

Mariola JASTRZĘBSKA

e-mail: mariola@am.gdynia.pl

Katedra Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska, Gdynia

Wpływ nanonapełniacza na wybrane właściwości kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym

Wstęp

Prowadzone wcześniej prace w *Katedrze Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego w Akademii Morskiej* w Gdyni wykazały, że można zastosować rozdrobnione odpady poliestrowo-szklane jako napełniacze do produkcji kompozytów poliestrowych, w których częściowo można zastąpić napełniacz mineralny – mączkę dolomitową [Jastrzębska i Jurczak, 2008]. Koszt produkcji 1 m² kompozytów z 10% wag. ilością recyklatu poliestrowo-szklanego wynosi około 122 zł. Produkcję miesięcznie 200 m² kompozytów z recyklatem można zagospodarować 500 kg odpadów poliestrowo-szklanych i zaoszczędzić ponad 7 tys. zł opłaty za przekazanie odpadów na składowisko. Zastosowanie recyklatu poliestrowo-szklanego jako napełniacza do kompozytów poliestrowych przyniesie korzyści ekonomiczne i ekologiczne. Otrzymane kompozyty mogą być wykorzystywane w budownictwie, w drogownictwie do wyrobu ozdobnych elementów mieszkań (np. parapetów), balustrad, ogrodzeń. Kompozyty z rozdrobnionym odpadem poliestrowo-szklanym dzięki proekologicznym działaniom Unii Europejskiej oraz zainteresowaniu ze strony przedsiębiorstw i naukowców mają duże szanse na znalezienie zastosowania we współczesnym rynku materiałów. Wprowadzając większą ilość recyklatu, ponad 10% wag., do kompozytów zaobserwowano obniżenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie tych materiałów, dlatego w celu poprawy tych właściwości zastosowano nanonapełniacz.

Ostatnio coraz więcej prowadzanych jest prac nad zwiększeniem wytrzymałości kompozytów poprzez wprowadzenie nanonapełniacza, który wpływa znacząco na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów, szczególnie o osnowie epoksydowej. Jedynie nieliczne prace opisują dodatek nanonapełniaczy do nienasyconych żywic poliestrowych [Kornman i inni, 1998; Suh i Park, 2000; Bharadwaj i inni, 2003; Mironi-Harpaz i inni, 2005].

[Kornman i inni, 1998] zastosowali 1,5% wag. montmorylonitu aktywowanego jonami sodu do wzmocnienia nienasyconej żywicy poliestrowej i zaobserwowali wzrost twardości próbek w porównaniu do czystej żywicy.

[Suh i Park, 2000] badali mechanizm mieszania warstwowej glinki modyfikowanej związkami organicznymi z nienasyconą żywicą poliestrową. W związku z szybką migracją styrenu do przestrzeni międzypłaszczyznowej glinokrzemianu, zaobserwowali jego większą koncentrację w montmorylonicie niż w innych miejscach badanego systemu. Uważali, że skoro jest mniejsza ilość styrenu w innych miejscach kompozycji to tam zachodzi wolniej sieciowanie linowego łańcucha poliestrowego, wzrasta więc czas mieszania i homogeniczność systemu. Mechanizm ten tłumaczy większą gęstość usieciowania i większą dyspersję otrzymanych kompozytów poliestrowych z montmorylonitem.

Bentonit modyfikowany czwartorzędowymi solami amoniowymi z podstawnikami alkilowymi i aryłowymi uzyskano w skali ewiercotechnicznej w ZGM Zębica w Zębca k. Starachowic [Spychaj i inni, 2006].

Pracownicy *Politechniki Rzeszowskiej* opracowali metodę organofilizacji montmorylonitu za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej: chlorku didecyldimetyloamoniowym. Badania dyfrakcji promieni X modyfikowanego montmorylonitu (*NanoBent*® ZR2) wykazały znaczny stopień wstępnego rozsunienia warstw glinokrzemianu (z 1,25 nm do 1,84 nm), co ułatwia wprowadzanie (interkalację) makrocząsteczek polimeru do galerii napełniacza [Oleksy i inni, 2010].

[Heneczkowski i inni, 2008] zastosowali modyfikowany bentonit do kompozytów poliamidu 6 z włóknem szklanym oraz do żywic poliestrowych. Kompozyty poliamidu z bentonitem wykazały znacznie większą

wytrzymałość na rozciąganie (o 25%), lepszy moduł Younga (80%) ale gorszą udamność z karbem. Stwierdzono, że dodatek modyfikowanego bentonitu (1,5 i 3%) do nienasyconej żywicy poliestrowej spowodował znaczną poprawę właściwości mechanicznych.

[Oleksy i inni, 2010] zastosowali nanonapełniacz *Nanobent*® ZR2 (1–3% wag.) do żywicy poliuretanowej i zaobserwowali 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 udamność bez karbu o ok. 40%. Interesującym wydawało się więc zastosowanie modyfikowanego montmorylonitu *Nanobent*® ZR2 w celu poprawy właściwości kompozytów polimerowych z odpadami laminatów poliestrowo-szklanych. Zastosowano nanonapełniacz w ilości 2% wag. i zbadano gęstość oraz wytrzymałość na zginanie i na ściskanie otrzymanych kompozytów.

Materiały i metodyka badawcza

Recyklat został otrzymany w wyniku rozdrobnienia odpadów laminatów poliestrowo-szklanych w rozdrabniaczu firmy *Kubala Sp. z o.o.*

Do otrzymania kompozytów z dodatkiem odpadów z laminatów poliestrowo-szklanych zastosowano następujące składniki: ortoftalową żywicę poliestrową jako osnowę polimerową, mączkę dolomitową oraz nanonapełniacz *Nanobent*® ZR2, w którym czynnikiem organofilizującym montmorylonitu były czwartorzędowe sole amoniowe z podstawnikami alkilowymi (-C₁₀H₂₁, -CH₃, -CH₃, -C₁₀H₂₁) [Oleksy i inni, 2010]. Pojemność wymiany jonowej nanonapełniacza wynosi min. 80 mmol/100g suchego surowca.

Reakcję utwardzania żywicy zainicjowano wodoronadtlenkiem metyloetyloketonu (roztwór we ftalanie metylu) o nazwie handlowej *Metox-50* (wyprodukowanym przez *Oxytop Sp. z o.o.*) oraz zastosowano przyspieszacz kobaltowy 10% firmy *ILT*.

Pełny skład otrzymanych kompozytów przedstawiono w tab. 1.

Tabl. 1. Udział poszczególnych składników w kompozytach

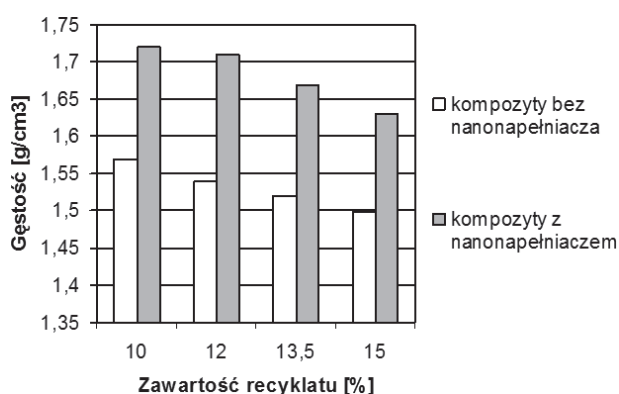
Zawartość recyklatu [%]	Nanobent [%]	Żywica [%]	Mączka dolomitowa [%]
10	0	20	70
10	2	20	68
12	0	20	68
12	2	20	66
13,5	0	20	66,5
13,5	2	20	64,5
15	0	20	65
15	2	20	63

Mieszanie składników przeprowadzono w mieszalniku typu rama, z prędkością ok. 2000 obr./min w temperaturze pokojowej, dodając na końcu inicjator i przyspieszacz. Kompozycję o dużej lepkości nakładano ręcznie do formy, których gniazda pokryto środkiem przeciwprzyczepnym – polialkoholem winylu. Wykonano próbki o wymiarach 40×40×160 mm.

W ramach badań określono gęstość kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym bez i z nanonapełniaczem oraz własności mechaniczne (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie) zgodnie z normami: PN-EN 12372:2007, PN-EN 1926:2007. Do badań wykorzystano maszynę wytrzymałościową typ EDB-60. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 23°C. Rozstaw podpór przy wyznaczeniu wytrzymałości na zginanie wynosił 100 mm.

Wyniki i dyskusja

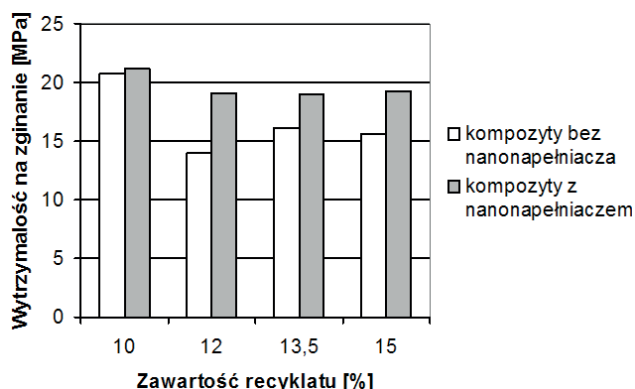
Gęstości otrzymanych kompozytów z różną zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego z nanonapełniaczem oraz bez przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Gęstość kompozytów z różną zawartością recyklatu bez i z nanonapełniaczem

Dodatek 2% (wag.) nanonapełniacza do kompozytów z każdą badaną ilością recyklatu poliestrowo-szklanego spowodował zwiększenie gęstości pozornej kompozytów o około 10%. Dodanie nanonapełniacza, zgodnie z zapewnieniami producenta, poprawiło podatność na mieszanie kompozycji, a tym samym zmniejszyło ilości porów i w konsekwencji podwyższyło gęstość pozornej kompozytów.

Wytrzymałość na zginanie kompozytów w zależności od zawartości procentowej recyklatu poliestrowo-szklanego oraz zastosowanego nanonapełniacza montmorylonitowego przedstawiono na rys. 2.

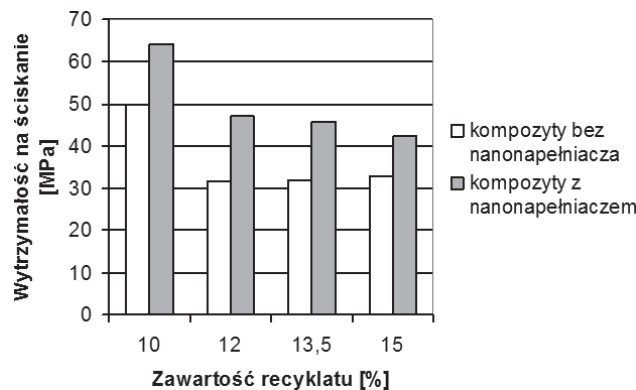


Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie badanych kompozytów

Dodatek nanonapełniacza *NanoBent*[®] ZR2 w ilości 2% (wag.) do kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym poprawił wytrzymałość na zginanie wszystkich badanych kompozytów. Zastosowanie nanonapełniacza do kompozytów z 10% (wag.) recyklatem poliestrowo-szklanym tylko nieznacznie poprawiło wytrzymałość na zginanie. Celowe wydaje się zaś zastosowanie nanonapełniacza do kompozytów z 12, 13,5 i 15% (wag.), gdyż powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie kompozytów kolejno o 36, 20 i 25%, osiągając zawsze wartość 19 MPa.

Modyfikując montmorylonit obniżono jego hydrofilowość oraz uzyskano zwiększenie odległości między płytkami glinokrzemianu, w którą szybko wnika styren, będący czynnikiem sieciującym żywicę poliestrową. W związku z tym mniej styrenu występuje w innych miejscach kompozycji, wolniej sieciuje poliester, dzięki czemu osiągnięto większą gęstość usieciowania i wyższą wytrzymałość materiałów z nanododatkiem.

Na rys. 3 zestawiono wytrzymałości na ściskanie kompozytów bez i z dodatkiem nanonapełniacza montmorylonitowego, w zależności od ilości zastosowanego recyklatu poliestrowo-szklanego.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie badanych kompozytów

Analizując wykres stwierdzono, że dodatek nanonapełniacza do kompozytów w każdym przypadku przyczynił się do wzrostu wytrzymałości na ściskanie 29–49% w stosunku do kompozytów bez nanonapełniacza. Użycie nanonapełniacza montmorylonitowego *NanoBent*[®] ZR2 do kompozytów okazało się korzystne dla wszystkich badanych kompozytów z różną ilością recyklatu poliestrowo-szklanego (10–15% wag.), przy zachowaniu wytrzymałości na zginanie ok. 19 MPa i wytrzymałości na ściskanie ponad 40 MPa.

Wnioski

Kompozyty z 10% (wag.) zawartością recyklatu wykazują stosunkowo dobre właściwości wytrzymałościowe i mogą posłużyć do otrzymywania wyrobów wykończeniowych, np. podokienników, blatów.

Dodawanie nanonapełniacza *Nanobent*[®] ZR2 do kompozytów z 10% (wag.) zawartością recyklatu wydaje się niecelowe.

Kompozyty z 12, 13,5 oraz 15% (wag.) zawartością recyklatu poliestrowo-szklanym mają niższe właściwości wytrzymałościowe, aby zatem poprawić właściwości gotowych produktów uzasadnione jest dodanie 2% (wag.) nanonapełniacza *Nanobent*[®] ZR2 do kompozycji. Pozwoli to otrzymać bardziej odporne kompozyty przeznaczone na ozdobne elementy wykończeniowe.

Dzięki dodawaniu nanonapełniacza do kompozytów można będzie zagospodarować większe ilości odpadów poliestrowo-szklanych.

LITERATURA

- Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Tujilo, C., Murga M., Fan R., Chavira A., Thompson A.K. 2003. Structure-properties relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites *Polymer* 43, nr 13, 3699-3705. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00187-8
- Henczkowski M., Oleksy M., Budzik G., 2008. Prace badawczo-wdrożeniowe nad polskimi nanobentonitami do napełniania polimerów *Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud.-OL PAN*, 33-36.
- Jastrzębska M., Jurczak W., 2008. Charakterystyka kompozytów zawierających odpady poliestrowo-szklane *Kompozyty*, 8, nr 1, 59-64.
- Korrmann X., Berglund L.A., Sterte J., Giannelis E.P., 1998. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester *Polymer Engineering and Science* 38, nr 8, 1351-1358. DOI: 10.1002/pen.10305
- Mironi-Harpaz I., Narkis M., Siegmann A., 2005. Nanocomposite system based on unsaturated polyester and organo-clay *Polymer Engineering and Science* 45, 2, 174-186. DOI: 10.1002/pen.20237
- Oleksy M., Budzik G., Henczkowski M., Markowski T., 2010. Kompozyty żywicy poliuretanowych z dodatkiem Nanobentów[®] *Polimery*, 55, nr 3, 194-200.
- Oleksy M., Henczkowski M., Galina H., 2010. Zastosowanie soli amoniowych do modyfikacji bentonitów stosowanych jako napełniacze kompozytów żywic epoksydowych *Przemysł chemiczny*, 89, nr 11, 1487-1490.
- Spychaj T., Henczkowski M., Pigłowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Kiersznowski A., Galina H., 2006. Modyfikowane bentonity (montmorylonity) jako podstawa rozwoju nanomateriałów polimerowych w kraju *Inżynieria materiałowa*, 27, nr 6, 1296-1302.
- Suh D.J., Lim Y.T., Park O.O., 2000. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods *Polymer* 41, 8557-8563. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00216-0