

Zbigniew PAWELEC*, Marcin KOSTRZEWA**,
Mohammed BAKAR**

WPLYW WARUNKÓW DYSPERGOWANIA MONTMORYLONITU W ŻYWICY EPOKSYDOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I MORFOLOGIĘ NANOKOMPOZYTÓW

INFLUENCE OF THE DISPERGATION CONDITIONS OF MONTMORYLONITE IN EPOXY RESIN ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF NANOCOMPOSITES

Słowa kluczowe:

nanokompozyt, montmorylonit (MMT), dyspergowanie mechaniczne, ultradźwięki, właściwości mechaniczne, dyfraktometria rentgenowska (WAXS)

Key words:

nanocomposite, montmorylonite (MMT), mechanical dispergation, ultrasounds, mechanical properties, wide angle X-ray scattering (WAXS)

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

** Politechnika Radomska, Katedra Technologii Materiałów Organicznych, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych i morfologii nanokompozytów polimerowych z osnową epoksydową i glinokrzemianem. Jako napełniacz zastosowano montmorylonit (MMT) Cloisite 30B. Stwierdzono, że jego obecność korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej. Zastosowano kilka sposobów dyspergowania MMT w żywicy epoksydowej: dyspergowanie mechaniczne, (prędkość obrotowa 9500 i 20500 obr./min), dyspergowanie ultradźwiękowe (amplituda 50 i 100%) oraz metodę skojarzoną łączącą dyspergowanie mechaniczne i ultradźwiękowe (prędkość 9500 obr./min, amplituda 100%). Czas dyspergowania był jednakowy dla wszystkich metod (10 min). Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów zależą istotnie od sposobu dyspergowania napełniacza. Wyniki badań otrzymane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS) wskazują, że uzyskano równomierne zdyspergowanie napełniacza i exfoliację warstw glinokrzemianu.

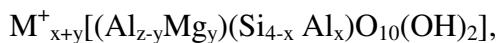
WPROWADZENIE

Otrzymywanie nanokompozytów polimerowych – układów, w którym napełniacz jest zdyspergowany w matrycy polimeru organicznego w skali nanometrycznej – jest metodą modyfikacji polimerów, która cieszy się rosnącym zainteresowaniem w ostatnich latach. Bardzo duże rozwinięcie powierzchni międzyfazowej nadaje nanokompozytom właściwości trudno osiągalne bądź niedostępne w przypadku klasycznych kompozytów. Efektywne działanie może wykazywać nawet niewielki (0,5–5% wag.) dodatek napełniacza, warunkiem jest jednak zapewnienie faktycznej nanodispersji cząstek napełniacza w matrycy polimeru.

Nanokompozyty zawierające cząstki metali o rozmiarach nanometrycznych wytwarzane są przede wszystkim w celu uzyskania polepszonych właściwości elektrycznych, np. przewodzących, półprzewodzących lub antystatycznych. Oprócz nanocząstek metali i ich tlenków stosowane są również inne związki, np. organiczne, które można wprowadzać do polimeru w postaci cząstek o wymiarach od kilku do kilkuset nanometrów. Najczęściej stosowane są związki węgla, zwłaszcza fulereny i nanorurki węglowe. Także pochodne grafitu znajdują coraz częściej zasto-

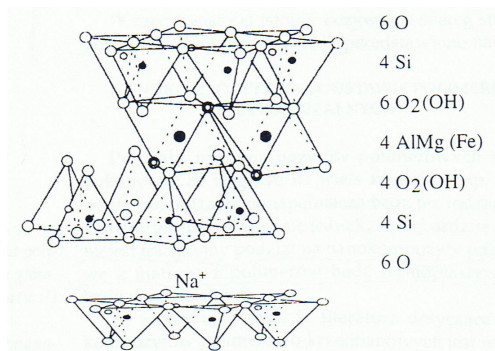
sowania do wytwarzania nanokompozytów, przykładem mogą być nanokompozyty utlenionego grafitu z polialkoholem winylowym [L. 1–6].

Dużym ograniczeniem dla szerszych zastosowań typowych nanocząstek są ich wysokie ceny, które wynikają z energochłonnych i wyrafinowanych metod ich otrzymywania. Alternatywą mogą być znacznie tańsze prekursorzy nanocząstek w postaci naturalnie występujących materiałów o strukturze płytkowej, takie jak glinokrzemiany warstwowe – montmorylonity, których skład chemiczny wyraża ogólny wzór:



gdzie M^{+} – kation wymienny.

Krystality glinokrzemianów mają strukturę warstwową, analogiczną do struktury np. grafitu (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat struktury warstwowej glinokrzemianu (montmorylonitu MMT)

Fig 1. Structure of aluminosilicate layers (montmorillonite MMT)

Tak zbudowany MMT jest hydrofilowy, co ogranicza jego kompatybilność z większością polimerów, istnieje zatem konieczność jego organofilizacji, która prowadzona jest za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych. W efekcie powierzchnia minerału zmienia charakter z hydrofilowego na hydrofobowy (organofilowy), dzięki temu modyfikowany MMT może tworzyć stabilne dyspersje w mediach organicznych i polimerach. Istotną zaletą technologiczną MMT jest to, że w normalnych warunkach posiada cząstki o rozmiarach mikrometrycznych, a zdyspergowanie do rozmiarów nano uzyskuje się w procesie wytwarzania nanokompozytu [L. 6–12].

Jedną ze znanych fizykochemicznych metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych jest metoda rozpuszczalnikowa, zwana inaczej *solvent cast*, która polega na zastosowaniu odpowiedniego rozpuszczalnika i utworzeniu stabilnej nanodispersji. Dla uzyskania wyższego stopnia zdyspergowania nanonapełniacza stosuje się dodatkowo ultradźwięki. Na końcowym etapie prowadzi się proces odparowania rozpuszczalnika. Do realizacji pracy zastosowano opisaną metodę.

Celem pracy było określenie wpływu warunków homogenizacji montmorylonitu (prędkości ścinania, amplitudy ultradźwięków) w żywicy epoksydowej na właściwości mechaniczne i strukturę wytworzonych nanokompozytów.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były nanokompozyty na osnowie żywicy epoksydowej Epidian 5 sieciowanej utwardzaczem aminowym (trietylenotetraaminą Z-1) produkowane przez Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna (Polska), natomiast jako nanonapełniacze zastosowano montmorylonit: *Clonisite 30B* (montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową zawierającą kwasy tłuszczowe – C18-65%, C16-30%, C14-5%, gęstość 1,98 g/cm³, wielkość cząsteczek: 90% < 13µm) prod. Southern Clay Products Inc. USA

Przygotowanie napełniacza w dyspergatorze organicznym

Na pierwszym etapie sporządzono 15% zawiesinę napełniacza w dyspergatorze organicznym – acetonie. Dyspersję przygotowano w temperaturze pokojowej za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego (amplituda 80%, czas dyspergowania 5 min). W wyniku dyspergowania otrzymano stabilną zawiesinę o dużej lepkości, którą następnie wprowadzano do żywicy epoksydowej w odpowiednich ilościach, uzyskując stężenie 1% wag. napełniacza w kompozycji.

Do zdyspergowania montmorylonitu (MMT) w żywicy epoksydowej zastosowano homogenizator mechaniczny *Heidolph Diax 600* wyposażony w nóż obrotowy Ø 10 mm, stosując dwie prędkości obrotowe 9500 i 20 500 obr./min oraz drugi sposób z wykorzystaniem homogenizatora ultradźwiękowego *Hielscher UP200H* z sonotrodą S3 (Ø 3 mm, maksy-

malna amplituda: 210 μm , częstotliwość pracy: 24 kHz), stosując różne amplitudy 50% i 100%.

Po analizie wyników połączono metodę homogenizowania mechanicznego i homogenizację z udziałem ultradźwięków (metoda skojarzona), stosując prędkość obrotową 9500 rpm i amplitudę 100%. We wszystkich przypadkach czas dyspergowania był jednakowy (10 min).

Po dyspergowaniu kompozycje odpowietrzano w temperaturze 60°C w suszarce próżniowej przy podciśnieniu -0,8 kg/cm² przez 3 godziny. Po usunięciu rozpuszczalnika oraz powietrza i ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodawano utwardzacza Z1 i kompozycje wylewano do form, w których były utwardzane przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzane w temperaturze 80°C przez 3 godziny. Uzyskano w ten sposób próbki nanokompozytów do badań właściwości mechanicznych (udarności i wytrzymałości na zginanie). Po usieciowaniu próbek nanokompozytów oznaczano ich udarność metodą Charpy z karbem 1 mm za pomocą aparatu Zwick 5012 wg normy PN-81/C-89 029 oraz odporność na 3-punktowe zginanie za pomocą aparatury wytrzymałościowej Instron 5566 wg normy ISO 178. Pomiary prowadzono w temperaturze otoczenia przy prędkości zginania 5 mm/min oraz przy rozstawie podpór 0,06 m. Do pomiarów użyto po 5 próbek nanokompozytów wytworzonych różnymi sposobami dyspergowania nanonapełniacza w osnowie epoksydowej.

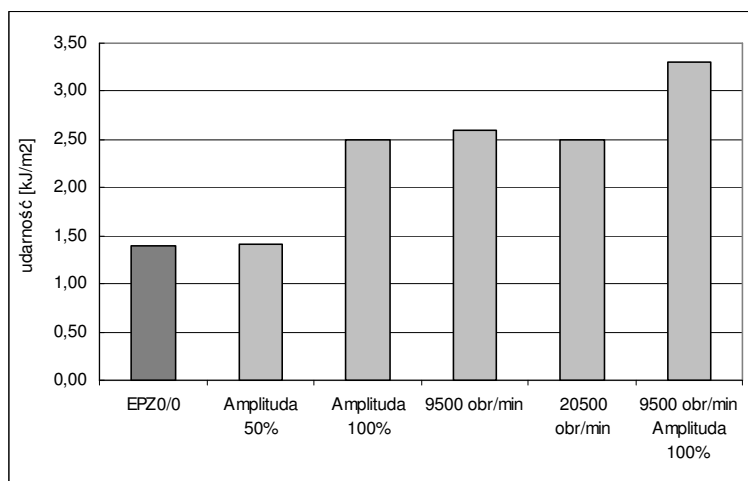
Badania metodą szerokokątowego rozproszania promieni rentgenowskich (WAXS) przeprowadzono na dyfraktometrze URD – 6 firmy Seifert, stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ i następujące warunki pracy: napięcie przyśpieszające – 40 kV, natężenie prądu anodowego – 30 mA. Monochromatyzację wiązki uzyskano przez zastosowanie filtru niklowego i analizatora wysokości impulsów. Jako detektor stosowano licznik scyntylacyjny.

Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano metodą krokową w dwóch przedziałach kątów ugięcia: od 1,2° do 8° z krokiem 0,05°; od 8° do 60° z krokiem 0,1°. Czas zliczeń impulsów w każdym przedziale wynosił 20 s.

Badania mikroskopowe próbek nanokompozytów wykonano na mikroskopie skaningowym (SEM) S2460N firmy Hitachi (napięcie przyśpieszające 15 kV, rodzaj próżni – wysoka). Zdjęcia wykonano po wcześniejszym napyleniu próbek warstwą złota (detektor SE).

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych nanokompozytów przedstawiono na **Rys. 2–4** i porównano z właściwościami żywicy epoksydowej bez nanonapełniacza (próbka oznaczona na wykresach EPZ 0/0).



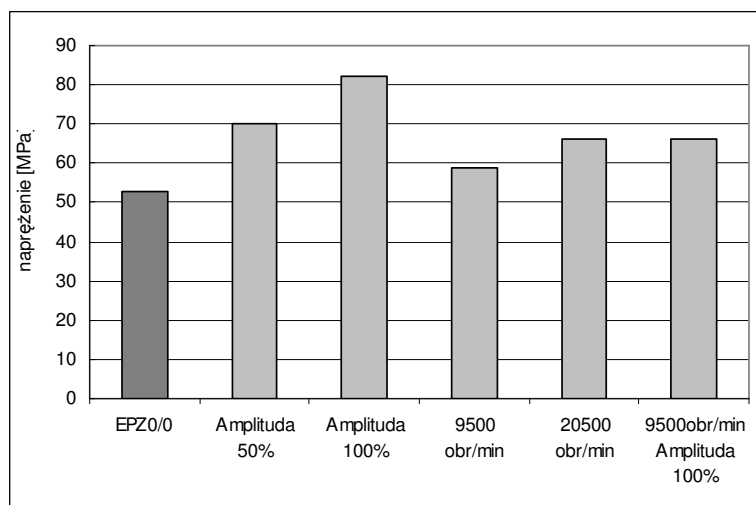
Rys. 2. Udarność nanokompozytów żywica epoksydowa–montmorylonit Cloisite 30 B

Fig 2. Impact strength of nanocomposites: epoxy resin – montmorillonite Cloisite 30 B

Na podstawie pomiarów udarności nanokompozytów przedstawionych na **Rys. 2** można zaobserwować, że wszystkie nanokompozyty (oprócz nanokompozytu wytworzonego z udziałem ultradźwięków amplituda 50%) charakteryzują się zdecydowanie większą odpornością na oddziaływania dynamiczne niż nie napełniona żywica epoksydowa. Ponaddwukrotnie większą udarność w porównaniu z czystą żywicą uzyskano dla nanokompozytu wytworzonego metodą skojarzoną, łączącą homogenizację ultradźwiękową przy amplitudzie 100% i mechaniczną przy prędkości ścinania 9500 rpm. Dla pozostałych sposobów dyspergowania nanonapełniacza w osnowie epoksydowej udarność nanokompozytów jest porównywalna.

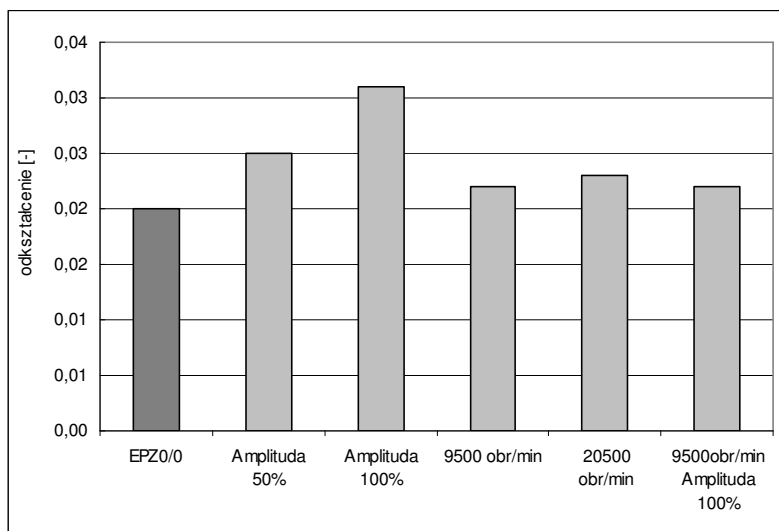
Wyniki badań właściwości mechanicznych usieciowanych nanokompozytów przedstawione na **Rys. 3 i 4** (naprężenie i odkształcenie podczas zginania) potwierdzają, że sposób dyspergowania montmorylonitu (MMT) wpływa istotnie na ich właściwości wytrzymałościowe. Więk-

szym naprężeniem zginającym i maksymalnym odkształceniem podczas zginania charakteryzują się nanokompozyty, do otrzymania których zastosowano dyspergator ultradźwiękowy, przy czym dwukrotne zwiększenie amplitudy powoduje kilkunastoprocentową poprawę zarówno naprężenia, jak i odkształcenia badanych nanokompozytów. Jednak niezależnie od sposobu dyspergowania niewielki 1% udział nanonapełniacza wpływa korzystnie na odkształcenie, jak i naprężenia zginające. W przypadku dyspergowania mechanicznego montmorylonitu w osnowie epoksydowej można zaobserwować, że zastosowanie prędkości 9500 obr./min jest wystarczające. Ponaddwukrotne zwiększenie prędkości nie powoduje oczekiwanego wzrostu właściwości mechanicznych, a uderność nanokompozytu nieznacznie spadła. Ze względu na odporność na oddziaływania dynamiczne (jeden z najistotniejszych parametrów z punktu widzenia wytrzymałości materiału) najbardziej efektywną metodą dyspergowania jest metoda skojarzona (dyspergowanie mechaniczne 9500 obr./min i ultradźwiękowe przy amplitudzie 100%). Stosując tę metodę dyspergowania glinokrzemianu, eliminujemy podstawową wadę żywic epoksydowych, jaką jest ich kruchość przy jednoczesnym wzroście naprężeń zginających i odkształcenia o ponad 20%.



Rys. 3. Naprężenie zginające nanokompozytów żywica epoksydowa–montmorylonit Cloisite 30B

Fig 3. Bending stress of nanocomposites: epoxy resin – montmorillonite Cloisite 30 B



Rys. 4. Odkształcenie przy zginaniu nanokompozytów żywica epoksydowa–montmorylonit Cloisite 30B

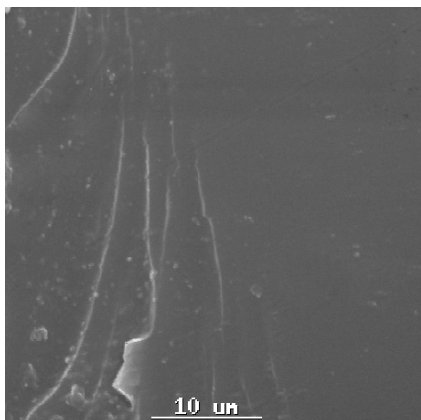
Fig 4. Bending strain of nanocomposites: epoxy resin – montmorillonite Cloisite 30 B

Do oceny morfologii nanokompozytów na osnowie żywicy epoksydowej i montmorylonitu Cloisite 30B wytworzonego metodą skojarzoną oraz osnowy epoksydowej bez udziału nanonapełniacza wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Uzyskane obrazy przedstawiono na **Rys. 5 i 6**.

Na podstawie obrazów przełomów badanych próbek można zaobserwować, że powierzchnia pęknięcia niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej jest gładka i szklista, charakterystyczna dla pęknięcia kruchych materiałów o mniejszej udarności i niewielkim odkształceniu. Na obrazie SEM (**Rys. 6**) widać natomiast, że powierzchnia pęknięcia nanokompozytu żywica epoksydowa–montmorylonit jest chropowata, występuje plastyczne płynięcie matrycy polimerowej ze stratyfikowaną powierzchnią oraz liczne mikropęknięcia związane z obecnością nanonapełniacza, których tworzenie absorbuje energię potrzebną do zniszczenia materiału.

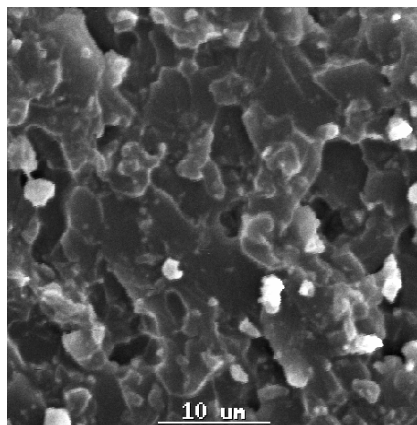
Ponieważ skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) nie daje jednoznacznej odpowiedzi na temat morfologii nanokompozytów, przeprowadzono badania za pomocą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS). Na **Rys. 7 i 8** przedstawiono dyfraktogramy badanego nanokompozytu w pełnym zakresie pomiarowym kąta rozpraszania (1,2 –

60°) oraz w zakresie pomiarowym charakterystycznym dla krzemianów warstwowych (1,2 – 8°).



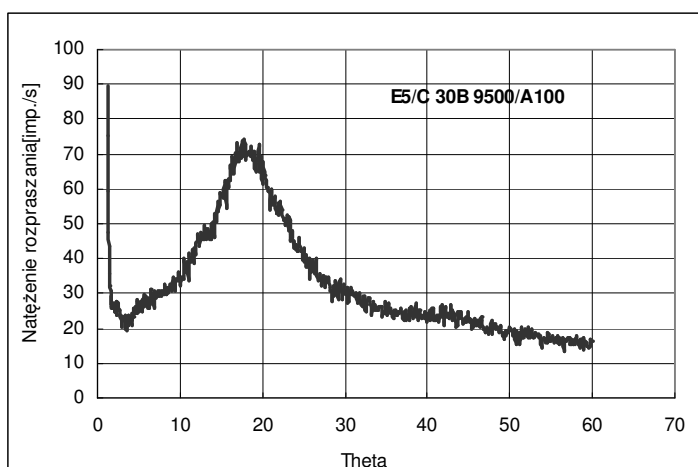
Rys 5. Obraz SEM przełomu próbki usieciowanej żywicy epoksydowej bez nanonapełniacza pow. 2500x

Fig. 5. SEM image of the cross-linking resin (without nanofiller) fracture – magn 2500x



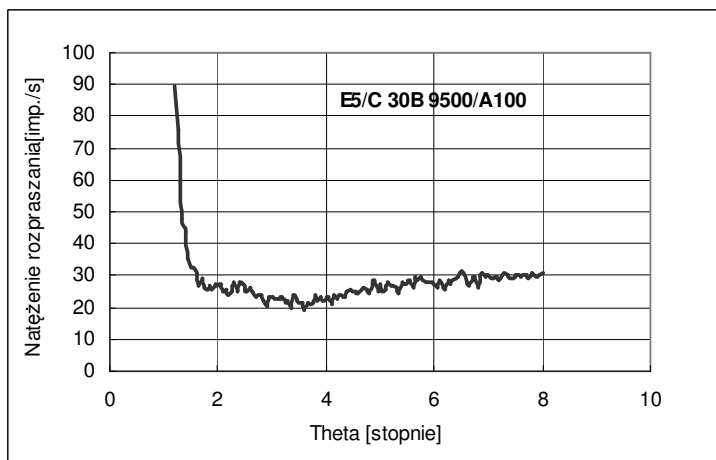
Rys. 6. Obraz SEM przełomu próbki usieciowanego nanokompozytu wytworzonego metodą skojarzoną pow. 2500x

Fig. 6. SEM image of the cross-linking resin (obtained by the coupled method) fracture – magn. 2500x



Rys. 7. Dyfraktogram WAXS nanokompozytu (otrzymanego metodą skojarzoną) w pełnym zakresie kąta rozpraszania

Fig. 7. WAXS diffractogram of nanocomposite (obtained by the coupled method) in full range of scattering angle



Rys. 8. Dyfraktogram WAXS nanokompozytu (otrzymanego metodą skojarzoną) w zakresie kątowym charakterystycznym dla agregacji krzemianów warstwowych

Fig. 8. WAXS diffractogram of nanocomposite (obtained by the coupled method) in the range of scattering angle characteristic for aggregation of layered silicates

Przedstawiony na **Rys. 7** dyfraktogram nanokompozytu na osnowie epoksydowej z krzemianem warstwowym Cloisite 30B jest charakterystyczny dla polimerów bezpostaciowych (amorficznych). Na dyfraktogramie nanokompozytu otrzymanego metodą skojarzoną (**Rys. 8**) w zakresie pomiarowym odpowiednim dla krzemianów warstwowych ($1,2^{\circ}$ – 8°) nie występują charakterystyczne piki. Pozwala to wnioskować, że uzyskano eksfoliację warstw glinokrzemianowych i są one beładnie rozproszone w osnowie polimerowej, a nanokompozyt ma jedną z dwóch typowych struktur – strukturę interkalatu.

PODSUMOWANIE

Obecność montmorylonitu w epoksydowej osnowie wpływa zdecydowanie na poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów polimerowych. Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów są uzależnione od sposobu dyspergowania napełniacza nieorganicznego. Dyspergowanie montmorylonitu z wykorzystaniem ultradźwięków lub zastosowanie metody skojarzonej łączącej dyspergowanie ultradźwiękowe i mechaniczne daje lepsze rezultaty niż wyłączone zastosowanie dyspergowania mechanicznego. Istotna poprawa właściwości wytrzymałościowych nanokompozytów z jednoprocetowym udziałem MMT w porównaniu

z nienapełnioną żywicą epoksydową oraz wyniki badań ich morfologii za pomocą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS) wskazują, że możliwe było zdyspergowanie napełniacza do rozmiarów nanometrycznych.

LITERATURA

1. Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe. *Polimery* 2002, 47, nr 11–12, s. 801–807.
2. Mohammed Ali Nour.: Polymer/clay nanocomposites. *Polimery* 2002, 47, nr 5, s. 326–331.
3. Żuchowska D., Jakuczek L.: Niektóre aspekty przetwórstwa materiałów polimerowych. *Chemik Nauka, Technika, Rynek*. 2004, 5, s. 167–169.
4. Yuan Xu, Song Van Hoa. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 68, (2008) p. 854–861.
5. Meng-Kao Yeh, Tsung-Han Hsieh, Nyan-Hwa Tai: Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 483-484 (2008), p. 289–292.
6. Stodolak E., Zych Ł., Łącz A., Kluczewski W.: Modyfikowany montmorylonit (MMT) jako nanonapełniacz w nanokompozytach polimerowo-ceramicznych. *Kompozyty* 9; 2 (2009), p. 122–127.
7. Malesa M.: Nanonapełniacze kompozytów polimerowych. *Elastomery*, 2004, 3, s. 52–59.
8. Yasmin A., Luo J., J., Abot J., L., Daniel I., M: Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66 (2006). P. 2415–2422.
9. Kacperski M.: Wstępne badania nad wpływem rodzaju modyfikatora na właściwości nanokompozytów epoksyd/bentonit. *Kompozyty* 4 (2004) 9, s. 28–32.
10. Olejnik M.: Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2008, 5, s. 67–74.
11. Lee Y.J., Lee H.,: Characterization of organobentonite used polimer nanocomposites. *Materials Chemistry Physics*. 2004, 85, p. 410–415.
12. Oleksy M., Henczekowski M., Galina H.: Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity. *Polimery* 2006, 51 nr 11–12, s. 799–808.

Recenzent:
Dariusz BIELIŃSKI

„Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka”.

Summary

The paper presents of the investigation of mechanical properties and morphology of epoxy matrix nanocomposites. Montmorillonite (MMT) Cloisite 30B was used as aluminosilicate nanofiller. It has been found that presence of nanofiller has a beneficial effect on the mechanical properties of epoxy resin. Some methods of dispergation of MMT in epoxy resin were used: mechanical dispergation (9500 and 20500 rpm), ultrasonic dispergation (amplitude of 50 and 100%). Dispergation time (10 min) was the for all used methods. The mechanical strength of nanocomposites depends significantly on the method of dispergation. Results os Scanning Elektron Microscopy (SEM) and Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) investtigations show that the nanofiller has been uniforly dispergated and the exfoliation of aluminosilicate layers has taken place.