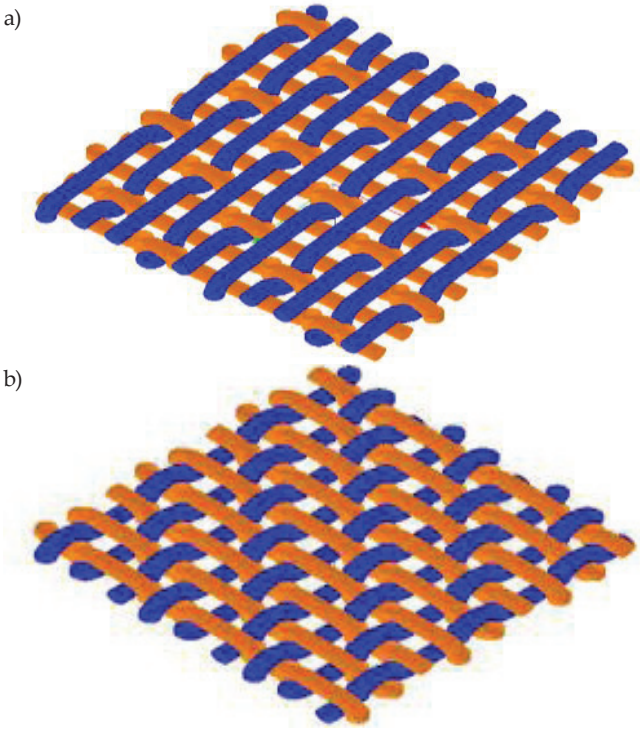
– Splot płócienny (rys. 1) – najprostsze, a zarazem najściślejsze połączenie osnowy z wątkiem. Nitka wątku przebiega kolejno pod i nad jedną nitką osnowy. Punkty splotu stykają się ze sobą ze wszystkich stron. Raport obejmuje dwie nitki osnowy i dwie nitki wątku. Prawa i lewa strona tkaniny są takie same.



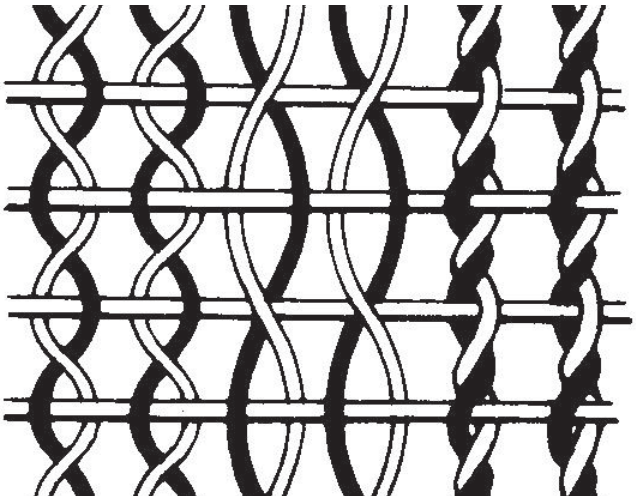
Rys. 1. Splot płócienny
Fig. 1. Plain weave

– Splot panama – powierzchnia tkaniny składa się z kwadracików powstających w wyniku przeplatania splotem płóciennym dwu lub więcej nitek osnowy z taką samą liczbą nitek wątku. Nazwy handlowe: Panama, Natte.

– Splot skośny (rys. 2) rozpoznaje się po skośnych rządkach punktów pokryć. Jeśli rządki przebiegają od dolnego lewego rogu w górę, splot oznacza się literą Z (rys. 2a), jeśli rządki biegną od górnego lewego rogu w dół, na prawo, to splot oznacza się literą S (rys. 2b). Najmniejszy raport splotu skośnego obejmuje trzy nitki wątku i trzy nitki osnowy. Między punktami pokryć splotu powstają przepięty, tzn. osnowa i wątek nie są ze sobą powiązane na dłuższych odcinkach.



Rys. 2. Splot skośny: a) o większej liczbie nitek osnowy niż wątku, b) o takiej samej liczbie nitek osnowy i wątku
Fig. 2. Twill weave: a) with greater number of warp threads than weft threads, b) with the same number of warp and weft threads



Rys. 3. Sploty gazejskie
Fig. 3. Leno weaves

– Sploty gazejskie (rys. 3) – w tkaninach tych występują dwa układy nitek osnowy: o większej liczbie nitek osnowy niż wątku i o takiej samej liczbie nitek osnowy i wątku, które okręcają się nawzajem, tworząc prześwity. Nitki osnowy są oddzielane nitkami wątku, które mocuje się w sposób gwarantujący nieruchome przewiązanie. Zastosowanie różnych sposobów okręcania osnów umożliwia otrzymanie różnych efektów ażurów.

W celu zwiększenia wydajności ściernic i poprawy jakości szlifowania modyfikuje się budowę ściernic, głównie w wyniku doboru: rodzaju ziaren ściernych i ich wielkości, technologii nanoszenia ich na nośnik, zapewniającej równomierne rozproszenie na całej tarczy ściernej, a przede wszystkim rodzaju siatki wzmacniającej z włókna szklanego. W literaturze patentowej [8] opisano wynalazek dotyczący modyfikacji budowy ściernic, polegającej na orientacji włókien stosowanych do wytwarzania jednolitych, nieplecionych tkanin, zwiększającej, w porównaniu z tkaninami plecionymi, odporność tarcz ściernych na uszkodzenia piasty.

Niniejsza praca jest kontynuacją wcześniejszych badań dotyczących modyfikacji tarcz szlifierskich [1], zakończonych patentem [9]. Skoncentrowano się głównie na ocenie wpływu struktury wzmocnienia (splotu siatki z włókien szklanych) na właściwości mechaniczne oraz strukturalne kompozytów na osnowie żywic fenolowo-formaldehydowych stosowanych jako ściernice.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Bentonit modyfikowany zgodnie z procedurą opisaną w [10] chlorkiem benzylodecylodimetyloamoniowym (BQAS1);

– bentonit modyfikowany zgodnie z procedurą opisaną w [10] chlorkiem trimetylo-2-hydroksypropyloamoniowym (BQAS2);

– bentonit modyfikowany zgodnie z procedurą opisaną w [10] chlorkiem dimetylodecylo-2-hydroksypropyloamoniowym (BQAS3);

– żywica fenolowo-formaldehydowa DS.-05 LERG SA, Pustków;

– siatki z włókna szklanego o splocie płóciennym i gramaturze: 195, 265, 464 g/m^2, Rymatex Sp. z o.o.;

– siatki z włókna szklanego o splocie skośnym o równej liczbie nitek osnowy i wątku i gramaturze: 195, 265, 464 g/m^2, Rymatex Sp. z o.o.;

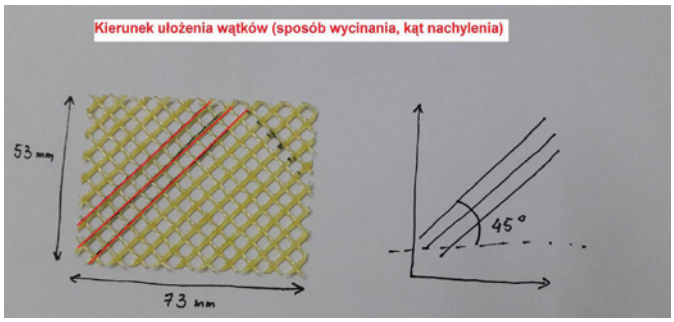
– siatki z włókna szklanego o splocie gazejskim i gramaturze: 195, 265, 464 g/m^2, Rymatex Sp. z o.o.

Przygotowanie kompozycji żywicy fenolowo-formaldehydowej z dodatkiem badanych napełniaczy

Zmodyfikowane bentonity wprowadzano do ciekłej żywicy fenolowo-formaldehydowej w ilości 1,0–3,0 % mas. z zastosowaniem wielostopniowej homogenizacji, polegającej na wstępnym wymieszaniu za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego w temperaturze pokojowej, a następnie podgrzaniu do temp. 50 °C i mieszaniu za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego. Kolejny etap homogenizacji prowadzono w szybkoobrotowym mikserze z mieszadłem turbinowym w naczyniu pod zmniejszonym ciśnieniem, w temp. 50 °C, z prędkością obrotową mieszadła 4000 rpm. Końcowy etap homogenizacji realizowano w ucieraku typu cylinder-cylinder o niewielkiej szczelinie (~ 0,5 mm), zapewniającej intensywne ścinanie dzięki dużej prędkości obrotowej ruchomego cylindra 6000 rpm.

Otrzymywanie kompozytów z siatek z włókna szklanego przesycanych kompozycjami PF

Otrzymaną kompozycją żywicy fenolowo-formaldehydowej z dodatkiem 1 lub 3 % mas. bentonitów modyfikowanych QAS impregnowano siatki z włókna szklanego o różnych splocie i gramaturze z wykorzystaniem linii do powlekania [1]: szybkość przesycania 5 m/min, długość kanału suszącego 12 m, temperatura suszenia 140 °C.



Rys. 4. Próbka do badań wytrzymałości na ścinanie zgodnie z normą ASTM D7078
Fig. 4. View of sample for shear test according the standard ASTM D7078

Z tak otrzymanych siatek wycięto krążki o wymiarach 229 x 23 mm do badań zużycia tarcz, a także, zgodnie z zaleceniami normy ASTM Standard D7078, próbki prostokątne o wymiarach 53 x 73 mm i kącie nachylenia nitek wątku równym 45° (rys. 4) [11], które dosieciowano w temp. 160 °C w ciągu 4 h.

Otrzymywanie ściernic na bazie kompozytów na osnowie żywic PF napełnionych modyfikowanymi bentonitami i wzmocnionych siatkami z włókna szklanego

Ściernice z zastosowaniem wybranych wytworzonych kompozytów do oceny zużycia podczas cięcia wykonano z wykorzystaniem linii technologicznej i zgodnie z recepturą firmy Techniflex.

Metody badań

– Wytrzymałość na rozciąganie określano zgodnie z normą ISO 527-1:1998 za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu Instron 5967 zaopatrzonej w wideoekstensometr. Próbki rozciągano z prędkością 2 mm/min w temp. 23 °C.

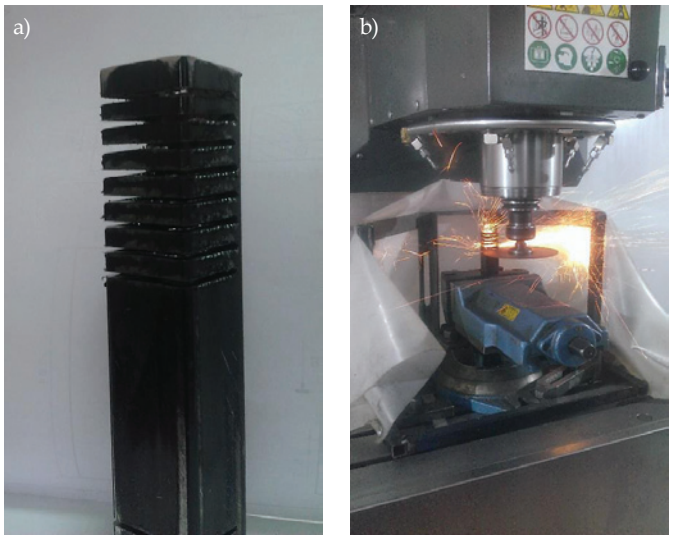
– Wytrzymałość na ścinanie wyznaczano zgodnie z normą ASTM Standard D7078. Usieciowane próbki rozciągano z prędkością 2 mm/min za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell (rys. 5).

– Pomiar zużycia ściernicy podczas cięcia rury ze stali konstrukcyjnej o przekroju kwadratowym 2 x 2 mm i grubości ścianki 2,54 mm (rys. 6a) wykonano na specjalnie skonstruowanym w tym celu stanowisku (rys. 6b). Badano wytrzymałość ściernic o średnicy 230 mm i grubości 2 mm, obracających się z prędkością 11 000 rpm. Testy prowadzono w temp. 25 °C, posuw podczas cięcia wynosił 200 mm/min.

– Morfologię kruchych przełomów utwardzonych siatek szklanych przesyconych kompozycją żywicy PF z bentonitem analizowano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM typu JEOL JSM-5500 LV. Przełomy kompozytów uzyskano po ochłodzeniu siatek szklanych w suchym lodzie i ich udarowym złamaniu. Przed pomiarem próbki napylano złotem.

– Za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM scharakteryzowano powierzchnie usieciowanych kompozytów na bazie siatek szklanych, na podstawie zmian lokalnego, zredukowanego modułu Younga z zastosowaniem modelu Derjaguina-Mullera-Toporova (DMT) [12]. Amplituda oscylującej igły skanującej zmieniała się podczas skanowania zgodnie z lokalną wartością modułu Younga. Sztywne obszary próbki odpowiadały większej zawartości cząstek napełniacza w osnowie polimerowej – tu wgłębienie igły było mniejsze, a tam gdzie udział cząstek bentonitu był mniejszy, powierzchnia była mniej sztywna i wgłębienie igły odpowiednio większe. Badania wykonano za pomocą mikroskopu Nanoscope VIII firmy Bruker przy użyciu igły skanującej RTESPA, z częstotliwością rezonansową 300 kHz oraz stałą sprężystością 40 N/m. Zdjęcia rejestrowane z szybkością skanowania 0,5 kHz i rozdzielczością 512 linii analizowano z wykorzystaniem oprogramowania Nanoscope Analysis. Z zastosowaniem techniki pomiarowej QNM (ang. *Quantitative Nanomechanical Property Mapping*) określano stopień dyspersji i wymiary cząstek napełniacza w osnowie fenolowo-formaldehydowej.

Rys. 5. Próbka umocowana w uchwytach maszyny Zwick/Roell
Fig. 5. View of sample fixed in a Zwick/Roell testing machine



Rys. 6. a) Rura o przekroju kwadratowym, b) stanowisko do pomiaru zużycia ściernicy
Fig. 6. View of: a) pipe with square cross-section, b) grinding wheel abrasive wear test stand

T a b e l a 1. Maksymalne obciążenie zrywające (N) próbek kompozytów żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanym bentonitem i wzmocnionej siatką z włókna szklanego
T a b l e 1. Maximum load at break (N) of composites of phenol-formaldehyde resins filled with modified bentonites and reinforced with fiberglass mesh

Symbol kompozytu	Gramatura siatki, g/m²					
	195		265		464	
	Splot płócienny					
Badanie w kierunku:	Wątku	Osnowy	Wątku	Osnowy	Wątku	Osnowy
PF	982 ± 21	888 ± 11	2764 ± 13	2411 ± 11	5513 ± 19	3886 ± 17
PF+1%BQAS1	1532 ± 13	1157 ± 12	3714 ± 14	3471 ± 12	7658 ± 21	4881 ± 14
PF+3%BQAS1	1650 ± 12	1250 ± 16	3999 ± 14	3748 ± 12	8247 ± 19	5271 ± 15
PF+1%BQAS2	1591 ± 12	1250 ± 16	3856 ± 11	3748 ± 12	7952 ± 13	5271 ± 16
PF+3%BQAS2	1709 ± 14	1296 ± 14	4142 ± 16	3887 ± 16	8541 ± 14	5467 ± 17
PF+1%BQAS3	1473 ± 13	1111 ± 12	3571 ± 12	3332 ± 14	7363 ± 11	4686 ± 15
PF+3%BQAS3	1602 ± 11	1199 ± 13	3912 ± 12	3699 ± 10	8102 ± 13	5189 ± 10
	Splot skośny					
PF	973 ± 23	865 ± 18	2741 ± 19	2339 ± 21	5463 ± 12	3821 ± 14
PF+1%BQAS1	1526 ± 11	1135 ± 10	3704 ± 11	3466 ± 20	7649 ± 12	4868 ± 11
PF+3%BQAS1	1644 ± 10	1242 ± 14	3991 ± 11	3742 ± 13	8241 ± 13	5267 ± 11
PF+1%BQAS2	1584 ± 11	1244 ± 13	3850 ± 10	3742 ± 10	7944 ± 16	5266 ± 11
PF+3%BQAS2	1701 ± 11	1290 ± 11	4132 ± 10	3880 ± 10	8532 ± 11	5458 ± 11
PF+1%BQAS3	1032 ± 32	901 ± 21	2811 ± 11	2534 ± 18	5602 ± 14	3900 ± 13
PF+3%BQAS3	1393 ± 13	1203 ± 14	3571 ± 12	3610 ± 13	7363 ± 11	5076 ± 14
	Splot gazejski					
PF	1179 ± 11	926 ± 9	2857 ± 11	2777 ± 14	5891 ± 16	3905 ± 12
PF+1%BQAS1	1598 ± 10	1209 ± 13	3834 ± 15	3511 ± 10	7729 ± 21	4902 ± 12
PF+3%BQAS1	1701 ± 11	1302 ± 11	4089 ± 11	3823 ± 11	8311 ± 12	5314 ± 12
PF+1%BQAS2	1670 ± 12	1365 ± 14	4652 ± 14	3911 ± 10	8124 ± 11	5304 ± 12
PF+3%BQAS2	1769 ± 12	1406 ± 11	4913 ± 13	4107 ± 10	8888 ± 12	5648 ± 11
PF+1%BQAS3	1502 ± 11	1540 ± 13	3611 ± 10	3401 ± 11	7404 ± 14	4745 ± 11
PF+3%BQAS3	1646 ± 13	1643 ± 11	3999 ± 16	3743 ± 12	8166 ± 16	5245 ± 11

T a b e l a 2. Naprężenie ścinające próbek (MPa) kompozytów żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanym bentonitem i wzmocnionej siatką z włókna szklanego
T a b l e 2. Shear stress (MPa) of composites of phenol-formaldehyde resins filled with modified bentonites and reinforced with fiberglass mesh

Typ splotu	Symbol kompozytu						
	PF	PF+1%BQAS1	PF+3%BQAS1	PF+1%BQAS2	PF+3%BQAS2	PF+1%BQAS3	PF+3%BQAS3
Siatka o gramaturze 195 g/m²							
Płócienny	0,85 ± 0,02	0,94 ± 0,01	1,45 ± 0,02	1,08 ± 0,01	1,67 ± 0,02	0,90 ± 0,01	1,39 ± 0,02
Skośny	0,86 ± 0,03	0,99 ± 0,02	1,55 ± 0,01	1,11 ± 0,01	1,74 ± 0,01	0,92 ± 0,01	1,46 ± 0,01
Gazejski	0,96 ± 0,02	1,12 ± 0,01	1,77 ± 0,02	1,27 ± 0,02	1,89 ± 0,01	1,10 ± 0,01	1,64 ± 0,02
Siatka o gramaturze 265 g/m²							
Płócienny	0,88 ± 0,01	0,99 ± 0,01	1,49 ± 0,03	1,16 ± 0,02	1,74 ± 0,02	0,93 ± 0,02	1,43 ± 0,01
Skośny	0,92 ± 0,02	1,08 ± 0,01	1,72 ± 0,01	1,21 ± 0,02	1,81 ± 0,02	0,97 ± 0,01	1,49 ± 0,02
Gazejski	1,12 ± 0,01	1,21 ± 0,02	1,89 ± 0,01	1,34 ± 0,02	1,96 ± 0,01	1,19 ± 0,02	1,72 ± 0,02
Siatka o gramaturze 464 g/m²							
Płócienny	1,42 ± 0,02	1,66 ± 0,02	2,12 ± 0,02	1,78 ± 0,01	2,32 ± 0,02	1,59 ± 0,01	2,08 ± 0,02
Skośny	1,45 ± 0,03	1,72 ± 0,01	2,21 ± 0,02	1,84 ± 0,03	2,41 ± 0,02	1,64 ± 0,01	2,16 ± 0,03
Gazejski	1,74 ± 0,01	1,91 ± 0,01	2,69 ± 0,03	2,17 ± 0,02	2,89 ± 0,02	1,86 ± 0,01	2,57 ± 0,03

T a b e l a 3. Odporność na ścieranie ściernic wytworzonych na bazie siatki szklanej o splocie gazejskim i gramaturze 265 g/m², przesyconej kompozycją żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanym bentonitem
T a b l e 3. Results of abrasive resistance tests of grinding wheels reinforced with fiberglass mesh (leno weave, 265 g/m²)

Symbol kompozytu	Średnia masa początkowa, g	Średnia masa końcowa, g	Średni ubytek masy, g	Średni ubytek masy, %
PF	31,137 ± 0,234	30,136 ± 0,210	1,001 ± 0,006	3,21 ± 0,05
PF+3%BQAS1	31,470 ± 0,164	30,975 ± 0,177	0,495 ± 0,007	1,58 ± 0,06
PF+3%BQAS2	33,932 ± 0,157	33,596 ± 0,145	0,336 ± 0,005	0,99 ± 0,03
PF+3%BQAS3	33,296 ± 0,157	32,620 ± 0,167	0,676 ± 0,008	2,03 ± 0,07

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości mechaniczne

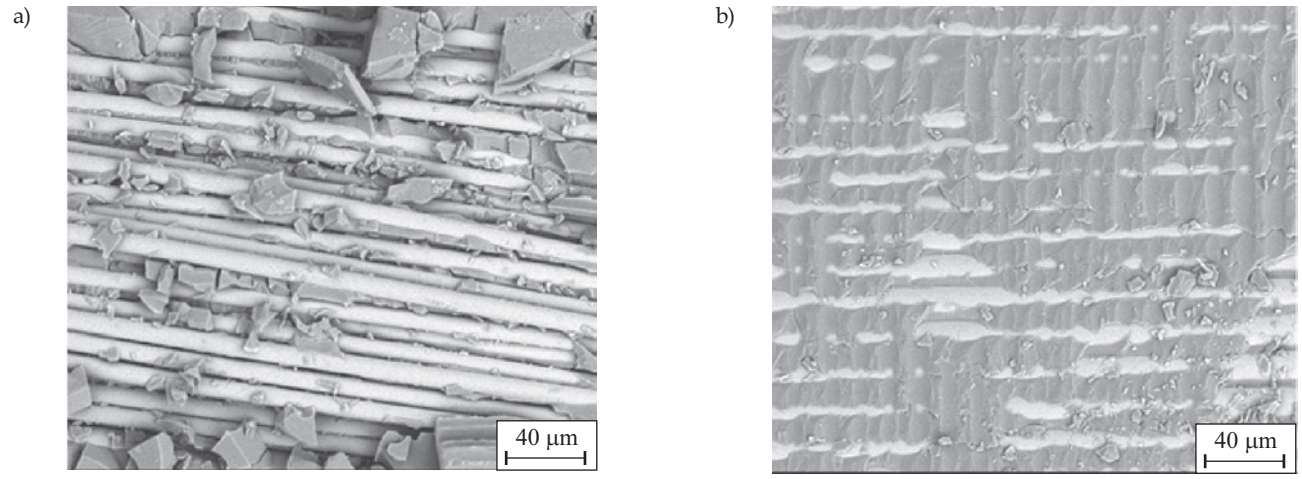
Na podstawie wyników badań wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia ścinającego i zużycia ściernicy określano wpływ modyfikowanych bentonitów na właściwości mechaniczne przesyconych kompozycjami PF i usieciowanych siatek z włókna szklanego (tabele 1–3).

Zaobserwowano wyraźną zależność wytrzymałości badanych próbek od rodzaju i stężenia napełniacza w żywicy PF (BQAS1, BQAS2 i BQAS3), rodzaju splotu oraz gramatury siatki. Optymalna zawartość cząstek modyfikowanego bentonitu w osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej wynosiła 3 % mas. Największą wytrzymałość wykazywały próbki siatki szklanej o splocie gazejskim i gramaturze 464 g/m², przesyconej żywicą PF z dodatkiem 3 % mas. BQAS2 (PF+3%BQAS2). W porównaniu z wytrzymałością próbki bez udziału bentonitu jej wytrzymałość przy zerwaniu była większa o ok. 56 % w kierunku wątku i o ok. 43 % w kierunku osnowy (tabela 1), a naprężenie ścinające o ok. 66 % (tabela 2). Zużycie ściernicy, wykonanej na bazie siatki szklanej o splocie gazejskim i gramaturze 265 g/m², przesyconej kompozycją żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanym bentonitem (PF+3%BQAS2), oceniane na podstawie procentowego ubytku masy w wyniku cięcia rury metalowej, wynosiło ok. 1 %, a w wypadku ściernicy na bazie takiej siatki szklanej, ale przesycanej niemodyfikowaną żywicą fenolowo-formaldehydową – ok. 3,2 % (tabela 3). Uzyskany efekt był spowodowany mocniejszym splotem [13] oraz przesyceniem siatki szklanej badaną kompozycją, skutkującym lepszym sprasowaniem materiału ściernego z siatką szklaną w procesie formowania ściernicy [14, 15]. Przypuszczenia te potwierdziły dalsze badania metodami SEM i AFM.

W wypadku pozostałych kompozytów warstwowych z udziałem 3 % mas. BQAS1 (PF+3%BQAS1) i BQAS3 (PF+3%BQAS3) także można zaobserwować poprawę ocenianych właściwości (tabele 1 i 2), zależną od rodzaju splotu włókien siatki szklanej. Zużycie (średni ubytek masy) ściernicy wykonanej z zastosowaniem wspomnianych próbek kompozytów w wyniku cięcia rury metalowej wynosiło ok. 1,6 % (PF+3%BQAS1) i ok. 2 % (PF+3%BQAS3) (tabela 3).

Analiza metodą SEM kruchych przełomów utwardzonych kompozycji PF z bentonitami i wzmocnionych siatkami szklanymi

Kruche przełomy badanych próbek analizowano w kierunku równoległym do ułożenia włókien siatki



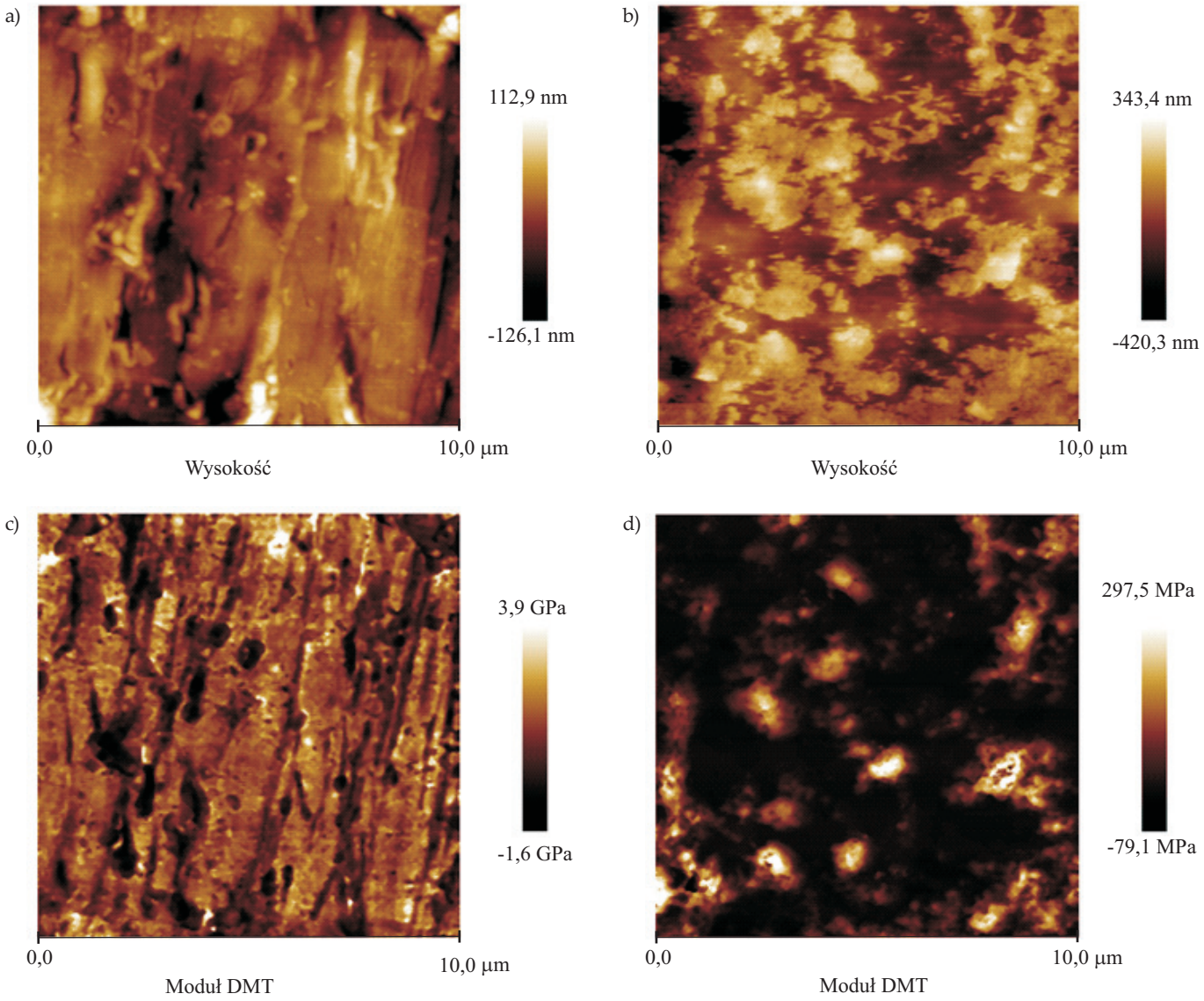
Rys. 7. Mikrofotografie SEM kruchych przełomów utwardzonych kompozytów wzmocnionych siatką szklaną ze splotem gazejskim o gramaturze 265 g/m², na osnowie: a) PF, b) PF+3%BQAS2
Fig. 7. SEM microphotographs of brittle fractures of the composites reinforced with glass mesh (leno weave, 265 g/m²) with matrices: a) PF, b) PF+3%BQAS2

szklanej w celu określenia wpływu modyfikowanych glinokrzemianów na stopień przesycenia siatek.

W wypadku siatek szklanych przesycanych niemodyfikowaną żywicą PF były widoczne (rys. 7a) pojedyncze niepowleczone żywicą włókna, natomiast w wypadku siatek szklanych przesycanych kompozycją PF+3%BQAS2 żywica, dzięki lepszej adhezji, wyraźnie przylegała do włókien (rys. 7b).

Analiza metodą AFM powierzchni utwardzonych kompozytów żywicy PF napełnionej bentonitami i wzmocnionych siatkami szklanymi

Za pomocą mikroskopu AFM analizowano topografię powierzchni wzmacnianych siatką szklaną utwardzonych kompozycji niemodyfikowanej żywicy PF oraz żywicy zawierającej 3 % mas. modyfikowanego bentonitu (rys. 8). Siatki szklane przesycane żywicą niemodyfikowaną PF charakteryzowały się gładką powierzchnią o średniej chropowatości 23 nm, natomiast analiza topografii siatek szklanych przesycanych PF z dodatkiem bentonitu wskazywała na zwiększenie średniej chropowatości powierzchni do 85 nm, co było spowodowane migracją cząstek napełniacza na powierzchnię siatki [11]. Znajdujące się na powierzchni siatki płytki glinokrzemianów były również widoczne w postaci białych miejsc na zdjęciu przedstawiającym rozkład modułu. Można było także wyróżnić jasnobrązowe obszary wykazujące mniejszą twardość, zawierające cząstki glinki pokryte cienką warstwą żywicy fenolowo-formaldehydowej, oraz czarne obszary (miejsca) odpowiadające cząstkom żywicy o najmniejszej wartości modułu Younga. W postaci jasnobrązowych obszarów występuje też strefa międzyfazowa o pośredniej wartości modułu Younga, powstała



Rys. 8. Obrazy AFM przedstawiające topografię oraz rozkład modułu DMT (model Derjaguina-Mullera-Toropova) powierzchni siatek z: a, c) niemodyfikowaną, b, d) modyfikowaną osnową polimerową

Fig. 8. AFM topography and DMT modulus (Derjaguin-Muller-Toropov model) images of mesh surface with: a, c) non-modified matrix, b, d) modified matrix

w wyniku oddziaływania bloków glinokrzemianu z łańcuchami polimerowymi. Z analizy przekroju fazowego wynika, że długość granicy międzyfazowej mieści się w przedziale 100–120 nm, natomiast średni wymiar cząstek bentonitu, określony na podstawie wielkości jasnych obszarów, wynosi 350 nm.

PODSUMOWANIE

– Modyfikowane bentonity, dzięki zoptymalizowanej metodzie ich dyspergowania, efektywnie rozproszono w osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej, stosowanej do przesycania siatek z włókna szklanego.

– Stwierdzono, że najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie ścinające) charakteryzowała się siatka szklana przesycana kompozycją PF+3%BQAS2.

– Najmniejszą utratę masy w wyniku testu cięcia rury stalowej wykazywała ściernica wykonana na bazie siatki z włókna szklanego przesyconej kompozycją PF+3%BQAS2.

– Na podstawie mikrofotografii SEM stwierdzono znacznie lepsze zwilżanie włókien siatki szklanej kompozycją PF z dodatkiem modyfikowanych bentonitów niż nienapełnioną żywicą fenolowo-formaldehydową.

LITERATURA

[1] Szałajko R., Oleksy M., Oliwa R., Budzik G.: *Polimery* **2016**, *61*, 855. http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.855

[2] Kaushik A., Singh P., Verma G.: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2010**, *23*, 79. http://dx.doi.org/10.1177/0892705709098155

[3] Rivero G., Vazquez A., Manfredi L.B.: *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 32. http://dx.doi.org/10.1002/app.30574

[4] Lopez M., Blanco M., Ramos J.A. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 2800. http://dx.doi.org/10.1002/app.26928

[5] Kaynak C., Tasan C.C.: *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 1908. http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.03.008

[6] Wang H., Zhao T., Zhi L. i in.: *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 44. http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20020101)23:1%3C44::AID-MARC44%3E3.0.CO;2-Q

[7] Wang H., Zhao T., Yan Y., Yu Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 791. http://dx.doi.org/10.1002/app.13662

[8] *Pat. US* 5 913 994 (A) (1999).

[9] *Pat. PL* 409 446 (2016).

[10] *Pat. EP* 14 461 559.8 (2015).

[11] Gashti M.P., Allahyary H., Nasraei P., Gashti M.P.: *Fibers and Polymers* **2013**, *14*, 1870. http://dx.doi.org/10.1007/s12221-013-1870-0

[12] Chlanda A., Rebis J., Kijeńska E. i in.: *Micron* **2015**, *72*, 1. http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2015.01.005

[13] Silva L.V., Angrizani C.C., Souza J.R. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 302. http://dx.doi.org/10.1002/app.34873

[14] Bijwe J., Rajesh J.J., Jeyakumar A. i in.: *Tribology International* **2000**, *33*, 697. https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00104-3

[15] Kucharczyk W.: *Eksploatacja i Niezawodność* **2012**, *14*, 12.

Otrzymano 26 VIII 2017 r.