

MARIUSZ OLEKSY, MACIEJ HENECZKOWSKI, HENRYK GALINA

Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów  
e-mail: molek@prz.rzeszow.pl

## Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity

**Streszczenie** — Przedmiotem pracy była organofilizacja bentonitów czwartorzędową solą amoniową — chlorkiem alkilo-benzylodimetyloamoniowym (QAS) — i zbadanie możliwości zastosowania otrzymanego produktu jako napełniacza żywic epoksydowych (EP). Skuteczność takiej modyfikacji (stopień rozsunienia płytek w bentonicie) oceniano metodą rentgenograficzną. Płynne kompozycje EP ze zmodyfikowanymi bentonitami charakteryzowały się dużym współczynnikiem tiksotropii, a dalszą ich zaletą było ograniczenie sedymentacji dodatku podczas przechowywania mieszaniny. Stwierdzono, że dodatek modyfikowanych bentonitów (w ilości  $\leq 5,0$  % mas.) do handlowej żywicy epoksydowej spowodował znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy zerwaniu, twardości wg Brinella i zwłaszcza udarność bez karbu (niekiedy niemal trzykrotną). Zaobserwowano przy tym wyraźny wpływ temperatury homogenizacji żywicy z napełniaczem na zbadane właściwości mechaniczne kompozytów. Kompozyty EP z modyfikowanymi bentonitami wykazywały cechy nanokompozytów: zwiększoną sztywność, wytrzymałość, przezroczystość i scharakteryzowaną metodą skaningowej mikroskopii elektronowej drobnopłytkową morfologię przełomu.

**Słowa kluczowe:** żywice epoksydowe, bentonity, organofilizacja, kompozyty, tiksotropia, właściwości mechaniczne, morfologia.

### EPOXY RESIN COMPOSITES CONTAINING MODIFIED BENTONITES

**Summary** — The subject of the paper is organophilization of bentonites (Table 1) with quaternary ammonium salt (QAS): alkylbenzyl dimethylammonium chloride, and investigation of the product application as a filler for epoxy resins (EP). The effectiveness of such modification of a clay (degree of bentonite platelets' intercalation) was evaluated using X-ray diffraction method (Fig. 2). Liquid EP compositions with modified bentonites showed high thixotropy coefficient. Limited sedimentation of the filler during the storage was the additional advantage of them (Fig. 3, Table 2). It was found that the addition of modified bentonite (in an amount up to 5.0 wt. %) to the commercial epoxy resin caused significant improvement in tensile strength, unit elongation at break, Brinell hardness and especially unnotched impact strength (sometimes even threefold). A clear effect of homogenization temperature of the resin filled on the tested mechanical properties of the composites was also observed (Table 3—6, Fig. 4—11). The composites of EP with modified bentonites showed the features of nanocomposites: improved stiffness, strength, transparency and fine-platelets morphology of fractures, characterized by scanning electron microscopy (Fig. 12—15).

**Key words:** epoxy resins, bentonites, organophilization, composites, thixotropy, mechanical properties, morphology.

Naturalne lub syntetyczne gliny smektyczne można stosować jako napełniacz płytkowy polimerów. Mineral naturalny (bentonit) zawiera głównie składniki ilaste — montmorylonit, saponit, hektoryt — o budowie warstwowej, mające zdolność do wymiany kationów. Najbardziej rozpowszechnione są bentonity, których główny składnik stanowi montmorylonit i on właśnie jest najpowszechniej stosowany jako napełniacz w układach polimerowych (por. np. [3—5]). Bentonity to materiały hydrofilowe, co wynika z ich struktury; dlatego też dyspergowanie bentonitów w większości organicznych polimerów konstrukcyjnych, zwłaszcza niepolarnych, jest

bardzo utrudnione. Z tego powodu napełniacze takie poddaje się modyfikacji, przede wszystkim solami amoniowymi, wykorzystując przy tym warstwową (płytkową) budowę tych glin [6, 7]. Pomiędzy ich kolejnymi warstwami znajdują się kationy metali i występują oddziaływania typu van der Waalsa. Wbudowanie w miejsce typowych kationów — sodu, potasu bądź wapnia — znacznie większych kationów organicznych, np. soli amoniowych z dużymi podstawnikami alkilowymi lub alkiloaromatycznymi, umożliwia rozsuniecie warstw (interkalację) gliny i jej organofilizację [8—10]. Taka modyfikacja bentonitu pozwala na łatwiejsze wprowadzenie

nie pomiędzy jego warstwy cząsteczek polimerów lub monomerów i uzyskanie kompozytu lub nawet nanokompozytu [11—14].

Zaletą stosowania organofilizowanych glin jako napełniaczy jest to, że w wyniku procesu delaminacji, następującego podczas przygotowywania kompozytu polimer/organofilizowana glina, można uzyskać zdyspergowanie napełniacza do pojedynczych płytek o bardzo małych wymiarach, rzędu nanometrów (eksfoliacja) [15—17]. Kompozyty takie otrzymuje się w wyniku polimeryzacji monomerów lub sieciowania płynnych oligomerów *in situ* między płytkami bentonitu bądź, w przypadku termoplastów, interkalację w stopionym polimerze [18—20]. Ze względu na dużą polarność prepolimerów procesy eksfoliacji lub interkalacji stosunkowo łatwo udaje się przeprowadzić w przypadku poliamidów, żywic epoksydowych i nienasyconych poliestrów [8—10, 21—28]. Uzyskanie nanokompozytu z napełniaczem eksfoliowanym zapewnia większe wzmocnienie polimeru niż w przypadku tylko interkalowania [16, 17, 21, 23, 24, 29]. W praktyce uzyskuje się zwykle nanokompozyty o budowie mieszanej, z przewagą jednego lub drugiego typu struktury, a nawet z obszarami o mikronowym zdyspergowaniu organobentonitu [23, 27, 30].

W naszych wcześniejszych publikacjach [8—10, 29] opisaliśmy badania nad zastosowaniem modyfikowanych bentonitów jako wielokierunkowo działających napełniaczy nienasyconych żywic poliestrowych. Obecne opracowanie stanowi rozszerzenie tych badań na napełniane żywice epoksydowe.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Substancje wyjściowe w badaniach stanowiły:

— techniczna czwartorzędowa sól amoniowa stosowana do modyfikacji bentonitów (QAS), o wzorze  $R_1R_2R_3R_4N^+Cl^-$ , gdzie:  $R_1$  —  $PhCH_2$ ,  $R_4$  — mieszanina rodników  $C_nH_{2n+1}$  ( $n \geq 10$ ) oraz  $R_2$  i  $R_3$  —  $CH_3$ ;

**T a b e l a 1.** Charakterystyka zastosowanych bentonitów (dane producentów)

**T a b l e 1.** Characteristics of bentonites used (producers' data)

Charakterystyka	Rodzaj użytego bentonitu	
	Bentonit „SN”	Bentonit „Special”
Symbol	BSN	BS
Zawartość montmorylonitu, % mas.	75	70
Zawartość węglanów, % mas.	5	5
Zawartość wody, % mas.	9	12
Wskaźnik pęcznienia, $cm^3/2g \cdot min$	8	17
Całkowita zdolność jonowymienna <sup>*)</sup> , mmol/g	26,1	27,1

<sup>\*)</sup> Oznaczana wg PN-84/C-89030.

— bentonity „SN” i „Special” — produkty techniczne dostarczone przez Zakłady Górniczo-Metalowe S.A. „Zębiec” w Zębcu k/Starachowic. Charakterystykę tych badanych bentonitów przedstawiono w tabeli 1;

— żywica epoksydowa „Epidian 6” (EP) — produkt Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie;

— utwardzacz Z-1 (trietylenotetraamina) — producent jw.

### Modyfikacja bentonitów i ocena jej skuteczności

W niniejszej pracy do modyfikacji glin smektycznych za pomocą QAS wykorzystano sposób opatentowany już przez nas [6, 7] i opisany w kilku publikacjach [8—10, 29].

Efektywność modyfikacji glin oceniano metodami skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz rentgenograficzną (WAXS).

Badania DSC prowadzono za pomocą aparatu typu 822e (produkcji firmy Mettler-Toledo, Szwajcaria), w przedziale temperatury 50—500 °C, z szybkością ogrzewania 10 °C/min, w atmosferze powietrza.

Ocenę efektywności omawianego procesu (rozsunięcie płytek bentonitu) opieraliśmy też na wynikach badań metodą WAXS, wykonanych z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego (typu „Dron 234” produkcji dawnego ZSRR) z lampą  $CuK_{\alpha}$ . Próbkami był sproszkowany napełniacz, odległość między płytkami w montmorylonicie ( $d_{hkl}$ ) obliczano ze wzoru Braggów [23]. Metodą tą badano również strukturę próbek kompozytów EP + napełniacz w postaci odlewanych krążków średnicy 25 mm i grubości 2 mm.

### Przygotowanie kompozytów

Przygotowywano kompozycje „Epidianu 6” zawierające 0,0; 0,5; 1,0; 3,0 lub 5,0 % mas. bentonitu „SN” (BSN) bądź „Special” (BS) (niemodyfikowanego albo modyfikowanego). Kompozycje wstępnie mieszano za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, po czym, w celu dobrego zdyspergowania napełniacza w żywicy, stosowano ucieranie za pomocą szybkoobrotowego homogenizatora typu 309 (producent: Spółdzielnia Pracy — Mechanika Precyzyjna). Szybkość ścinania wytwarzana przez mieszadło w komorze ucieraka wynosiła ok.  $1050 s^{-1}$ . Ten proces homogenizacji przeprowadzano w trzech wariantach — w temp. 35 °C, 70 °C lub 90 °C. Aby zapobiec starzeniu kompozytów, przechowywano je w temp. ok. 4 °C.

### Otrzymywanie kształtek kompozytów do badań wytrzymałościowych

Do kompozycji EP z dodatkiem wytypowanego bentonitu dodawano utwardzacz Z-1 w ilości 12 % mas., a następnie całość dokładnie mieszano i odlewano

kształtki do badań wytrzymałościowych w formach sili-konowych przygotowanych zgodnie z normą ISO 527-1:1998. Sieciowanie prowadzono w temp. 20 °C przez 24 h, po czym kształtki dotwardzono w temp. 100 °C w ciągu 5 h, zgodnie z zaleceniami producenta.

### Właściwości reologiczne kompozytów

Do pomiarów pętli histerezy lepkości użyto reometru obrotowego typu „Rheotest RV2” z układem cylindrów pomiarowych S3. Pomiary prowadzono w temp. 25 °C — najpierw w wariacie rosnącej, po czym malejącej szybkości obrotowej penetratora; czas ścinania wynosił 60 s. Metodykę pomiaru dokładnie opisano w naszych wcześniejszych pracach [8, 9, 31].

### Badanie właściwości mechanicznych

— **Wytrzymałość na rozciąganie** określano za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu „Fp 100” z prędkością przesuwu 2 mm/min, w temp. 20 °C, zgodnie z normą ISO 527-1:1998. Wyniki rejestrowano i przeliczano je wykorzystując program sterujący maszyną.

— **Twardość wg Brinella** oceniano za pomocą twardościomierza Brinella zgodnie z normą ISO 2039-1:1987. Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej 10 pomiarów.

— **Badania udarowości wg Charpy’ego** wykonywano za pomocą młota Charpy’ego o energii udarowej 0,5 J zgodnie z PN-81/C-89029.

### Badanie struktury

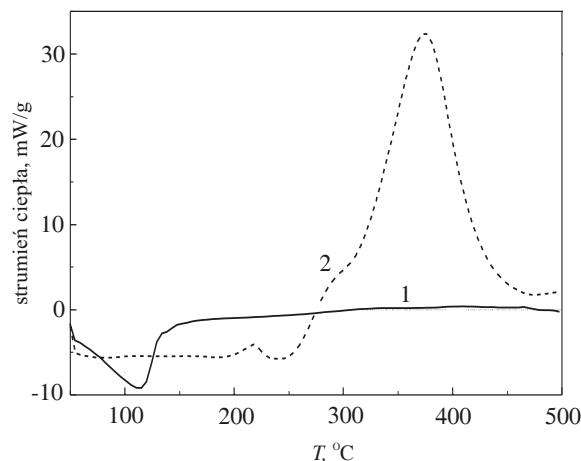
**Morfologię** kruchych przelomów kompozytów oceniano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „Novascan 30” (Węgry). Przelom uzyskiwano po zamrożeniu kształtek w suchym lodzie i udarowym ich złamaniu.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Modyfikacja bentonitów IV-rzędowymi solami amoniowymi

Użyte w pracy bentonity charakteryzowały się dużą zawartością montmorylonitu, znaczną całkowitą zdolnością jonowymienną, łatwo też poddawały się modyfikacji QAS.

Rysunek 1 przedstawia dwa reprezentatywne przykłady wyników oceny metodą DSC efektywności procesu modyfikacji bentonitów za pomocą QAS. Na krzywej DSC modyfikowanego bentonitu (krzywa 2) w przedziale temp. 250—450 °C występuje wyraźny pik egzotermiczny. Efekt ten jest zapewne związany z termooksydacyjnym rozpadem QAS wbudowanej w strukturę glinki, gdyż na krzywej 1 dotyczącej niemodyfikowanego bentonitu nie obserwuje się w tym obszarze efektów



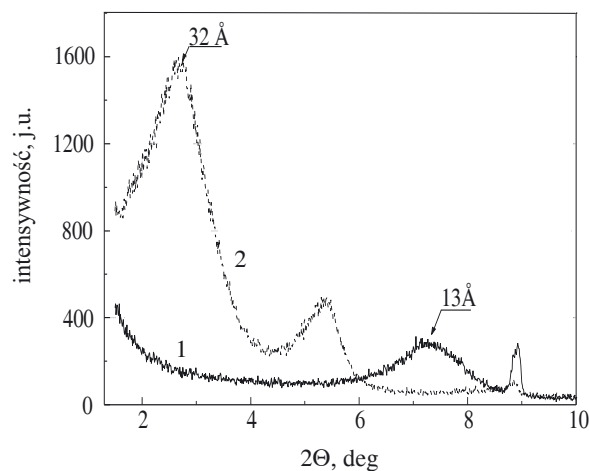
Rys. 1. Krzywe DSC bentonitu niemodyfikowanego (BSN, krzywa 1) i modyfikowanego za pomocą QAS (BSN<sub>QAS</sub>, krzywa 2)

Fig. 1. DSC curves of unmodified bentonite (BSN, curve 1) and modified with QAS (BSN<sub>QAS</sub>, curve 2)

cieplnych; występuje na niej natomiast (w zakresie 80—120 °C) pik endotermiczny, co jest prawdopodobnie związane z utratą wody krystalicznej. Tego efektu brak w przypadku podobnie przygotowanej próbki modyfikowanego bentonitu.

Ostateczne potwierdzenie efektywności procesu modyfikacji (stopień rozsunienia płytek glinokrzemianu) dały badania metodą rentgenograficzną (WAXS).

Na podstawie zilustrowanych na rys. 2 wyników stwierdzono, że po modyfikacji odległość pomiędzy płytkami uległa wyraźnemu zwiększeniu — z 13 Å do ok. 32 Å. Takie znaczne rozsuniecie płytek, oprócz organofilizacji bentonitu, ułatwia migrację łańcuchów polimeru pomiędzy warstwy napelnacza, zapewniając dobre zdyspersgowanie bentonitu w żywicy.



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek BSN niemodyfikowanego (krzywa 1) i modyfikowanego za pomocą QAS (krzywa 2)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BSN unmodified (curve 1) and modified with QAS (curve 2)

### Analiza właściwości reologicznych kompozytów

Przykład pomiarowej krzywej pętli histerezy lepkości kompozycji EP z dodatkiem niemodyfikowanego bentonitu przedstawia rys. 3. Pola powierzchni pętli histerezy lepkości kompozycji EP z dodatkiem różnych ilości badanych przez nas niemodyfikowanych i modyfikowanych bentonitów zawiera tabela 2. Wyznaczone pola powierzchni histerezy lepkości odpowiadają pracy potrzebnej do zniszczenia — zapewniających utworzenie struktury tiksotropowej — oddziaływań pomiędzy ziarnami napełniacza i EP. Im większe jest to pole, tym większa jest liczba rozerwanych wiązań; świadczy to o lepszych wyjściowych właściwościach tiksotropowych badanej mieszaniny [31].

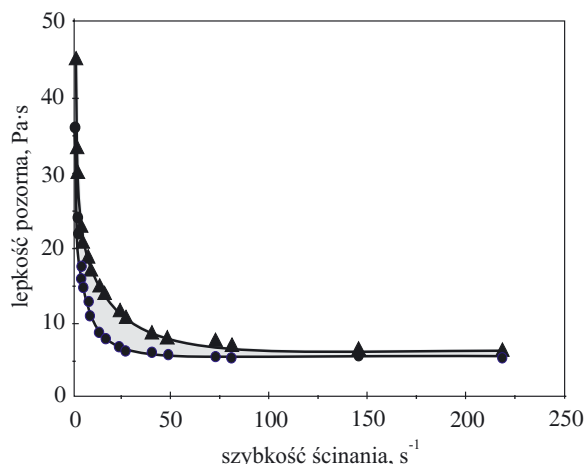
**T a b e l a 2.** Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kompozytów EP z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych bentonitów typów BS i BSN

**T a b l e 2.** Surface areas of thixotropy hysteresis loops of EP composites containing unmodified or modified bentonites of BS or BSN types

Rodzaj bentonitu użytego do napełniania żywicy epoksydowej <sup>*)</sup>	Czas ścinania ( $t_i$ ) w odniesieniu do maksymalnej szybkości $\dot{\gamma}_{maks.} = 437 \text{ cm}^{-1}$	Zawartość napełniacza, % mas.			
		0,5	1,5	3,0	5,0
		powierzchnia pętli histerezy, $\text{J}/\text{m}^3$			
BSN	$t_1 = 3 \text{ min}$	5,6	8,8	12,3	12,9
	$t_2 = 5 \text{ min}$	6,2	11,2	13,9	14,2
BSNQAS	$t_1 = 3 \text{ min}$	19,4	84,6	105,6	108,1
	$t_2 = 5 \text{ min}$	24,5	88,3	107,0	109,4
BS	$t_1 = 3 \text{ min}$	5,4	8,9	12,3	12,8
	$t_2 = 5 \text{ min}$	6,1	11,3	13,8	14,1
BSQAS	$t_1 = 3 \text{ min}$	19,8	87,3	108,9	109,1
	$t_2 = 5 \text{ min}$	24,9	89,4	110,3	110,5

<sup>\*)</sup> Por. tabelę 1.

Ciekle kompozycje EP zawierające 3 i 5 % mas. BSN<sub>QAS</sub>, wykazują zatem wyraźnie najlepsze właściwości tiksotropowe. Obserwujemy także, że znacznie lepszy efekt tiksotropowy uzyskuje się wprowadzając do EP bentonity modyfikowane QAS, niż niemodyfikowane. Obecność w QAS podstawnika benzylogowego i podstawnika alifatycznego o dużej liczbie atomów węgla ( $\geq 10$ ) powoduje większe rozsuniecie warstw modyfikowanego bentonitu (rys. 2) a także (jak już wykazaliśmy wcześniej [5, 6]) lepszą zwilżalność i „zawieszenie” tego dodatku w żywicy. Przedłużenie czasu ścinania z 3 min do 5 min w warunkach maksymalnej szybkości ścinania powoduje tylko niewielkie zwiększenie pola powierzchni pętli histerezy (tabela 2). Efekt ten nie jest silny, gdyż liczba wiązań między pakietami glinki zdolna do rozerwania jest ograniczona i dlatego przekroczenie pewnej wartości czasu ścinania nie daje już żadnego efektu.



**Rys. 3.** Pętla histerezy lepkości kompozycji EP z 3-proc. dodatkiem bentonitu (czas ścinania  $t_2 = 5 \text{ min}$ , maksymalna szybkość ścinania  $\dot{\gamma}_{maks.} = 437 \text{ s}^{-1}$ ):  $\blacktriangle$  — wzrastająca szybkość ścinania,  $\bullet$  — malejąca szybkość ścinania

**Fig. 3.** Hysteresis loop of viscosity of EP composition containing 3 wt. % of bentonite (shear time  $t_2 = 5 \text{ min}$ , maximal shear rate  $\dot{\gamma}_{maks.} = 437 \text{ s}^{-1}$ ):  $\blacktriangle$  — increasing shear rate,  $\bullet$  — decreasing shear rate

Czynnikiem, który wpływa na pogorszenie właściwości tiksotropowych omawianych kompozycji jest poddawanie ich zbyt długiemu mieszaniu pod wpływem dużej szybkości ścinania. Najprawdopodobniej następuje wówczas mechaniczne niszczenie pakietów płytek modyfikowanego bentonitu. Ta wrażliwość glin smektycznych na duże naprężenia statyczne jest jedną z ich wad jako środków tiksotropujących.

### Proces otrzymywania kompozytów

Podczas przygotowywania kompozytów EP z dodatkiem wytypowanych bentonitów zaobserwowaliśmy, że nawet niemodyfikowany BS łatwiej miesza się z żywicami niż BSN i BSN<sub>QAS</sub>, a w trakcie przechowywania w mniejszym stopniu ulega sedymentacji. Zastosowanie szybkoobrotowego homogenizatora wyraźnie poprawia stopień zdyspergowania napełniacza w żywicy, co powoduje, że kompozyty z modyfikowanym bentonitem stają się po utarciu klarowniejsze. Wraz ze wzrostem temperatury homogenizacji maleje lepkość mieszaniny, co dodatkowo wpływa na poprawę zdyspergowania bentonitów w żywicy.

W kompozycjach z niemodyfikowanymi bentonitami sedymentacja napełniacza przebiega szybciej, a mieszanina jest mniej przezroczysta niż układy zawierające modyfikowane napełniacze.

### Właściwości mechaniczne kompozytów

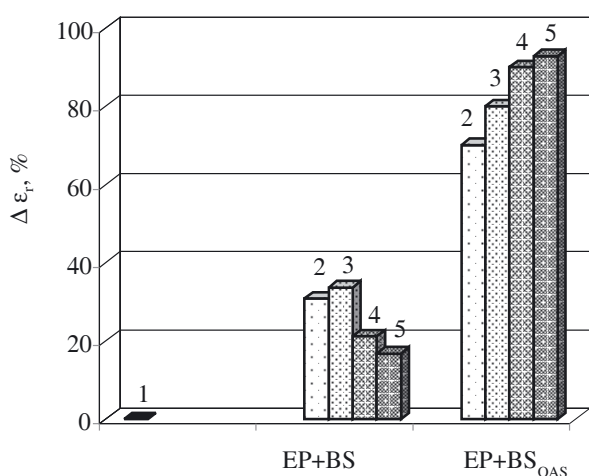
#### Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

Badano wioselka z kompozytów napełnionych bentonitami BSN lub BS — zarówno niemodyfikowanymi,

**T a b e l a 3.** Naprężenie przy zerwaniu ( $\sigma_r$ ) i wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) bentonitu niemodyfikowanego (BS) lub modyfikowanego ( $BS_{QAS}$ ) (temperatura homogenizacji 60 °C)

**T a b l e 3.** Stress at break ( $\sigma_r$ ) and elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of EP composites with bentonite, unmodified or modified with QAS (homogenization temperature equal 60 °C)

Zawartość napelniacza % mas.	EP + BS		EP + $BS_{QAS}$	
	$\sigma_r$ , MPa	$\epsilon_r$ , %	$\sigma_r$ , MPa	$\epsilon_r$ , %
0,0	28,32	3,2	28,32	3,2
0,5	29,99	4,2	39,38	5,5
1,0	32,89	4,3	43,11	5,8
3,0	35,12	3,9	50,37	6,1
5,0	35,79	3,7	50,45	6,2



**Rys. 4.** Względna zmiana wydłużenia przy zerwaniu ( $\Delta\epsilon_r$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BS) lub modyfikowanego ( $BS_{QAS}$ ) bentonitu (temperatura homogenizacji 90 °C); zawartość napelniacza (% mas.): 1 — 0,0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 3,0; 5 — 5,0

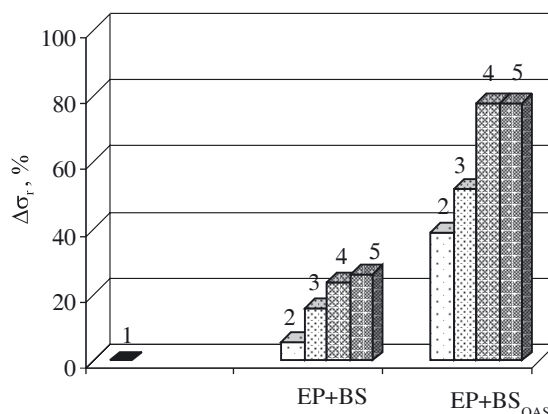
**Fig. 4.** Relative change of elongation at break ( $\Delta\epsilon_r$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BS) or modified ( $BS_{QAS}$ ). Homogenization temperature equal 90 °C, filler content (wt. %): 1 — 0.0, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 3.0, 5 — 5.0

jak i modyfikowanymi. Określano przy tym wpływ temperatury homogenizacji układów żywica/napelniacz.

**T a b e l a 4.** Wpływ zawartości napelniacza oraz temperatury homogenizacji na naprężenie przy zerwaniu ( $\sigma_r$ ) i wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) kompozytów EP z dodatkiem BSN niemodyfikowanego lub modyfikowanego QAS

**T a b l e 4.** Effects of a filler content and homogenization temperature on stress at break ( $\sigma_r$ ) and elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of EP composites with BSN, unmodified or modified with QAS

Kompozyt		EP	EP + BSN					EP + $BSN_{QAS}$			
Zawartość napelniacza, % mas.		0,0	0,5	1,0	3,0	5,0	0,5	1,0	3,0	5,0	
Temperatura homogenizacji, °C	35	$\sigma_r$ , MPa	28,32	26,68	32,38	34,39	35,12	35,23	39,33	42,32	43,44
		$\epsilon_r$ , %	3,2	4,2	4,3	3,6	3,6	5,2	5,6	6,0	6,0
	70	$\sigma_r$ , MPa		29,73	32,44	34,42	35,33	39,12	42,06	48,26	48,78
		$\epsilon_r$ , %		4,2	4,3	3,5	3,6	5,4	5,7	6,0	6,1
	90	$\sigma_r$ , MPa		29,75	32,47	34,51	35,36	39,19	42,39	49,34	49,68
		$\epsilon_r$ , %		4,2	4,3	3,6	3,6	5,4	5,8	6,0	6,1



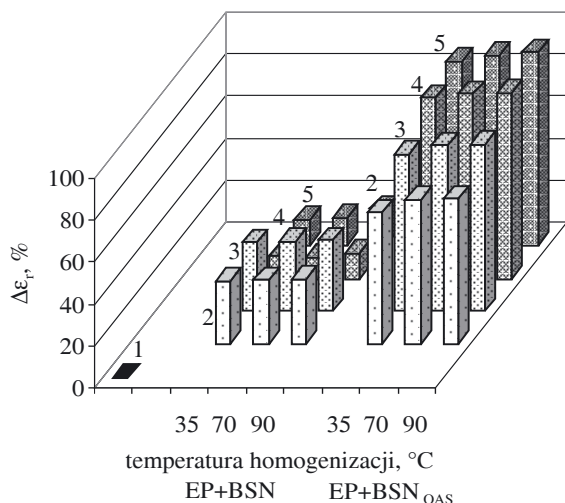
**Rys. 5.** Względna zmiana naprężenia zrywającego ( $\Delta\sigma_r$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BS) lub modyfikowanego ( $BS_{QAS}$ ) bentonitu (temperatura homogenizacji 90 °C); oznaczenia jak na rys. 4

**Fig. 5.** Relative change of stress at break ( $\Delta\sigma_r$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BS) or modified ( $BS_{QAS}$ ). Homogenization temperature equal 90 °C, denotations as in Fig. 4

Uzyskane wyniki zawierają tabele 3 i 4 oraz rys. 4—7. Punktem odniesienia były wartości dotyczące napelnioej wyjściowej EP.

Tak więc, dodatek do EP bentonitów BSN lub BS zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych układów. W przypadku kompozytów EP z dodatkiem niemodyfikowanego bentonitu SN wzrost wartości  $\sigma_r$  był niewielki (5—25 %) w stosunku do czystej EP (rys. 4). Korzystniejsze wyniki uzyskaliśmy natomiast w odniesieniu do kompozytów z 5-proc. dodatkiem niemodyfikowanego BSN; nie występował przy tym wyraźny wpływ temperatury homogenizacji na poprawę ww. właściwości.

Bardzo istotny wzrost naprężenia zrywającego obserwuje się dopiero w przypadku kompozytów z dodatkiem modyfikowanego BSN (od 24 % do 75 %), a najlepsze rezultaty badań znowu dotyczyły 5-proc. zawartości bentonitu w kompozycji. W tym przypadku występuje wyraźny wpływ temperatury homogenizacji na otrzy-



Rys. 6. Względna zmiana wydłużenia przy zerwaniu ( $\Delta\epsilon_r$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BSN) lub modyfikowanego ( $BSN_{QAS}$ ) bentonitu, homogenizowanych w temp. 35 °C, 70 °C albo 90 °C; oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 6. Relative change of elongation at break ( $\Delta\epsilon_r$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BSN) or modified ( $BSN_{QAS}$ ), homogenized at temperature 35, 70 or 90 °C; denotations as in Fig. 4

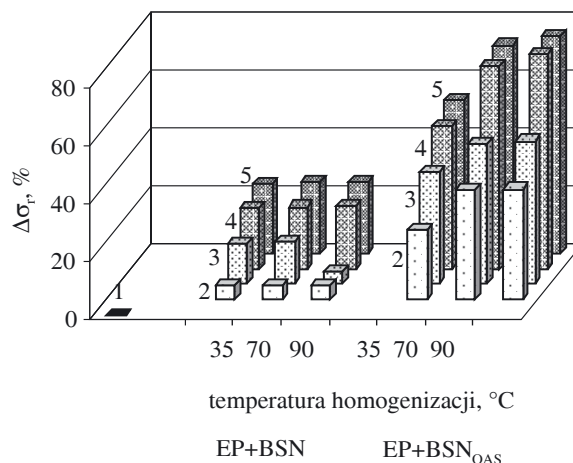
mywane wyniki. Jak można było oczekiwać, największa poprawa omawianych właściwości odpowiadała temperaturze homogenizacji wynoszącej 90 °C (rys. 6 i 7).

Ogólnie biorąc, kompozyty EP z dodatkiem BS miały lepsze właściwości wytrzymałościowe niż kompozyty EP/BSN. Należy też podkreślić, że charakteryzowały się one także dużą przejrzystością i ograniczoną sedymentacją napełniacza podczas przechowywania ciekłej mieszaniny.

#### Twardość wg Brinella

Wyniki zestawione w tabelach 5 i 6 oraz na rys. 8 i 9 świadczą o tym, że na twardość badanych kompozytów wywierały wpływ takie czynniki jak rodzaj użytego bentonitu, zawartość tego napełniacza oraz temperatura homogenizacji.

Twardość kompozytów zawierających 0,5 % i 1 % niemodyfikowanego bentonitu na ogół maleje, nato-



Rys. 7. Względna zmiana naprężenia zrywającego ( $\Delta\sigma_r$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BSN) lub modyfikowanego ( $BSN_{QAS}$ ) bentonitu, homogenizowanych w temp. 35 °C, 70 °C albo 90 °C; oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 7. Relative change of stress at break ( $\Delta\sigma_r$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BSN) or modified ( $BSN_{QAS}$ ), homogenized at temperature 35, 70 or 90 °C; denotations as in Fig. 4

T a b e l a 6. Twardość wg Brinella kompozytów EP z dodatkiem BS niemodyfikowanego lub modyfikowanego QAS (temperatura homogenizacji 90 °C)

T a b l e 6. Brinell hardness of EP composites with BS, unmodified or modified with QAS (homogenization temperature equal 90 °C)

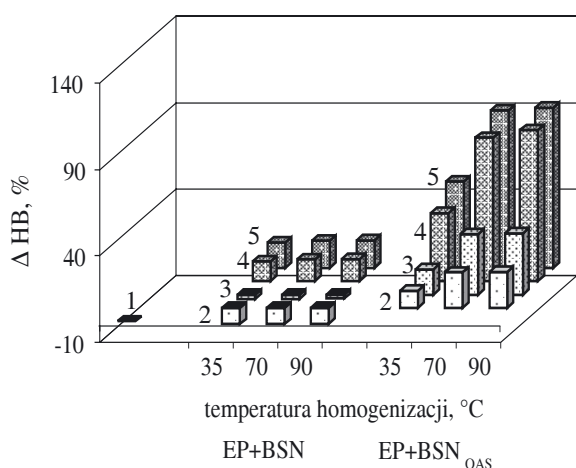
Rodzaj kompozytu	Zawartość napełniacza, % mas.				
	0,0	0,5	1,0	3,0	5,0
	twardość, N/mm <sup>2</sup>				
EP + BS	36,30	35,76	41,23	42,46	41,78
EP + $BS_{QAS}$	36,30	49,75	68,32	70,98	66,33

miast większe stężenia (3 % i 5 %) powodują pewien jej wzrost w porównaniu z nienapełnioną EP. Wyraźną poprawę twardości, zależną od zawartości napełniacza, zaobserwowaliśmy natomiast w przypadku kompozytów EP z dodatkiem modyfikowanych napełniaczy. W odniesieniu zarówno do  $BS_{QAS}$ , jak i  $BS_{QAS}$  największe

T a b e l a 5. Wpływ zawartości napełniacza oraz temperatury homogenizacji na twardość wg Brinella kompozytów EP z dodatkiem BSN niemodyfikowanego lub modyfikowanego QAS

T a b l e 5. Effects of a filler content and homogenization temperature on Brinell hardness of EP composites with BSN, unmodified or modified with QAS

Kompozyt		EP + BSN					EP + $BS_{QAS}$			
Zawartość napełniacza, % mas.		0,0	0,5	1,0	3,0	5,0	0,5	1,0	3,0	5,0
		twardość, N/mm <sup>2</sup>								
Temperatura homogenizacji, °C	35	36,30	32,93	35,39	40,45	41,64	39,33	41,64	50,56	54,45
	70		32,95	35,43	40,89	42,00	43,76	48,89	66,38	69,34
	90		32,99	35,48	40,93	42,10	43,83	49,13	67,99	69,86



Rys. 8. Względna zmiana twardości wg Brinella ( $\Delta HB$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BSN) lub modyfikowanego ( $BSN_{QAS}$ ) bentonitu, homogenizowanych w temp. 35 °C, 70 °C albo 90 °C; oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 8. Relative change of Brinell hardness ( $\Delta HB$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BSN) or modified ( $BSN_{QAS}$ ), homogenized at temperature 35, 70 or 90 °C; denotations as in Fig. 4

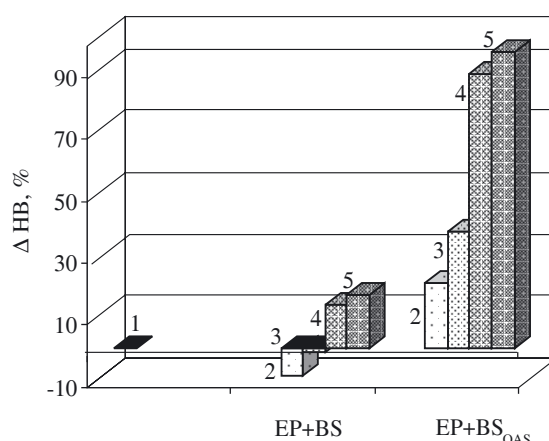
wartości  $HB$  odpowiadają 3-proc. i 5-proc. zawartości bentonitu oraz wynoszącej 90 °C temperaturze homogenizacji.

#### Udarność wg Charpy'ego

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 7 i 8 oraz na rys. 10 i 11, dodatek do EP niemodyfikowanego bądź modyfikowanego BSN lub BS bardzo korzystnie wpływa na udarność, przy czym poprawa tej właściwości jest znacznie większa w przypadku bentonitów modyfikowanych. Należy przy tym nadmienić, że dużą rolę odgrywa także temperatura homogenizacji. Największą udarnością spośród przebadanych przez nas próbek (3,27 kJ/m<sup>2</sup>) charakteryzował się kompozyt EP + 5 %  $BS_{QAS}$  homogenizowany w temp. 90 °C.

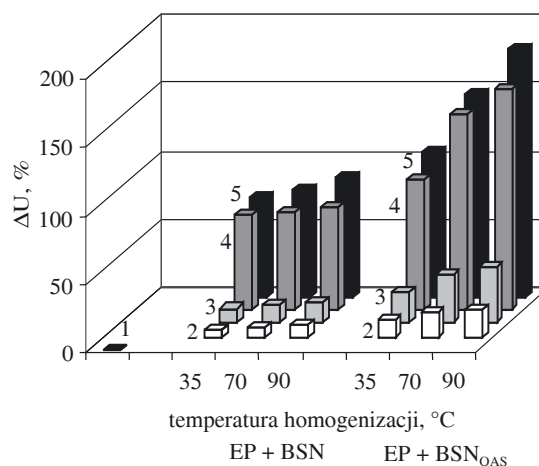
#### Charakterystyka morfologii i struktury

Mikrofotografie SEM kruchych przełomów badanych kształtek wykazały znaczne różnice w morfologii



Rys. 9. Względna zmiana twardości wg Brinella ( $\Delta HB$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BS) lub modyfikowanego ( $BS_{QAS}$ ) bentonitu (temperatura homogenizacji 90 °C); oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 9. Relative change of Brinell hardness ( $\Delta HB$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BS) or modified ( $BS_{QAS}$ ). Homogenization temperature equal 90 °C, denotations as in Fig. 4



Rys. 10. Względna zmiana udarności wg Charpy'ego ( $\Delta U$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BSN) lub modyfikowanego ( $BSN_{QAS}$ ) bentonitu, homogenizowanych w temp. 35 °C, 70 °C albo 90 °C; oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 10. Relative change of Charpy impact strength ( $\Delta U$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BSN) or modified ( $BSN_{QAS}$ ), homogenized at temperature 35, 70 or 90 °C; denotations as in Fig. 4

T a b e l a 7. Wpływ zawartości napelniacza oraz temperatury homogenizacji na udarność wg Charpy'ego kompozytów EP z dodatkiem BSN niemodyfikowanego lub modyfikowanego QAS

T a b l e 7. Effects of a filler content and homogenization temperature on Charpy impact strength of EP composites with BSN, unmodified or modified with QAS

Kompozyt		EP	EP + BSN				EP + $BSN_{QAS}$			
Zawartość napelniacza, % mas.		0,0	0,5	1,0	3,0	5,0	0,5	1,0	3,0	5,0
		udarność, kJ/mm <sup>2</sup>								
Temp. homogenizacji, °C	35	1,11	1,16	1,23	1,89	1,92	1,24	1,36	2,17	2,28
	70		1,18	1,26	1,91	1,99	1,31	1,51	2,69	2,76
	90		1,20	1,28	1,94	2,08	1,33	1,56	2,89	3,12

**Tabela 8.** Wpływ zawartości napelniacza na udarność wg Charpy'ego kompozytów EP z dodatkiem BS niemodyfikowanego lub modyfikowanego QAS (temperatura homogenizacji 90 °C)

**T a b l e 8.** Effect of a filler content on Charpy impact strength of EP composites with BS, unmodified or modified with QAS (homogenization temperature equal 90 °C)

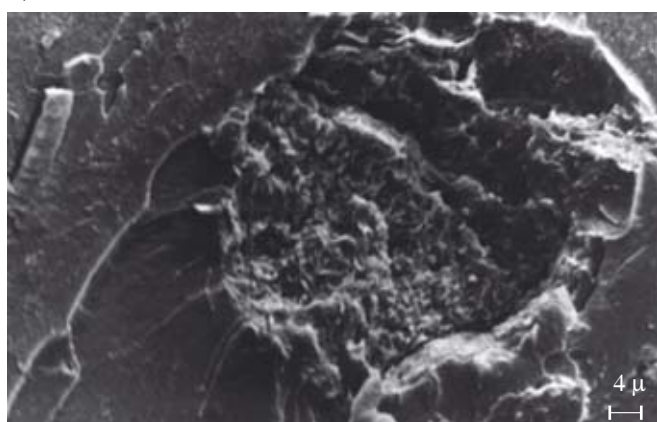
Rodzaj kompozytu	Zawartość napelniacza, % mas.				
	0,0	0,5	1,0	3,0	5,0
	udarność, kJ/m <sup>2</sup>				
EP + BS	1,11	1,24	1,29	1,99	2,16
EP + BS <sub>QAS</sub>	1,11	1,35	1,64	2,99	3,27

kompozytów EP z dodatkiem niemodyfikowanego i modyfikowanego bentonitu BSN oraz BS. W przelomie kompozycji zawierających niemodyfikowany bentonit (rys. 12 i 14) widać cząstki napelniacza o wymiarach zawartych w przedziale 2—10 μm, niejednakowo zdyspergowane w matrycy żywicy EP. Zastosowanie takiego sa-

a)

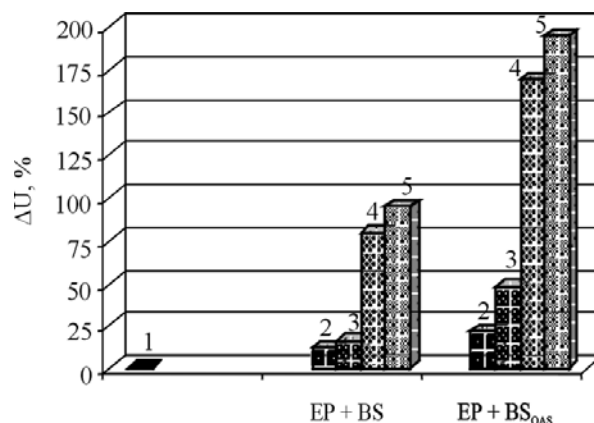


b)



**Rys. 12.** Zdjęcie SEM kruchego przelomu kompozytu EP + 5 % mas. niemodyfikowanego BSN; powiększenie: a) — 1000×, b) — 2500×

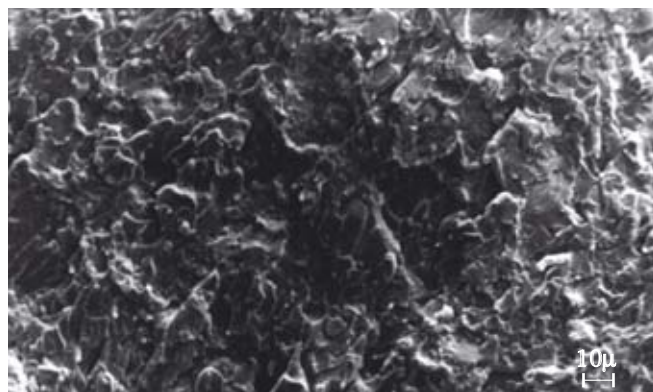
**Fig. 12.** SEM images of brittle fracture of EP composite with 5 wt. % of unmodified BSN. Magnifications: a) — 1000 times, b) — 2500 times



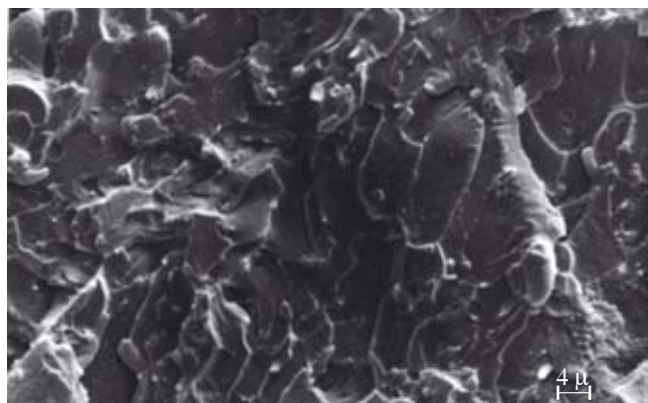
**Rys. 11.** Względna zmiana udarności wg Charpy'ego ( $\Delta U$ ) kompozytów EP z dodatkiem różnych ilości niemodyfikowanego (BS) lub modyfikowanego (BS<sub>QAS</sub>) bentonitu (temperatura homogenizacji 90 °C); oznaczenia jak na rys. 4

**Fig. 11.** Relative change of Charpy impact strength ( $\Delta U$ ) of EP composites with various contents of bentonite unmodified (BS) or modified (BS<sub>QAS</sub>). Homogenization temperature equal 90 °C, denotations as in Fig. 4

a)



b)

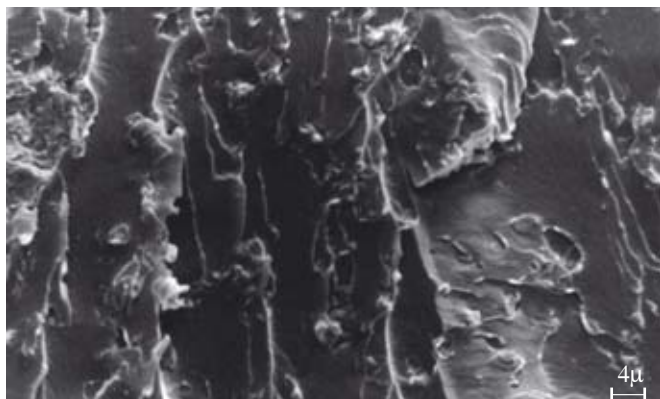


**Rys. 13.** Zdjęcie SEM kruchego przelomu kompozytu EP + 5 % mas. modyfikowanego BSN<sub>QAS</sub>; powiększenie jak na rys. 12

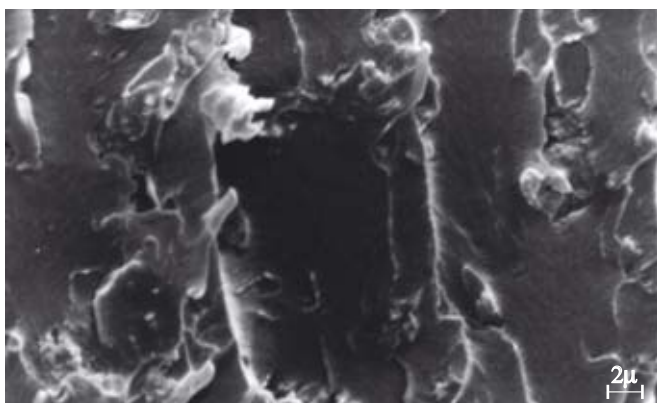
**Fig. 13.** SEM images of brittle fracture of EP composite with 5 wt. % of modified BSN<sub>QAS</sub>. Magnifications as in Fig. 12



a)

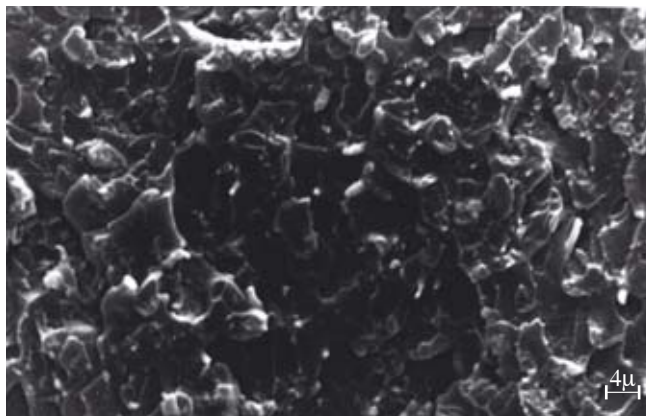


b)

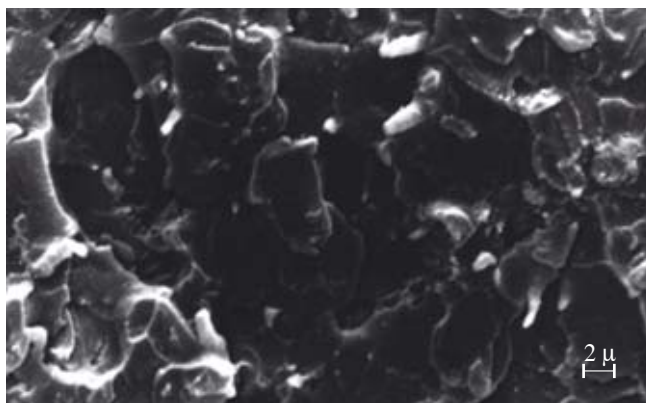


Rys. 14. Zdjęcie SEM kruchego przelomu kompozytu EP + 5 % mas. niemodyfikowanego BS; powiększenie jak na rys. 12  
Fig. 14. SEM images of brittle fracture of EP composite with 5 wt. % of unmodified BS. Magnifications as in Fig. 12

a)



b)



Rys. 15. Zdjęcie SEM kruchego przelomu kompozytu EP + 5 % mas. modyfikowanego BS<sub>QAS</sub>; powiększenie jak na rys. 12  
Fig. 15. SEM images of brittle fracture of EP composite with 5 wt. % of modified BS<sub>QAS</sub>. Magnifications as in Fig. 12

mego typu bentonitu modyfikowanego QAS sprawia, że morfologia kompozycji zmienia się (rys. 13 i 15). Przełom próbek ma charakter poszarpanych płytek, a rozróżnienie obu faz (żywicy i napełniacza) jest trudne. Taka morfologia wynika z warstwowej budowy glinokrzemianu oraz z tego, że po modyfikacji lepiej miesza się on z żywicami epoksydowymi.

Stanowiąc podstawę oceny struktury krzywe WAXS kompozytów EP z niewielkim (0,5—1,5 % mas.) dodatkiem napełniacza wykazują zanik pików obecnych w modyfikowanych bentonitach (por. rys. 16a oraz b). Świadczy to o możliwości tworzenia się w tych kompozytach struktury eksfoliowanej, ale tylko w przypadku zawartości napełniacza nieprzekraczającej 1,5 % mas. W razie większych stężeń modyfikowanego bentonitu pik charakterystyczny dla rozsuniętych płytek odpowiada, praktycznie biorąc takiej samej wartości kąta  $2\theta$ . Oznacza to brak zwiększenia stopnia rozsunienia płytek organobentonitu w takim kompozycie. W odniesieniu do kompozytów z niemodyfikowanymi bentonitami obserwuje się z kolei niewielkie, bo rzędu zaledwie kilku angstromów rozsuniecie płytek glinokrzemianu (z 12,6 do 15,7 Å); pokazano to na przykładzie kompozytu z BS (rys. 16a).

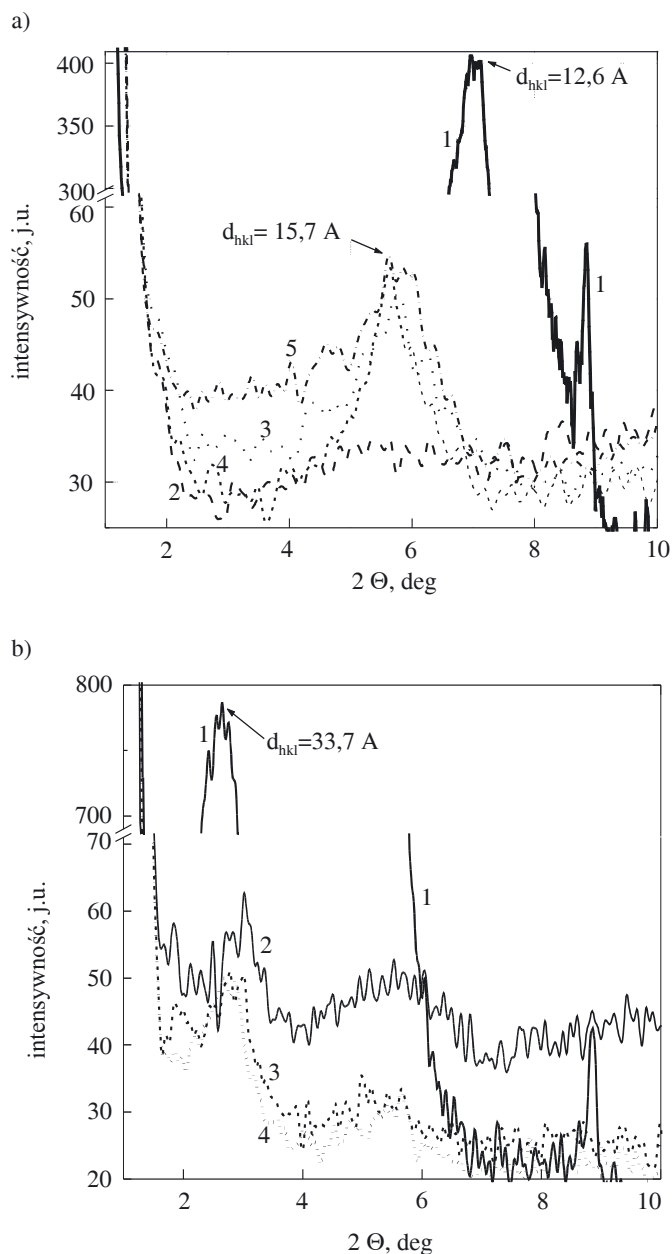
## WNIOSKI

— Bentonity modyfikowane QAS okazały się dobrymi dodatkami tiksotropującymi, wyróżniając się dodatkowo brakiem sedymentacji z żywicznej kompozycji epoksydowej.

— Dodatek zmodyfikowanych bentonitów do EP wyraźnie poprawił właściwości wytrzymałościowe utwardzonych kompozytów w porównaniu z wyjściową żywicą: wytrzymałości na rozciąganie o 80 %, wydłużenia względnego przy zerwaniu o 20 %, twardości wg Brinella o 96 %, udarności bez karbu o ok. 200 %.

— W przypadku mniejszych zawartości organobentonitów (<3,0 % mas.) obserwuje się na krzywej WAXS kompozytów zanik pików, co świadczy o eksfoliacji. Z przebiegu krzywych WAXS kompozytów z niemodyfikowanym bentonitem o większych stężeniach tego napełniacza ( $\geq 3,0$  % mas.) wynika niewielkie (o kilka Å) — w porównaniu z samym glinokrzemianem — zwiększenie odległości między pakietami płytek.

— Istotny wpływ na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów wywierają: rodzaj bentonitu, jego zawartość w mieszaninie oraz temperatura homogeni-



Rys. 16. Krzywe WAXS kompozytów EP z różną zawartością niemodyfikowanego (a) i modyfikowanego (b) BS; a) 1 — BS, 2 — EP + 0,5 % BS, 3 — EP + 1,5 % BS, 4 — EP + 3,0 % BS, 5 — EP + 5,0 % BS; b) 1 — BS<sub>QAS</sub>, 2 — EP + 0,5 % BS<sub>QAS</sub>, 3 — EP + 3,0 % BS<sub>QAS</sub>, 4 — EP + 5,0 % BS<sub>QAS</sub>

Fig. 16. WAXS curves) of EP composites with various contents of BS unmodified (a) or modified (b); a) 1 — BS, 2 — EP + 0.5 wt. % of BS, 3 — EP + 1.5 wt. % of BS, 4 — EP + 3.0 wt. % of BS, 5 — EP + 5.0 wt. % of BS; b) 1 — BS<sub>QAS</sub>, 2 — EP + 0.5 wt. % of BS<sub>QAS</sub>, 3 — EP + 3.0 wt. % of BS<sub>QAS</sub>, 4 — EP + 5.0 wt. % of BS<sub>QAS</sub>

zacji układu. Najlepsze właściwości wytrzymałości charakteryzują kompozyty EP + BS<sub>QAS</sub> po homogenizacji układu w temp. 90 °C.

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji, nr projektu: PBZ-KBN-095/T08/2003.

#### LITERATURA

1. Awgustinik A. J.: „Ceramika”, Arkady, Warszawa 1984.
2. Stoch L.: „Minerały ilaste”, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1984.
3. Pawlak A., Morawiec J., Piorkowska E., Galeski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
4. Kędzierski M., Penczek P.: *Polimery* 2004, **49**, 801.
5. Kellar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449.
6. *Pat. polski* 178 900 (2000).
7. *Pat. polski* 178 866 (2000).
8. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 2000, **45**, 7.
9. Oleksy M., Heneczowski M.: *Polimery* 2004, **49**, 806.
10. Oleksy M., Heneczowski M.: *Polimery* 2005, **50**, 143.
11. Oya A.: „Polypropylene — Clay Nanocomposites” w pracy zbiorowej „Polymer — Clay Nanocomposites” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 151.
12. Nour M. A.: *Polimery* 2002, **47**, 326.
13. Kacperski M.: *Polimery* 2002, **47**, 801.
14. Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85.
15. Kryszewski M.: *Synth. Metals* 2000, **109**, 47.
16. Vaia R. H., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7990.
17. Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8080.
18. Scholberg K. M.: *Chem. Britain* 1998, **34**, 59.
19. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A.: *Polymer* 2001, **42**, 1303.
20. Suh D. J., Lin Y. T., Park O. O.: *Polymer* 2000, **41**, 8557.
21. Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **15**, 83.
22. Kłapyta Z., Fujita T., Iyi N.: *Appl. Clay. Sci.* 2001, **19**, 5.
23. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay. Sci.* 1999, **15**, 11.
24. Giannelis G. P.: *Adv. Mater.* 1996, **8**, 29.
25. Wade A., Weller P. J.: „Handbook of Pharmaceutical Excipients”, The Pharmaceutical Press, London 1994.
26. Ging H. H., Ying L. L., Hsian H. L.: *J. Polym. Sci.* 2001, **39**, 986.
27. Shi H., Lan T., Pinnavaia T. J.: *J. Chem. Mater.* 1996, **8**, 1584.
28. Chin I. J., Thurn-Albrecht T., Kim H. C., Russel T. P., Wang J.: *Polymer* 2001, **42**, 5947.
29. Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 793.
30. Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Hoon Kim Y., Kotaka T., Tateyama H.: *Polymer* 2000, **41**, 3887.
31. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 1999, **44**, 430.