

MARIUSZ OLEKSY

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

## Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent®

### Cz. I. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH KRAJOWE NANONAPEŁNIACZE

**Streszczenie** — Na osnowie nienasyconej poliestrowej żywicy UP103 i UP109 otrzymywano kompozyty z udziałem nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 w postaci modyfikowanych warstwowych gliniek naturalnych (bentonitów), dodawanych w ilości 1–5 % mas. Badano wpływ rodzaju użytej żywicy oraz sposobu homogenizacji kompozycji na stopień rozsunienia płytek napełniaczy w polimerowej osnowie. Utwardzone nanokompozyty wykazywały zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie i sztywność a także drobnopłytkową morfologię. Dodatek do handlowej żywicy bentonitów ograniczał ich palność, korzystnie zwiększając indeks tlenowy.

**Słowa kluczowe:** nienasycona żywica poliestrowa, nanonapełniacze, glina smektyczna, organogliny, nanokompozyty, właściwości mechaniczne, uniepalnianie.

COMPOSITES OF COMMERCIAL UNSATURATED POLYESTER RESINS CONTAINING NANO BENT® NANOFILLERS. Part I. PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES CONTAINING DOMESTIC NANOFILLERS

**Summary** — The composites containing ZR1 and ZR2 nanofillers, in the form of modified natural layered clays (bentonites), added in the amount of 1–5 wt. %, were obtained using unsaturated polyester resin UP103 and UP109 as a matrix. The influence of the resin type and homogenization method on the degree of separation of filler platelets in the polymeric matrix was examined (Figs. 2–5). The cured nanocomposites exhibited an increased tensile strength and stiffness as well as a fine-platelet morphology (Table 1). The addition of bentonites to the commercial resin reduced the flammability, by favorably increasing limiting oxygen index (Figs. 6–8).

**Keywords:** unsaturated polyester resin, nanofillers, smectic clay, organoclays, nanocomposites, mechanical properties, fire retardancy.

#### WSTĘP

W ostatnich latach jednym z najważniejszych tematów prac badawczych z zakresu inżynierii materiałowej były badania oddziaływań na poziomie nano. Wzrost zainteresowania możliwością uzyskania nanomateriałów o właściwościach znacznie korzystniejszych niż właściwości tradycyjnych materiałów zaowocował wieloma publikacjami opisującymi metody otrzymywania i potencjalne zastosowanie [1–8].

Prężnie rozwija się zwłaszcza dział nanotechnologii obejmujący nanokompozyty na osnowie polimerów chemoutwardzalnych, w tym na osnowie nienasyconych żywic poliestrowych (UP) [9–19].

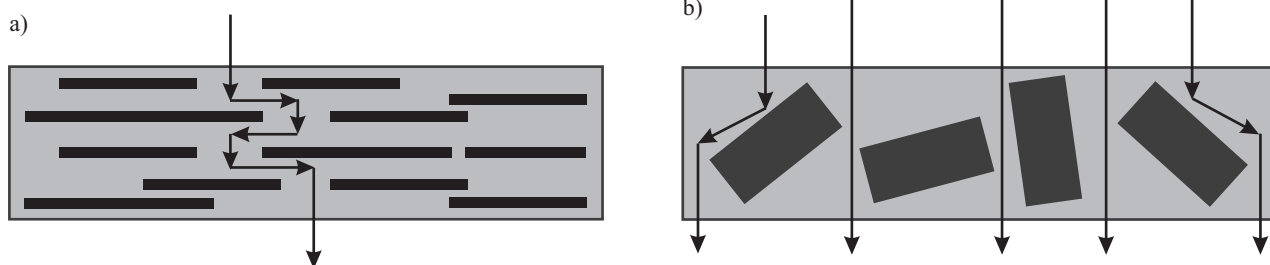
Nanokompozyty polimerowe to nowa grupa materiałów otrzymanych metodą modyfikacji tradycyjnych tworzyw, polegająca na wprowadzeniu do polimerowej osnowy względnie małej ilości (1–5 % mas.) napełniacza rozdrobionego do wymiarów nanometrycznych. Taki stopień rozdrobnienia w sposób istotny wpływa na właściwości uzyskanych materiałów, dlatego też stanowią one interesującą alternatywę dla konwencjonalnych kompozytowych tworzyw polimerowych. W charakterze nanonapełniaczy być mogą stosowane różne materiały, zarówno pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne), struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, z wtrąceniami gazowymi – nanopianki), jak i kształtu cząstek [20]. W zależności od tego ile wy-

miarów cząstek napełniacza nie przekracza ok. 100 nm, wyróżnia się trzy rodzaje nanokompozytów, w których:

- wszystkie wymiary cząstek napełniacza wynoszą od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (nanonapełniacze 3D – „proszkowe”); takimi napełniaczami są, m.in. wytrącany ditlenek krzemu i inne nanoproszki, w tym również metaliczne;

- tylko dwa wymiary cząstek napełniacza mieszczą się w granicach od ok. 1 do 100 nm; do takich napełniaczy zalicza się, m.in. nanowłókna, wiskery oraz nanorurki;

- tylko jeden z wymiarów cząstek napełniacza nie przekracza skali nanometrycznej (nanokompozyty);



Rys. 1. Efekt tzw. „krętych ścieżek” w nanokompozycie polimer + modyfikowany glinokrzemian warstwowy (a) oraz brak efektu w konwencjonalnym kompozycie (b) [27]

Fig. 1. The so-called „tortuosity effect” in a polymer/modified layered aluminosilicate nanocomposite (a) and the lack of this effect in a conventional composite (b) [27]

takimi napełniaczami są, m.in. glinokrzemianowe napełniacze płytkowe, których grubość pojedynczej płytki wynosi ok. jednego nanometra, pozostałe wymiary zawierają się w przedziale 200–1000 nm [21].

Decydujący wpływ na właściwości kompozytu ma stopień rozproszenia nanonapełniacza w osnowie polimerowej oraz stopień kompatybilności (mieszalności) polimeru i nanonapełniacza [22]. Znaczne rozwinięcie powierzchni nanonapełniaczy wpływa na zwiększenie oddziaływań międzyfazowych między napełniaczem a osnową na poziomie pojedynczych makrocząsteczek, a efektem tego jest istotna zmiana właściwości nanokompozytów. Te nowoczesne materiały charakteryzują się szeregiem zalet, takich jak: duże wartości modułu sprężystości, duża wytrzymałość uderzeniowa, duża odkształcalność, dobre charakterystyki wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej, mała gęstość zapewniająca lekkość konstrukcji, barierowość w stosunku do gazów oraz duża odporność na rozpuszczalniki, transparentność optyczna, zwiększone przewodnictwo elektryczne, zwiększona odporność ogniowa, lepsza stabilność cieplna [23].

W ostatnich latach w literaturze można znaleźć próby wyjaśnienia mechanizmów działania nanonapełniaczy użytych w charakterze antypirenow. Niektóre z takich opisów odnoszą się do żywic konstrukcyjnych [24].

Jedna z takich propozycji podkreśla znaczenie wzrostu warstwy węgla, tworzącej się wówczas, gdy nanokompozyt jest poddany działaniu płomienia. Warstwa taka sku-

tecnie hamuje zarówno dostęp tlenu do granicy płomienia, jak i transport palnych gazowych produktów rozkładu polimeru. W konsekwencji zmniejsza się szybkość uwalniania ciepła z palącej się powierzchni [25]. Ponadto w wysokiej temperaturze dodatki nieorganiczne mają zdolność działania jak wymiatacze rodników [26], co może spowodować przerwanie kinetycznego łańcucha palenia. Nieuporządkowane nanokompozyty z udziałem modyfikowanych glinokrzemianów warstwowych [27] mogą także hamować dopływ tlenu i palnych fragmentów w wyniku wydłużania drogi substancji palnych do powierzchni płomienia (efekt „krętych ścieżek”, rys. 1).

Palność UP, podobnie jak innych tworzyw polimerowych, można zmniejszyć w wyniku wprowadzenia do nich związanego chemicznie chlorowca. Stosowanie tej metody zostało jednak ostatnio bardzo ograniczone ze względu na wymagania związane z ochroną środowiska w krajach UE. Proponuje się zatem alternatywne, bezhalogenowe środki ograniczające palność (FR – *Fire Retardants*), o innym charakterze.

Doświadczenie nabyte w toku prac poświęconych nanokompozytom na osnowie żywic syntetycznych [28–30] oraz współpraca z ZGM Zębic w Zębcu k/Starachowic, zmierzająca do wdrożenia do produkcji nanonapełniaczy polskiej produkcji [31, 32], skłoniły nas do podjęcia badań nad możliwościami wykorzystania ich do napełniania handlowych nienasyconych żywic poliestrowych. Celem była także ocena właściwości mechanicznych oraz palności kompozytów otrzymanych z udziałem takich nanonapełniaczy, zwłaszcza pod kątem możliwości zastosowania ich w przemyśle lotniczym do wytwarzania elementów konstrukcyjnych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Nanobent® ZR1 (ZR1 – bentonit modyfikowany IV-rz. solą amoniową QAS, w której R1 – podstawnik benzylowy, R2 i R3 – podstawniki metylowe oraz R4

— podstawnik alifatyczny o liczbie atomów węgla C8—C12) i Nanobent® ZR2 (ZR2 — bentonit modyfikowany QAS, w której R1 i R4 — podstawniki alifatyczne o liczbie atomów węgla C10—C12 oraz R2 i R3 — podstawniki metylowe), produkowane w ZGM Zębice według technologii opracowanej w ramach grantu celowego nr 03933/C ZR7-6/2007.

— Nienasycona żywica poliestrowa — Polimal® 103 (UP103) i Polimal® 109 (UP109), naftenian kobaltu (2-proc. roztwór w styrenie), Luperox K-1 (roztwór nadtlenu metyloetyloketonu we ftalanie dibutyli) — produkty dostarczone zostały przez Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyna-Ciech” w Nowej Sarzynie.

### Przygotowanie kompozycji nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem Nanobentów®

Sporządzono kompozycje nienasyconych żywic poliestrowych UP103 i UP109 z udziałem 0,0; 1,0; 3,0; 5,0 % mas. napełniaczy ZR1 lub ZR2. Nienasycone żywice poliestrowe wstępnie mieszano z nanonapełniaczem za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, z prędkością obrotową 500 min<sup>-1</sup>. Otrzymane kompozycje zamknięte w szczelnych pojemnikach szklanych umieszczano następnie w mieszalniku ultradźwiękowym ogrzanym do temp. 50 °C na 15 min. Uzyskane w ten sposób układy homogenizowano w szybkoobrotowym mikserze, wyposażonym w szczelną pokrywę oraz płaszcz termostatujący, również w temp. 50 °C.

Elementem homogenizującym było mieszadło turbينية z wirnikiem o średnicy 50 mm obracającym się z prędkością 8000 min<sup>-1</sup>. Czas homogenizacji w mikserze wynosił 30 min. Na następnym etapie otrzymane kompozycje poddano obróbce w homogenizatorze szybkoobrotowym z przystawką do ucierania, zapewniającym szybkość ścinania rzędu 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Czas trwania tej operacji wynosił 10 min. Nadmienić tutaj należy, że zastosowane warunki wieloetapowej homogenizacji (temperatura, czas oraz szybkość homogenizacji) są wynikiem kilkuletniego doświadczenia zdobytego w trakcie badań nad nanokompozytami polimerowymi. Warunki te zoptymalizowano tak, aby zapewnić dobre zdyspergowanie nanonapełniaczy w nienasyconej żywicy poliestrowej, a jednocześnie zminimalizować straty par styrenu dzięki zastosowaniu mieszalnika zamkniętego. Szybkość homogenizacji dobierano na podstawie wymiarów płytek glinokrzemianów określanych za pomocą metody WAXS z wykorzystaniem wzoru Scherrerera [33]. Tak przygotowane kompozycje przechowywano do chwili odlewania w temp. ok. 4 °C, aby zapobiec ich starzeniu.

### Otrzymywanie kształtek do badań wytrzymałościowych

Kompozycje żywicy UP103 lub UP109 z Nanobentami® ZR1 lub ZR2 utwardzano przy użyciu Luperoxu K-1 (2 % mas.) i przyspieszacza kobaltowego (0,4 % mas.),

zgodnie z zaleceniami producenta żywic, po czym je odpowietrzano i w temperaturze pokojowej odlewano do form silikonowych przygotowanych zgodnie z normami ISO 527-1:1998, w laboratoryjnej komorze próżniowej VAKUUM UHG 400 (Firmy Schuechl, Niemcy). Kształtki utwardzano w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h, a następnie dotwardzano w temp. 80 °C przez 2 h. Po dwóch dniach poddano je badaniom.

### Metody badań

#### Morfologia i struktura wytworzonych kompozytów

— Morfologię kruchych przełomów analizowano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Novascan 30 (Węgry). Przełomy uzyskano po ochłodzeniu kształtek w suchym lodzie i ich udarowym złamaniu. Mikrostrukturę kompozytów badano także za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego (TEM) typu „Tesla BS 500” (napięcie przyspieszające 90 kV). Ultracienkie ścinki otrzymywano w temperaturze pokojowej przy użyciu ultramikrotomu „Tesla”, wykorzystując świeżo wykonane noże szklane. Ścinki zbierano na powierzchni 10-proc. wodnego roztworu acetonu i umieszczano na standardowych miedzianych siatkach mikroskopowych.

— Rozsuniecie płytek montomoryllonitu oceniano metodą dyfrakcji rentgenograficznej z wykorzystaniem prawa Braggów. Pomiaru wykonano z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego typu „Dron 234” produkcji dawnego ZSRR, z lampą Cu dla pasma K<sub>α</sub>. Próbki miały postać odlanych krążków o średnicy 25 mm i grubości 2 mm.

— Widma IR rejestrowano za pomocą mikroskopu FT-IR NICOLET iN10 MX.

#### Badanie właściwości mechanicznych

— Wytrzymałość na rozciąganie określano za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 5967 z prędkością przesuwu 2 mm/min w temp. 20 °C, zgodnie z normą ISO 527-1:1998.

— Twardość wg Rockwella oznaczano za pomocą twardościomierza ZWICK 3106, zgodnie z normą EN 10109-1. Stosowano obciążenie wgłębnika równe 358 N. Jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną, z co najmniej 10 pomiarów.

— Udarność wg Charpy’ego oznaczano z wykorzystaniem młota o energii udarowej 1 J, zgodnie z PN-81/C-89029.

#### Palność otrzymanych kompozytów

— Indeks tlenowy (LOI — *limiting oxygen index*) oznaczano zgodnie z normą EN ISO 4589-3, w temp. 25 °C. Określano najmniejsze stężenie tlenu potrzebne do podtrzymania płomienia żarzącej się próbki.

– Zapalność badano zgodnie z normą PN-82/C-89023 na próbkach uprzednio zwymiarowanych i zważonych. Nanoszono linię prostopadłą do podłużnej osi beleczyki w odległości 80 mm od podpalanego końca. Następnie beleczyki montowano poziomo w uchwycie, a swobodną część poddawano działaniu płomienia palnika gazowego w ciągu 60 s. Po upływie tego czasu usuwano palnik i mierzono czas palenia się próbki do miejsca naniesionego znaku. Wyznaczano masę pozostałości i długość spalonej części próbki  $L_k$ , obliczaną ze wzoru:

$$L_k = \frac{\sum_{i=1}^n (80 - L_i)}{n} \quad (1)$$

gdzie:  $L_i$  – najmniejsza odległość między znakiem i spaloną częścią oznaczona w przypadku każdej próbki, wyrażona w mm,  $n$  – liczba badanych próbek (co najmniej 5).

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

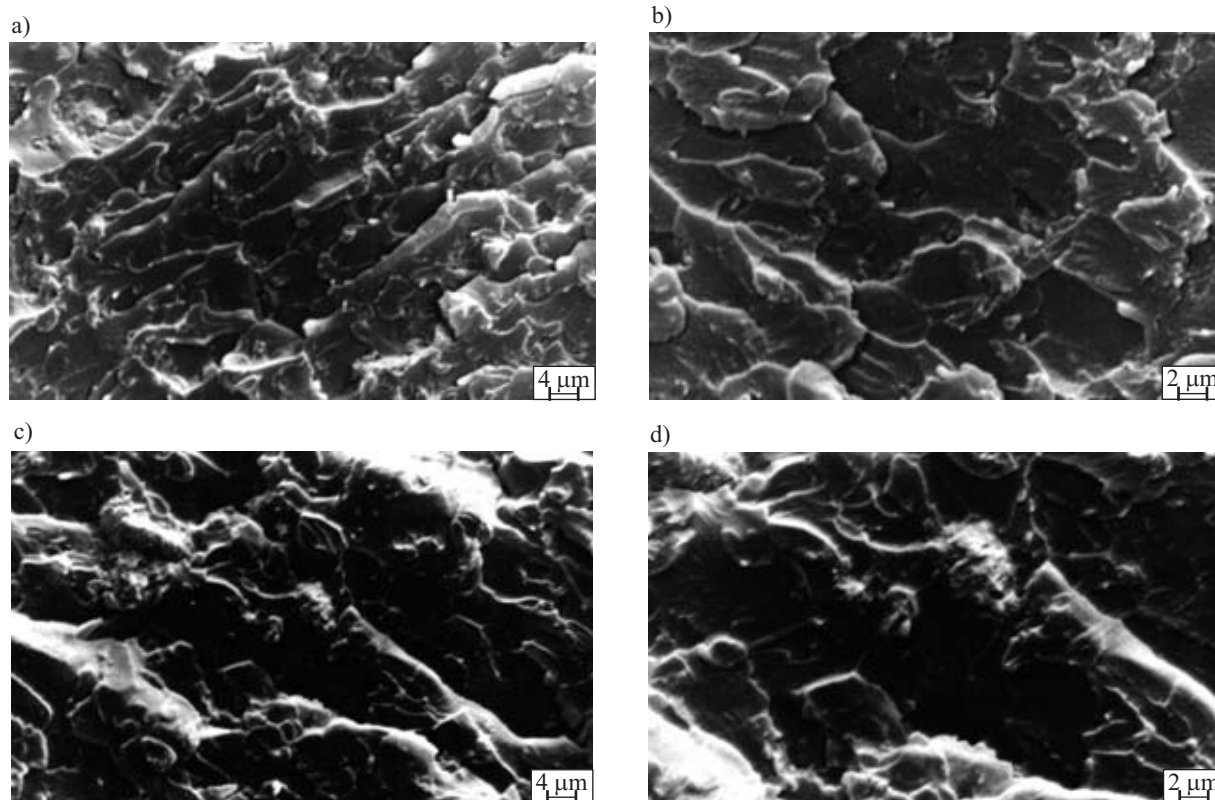
### Otrzymywanie kompozycji UP z dodatkiem wytypowanych Nanobentów®

Obydwa wybrane nanonapełniacze ZR1 i ZR2 łatwo dyspergowwały w żywicach UP103 i UP109, a w trakcie przechowywania kompozytów tylko w niewielkim stopniu ulegały sedimentacji. Na podstawie wcześniejszych

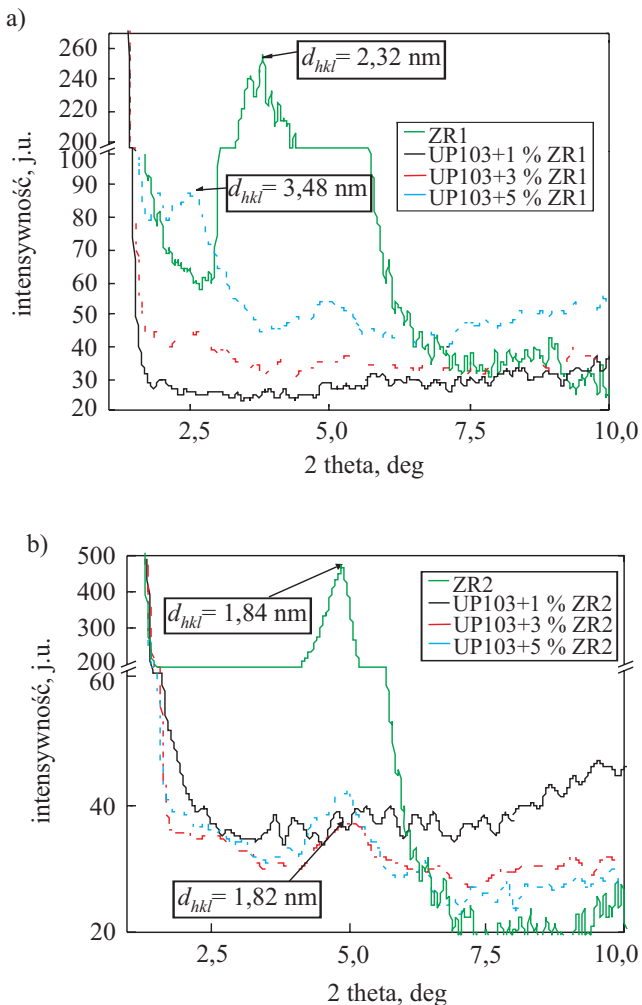
doświadczeń w zakresie doboru metod umożliwiających zadowalające zdyspergowanie nanonapełniaczy w macierzy polimerów [34], zmodyfikowano kilkustopniową procedurę. Wynikiem było otrzymanie bardziej jednorodnych niż poprzednio i transparentnych kompozycji. Zoptymalizowana temperatura homogenizacji (50 °C), uwzględniająca czas żelowania i trwałość badanych kompozycji, wpłynęła na zmniejszenie lepkości mieszaniny, co dodatkowo poprawiło stopień zdyspergowania nanonapełniaczy w żywicy. Wyniki tej części badań zostaną opisane w kolejnej publikacji.

### Morfologia i struktura nanokompozytów

Na podstawie mikrofotografii SEM kruchych przełomów badanych próbek kompozytów stwierdzono, że dodatek do nienasyconej żywicy poliestrowej nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 sprawia, że przełom próbek ma charakter poszarpanych płytek, a rozróżnienie faz (żywicy i napełniacza) staje się trudne. Taka morfologia jest wynikiem warstwowej budowy modyfikowanego glinokrzemianu (ZR1 i ZR2) oraz jego organofilowego charakteru, ułatwiającego dobrą mieszalność z badanymi żywicami. Taka drobnopłytkowa struktura układu UP103 z dodatkiem 3 % ZR1 (rys. 2a i b) odpowiada budowie nanokompozytu. W przypadku kompozytu UP103 + 3 % mas. ZR2 (rys. 2c i d) obserwuje się natomiast wystę-



Rys. 2. Zdjęcia SEM kruchych przełomów próbek utwardzonych kompozytów: a) i b) UP103 + 3 % ZR1, c) i d) UP103 + 3 % ZR2  
 Fig. 2. SEM micrographs of the brittle fracture surfaces of cured composites: a) and b) UP103 + 3 % ZR1, c) and d) UP103 + 3 % ZR2



Rys. 3. Krzywe WAXS kompozytów: a) UP103 + ZR1 i b) UP103 + ZR2

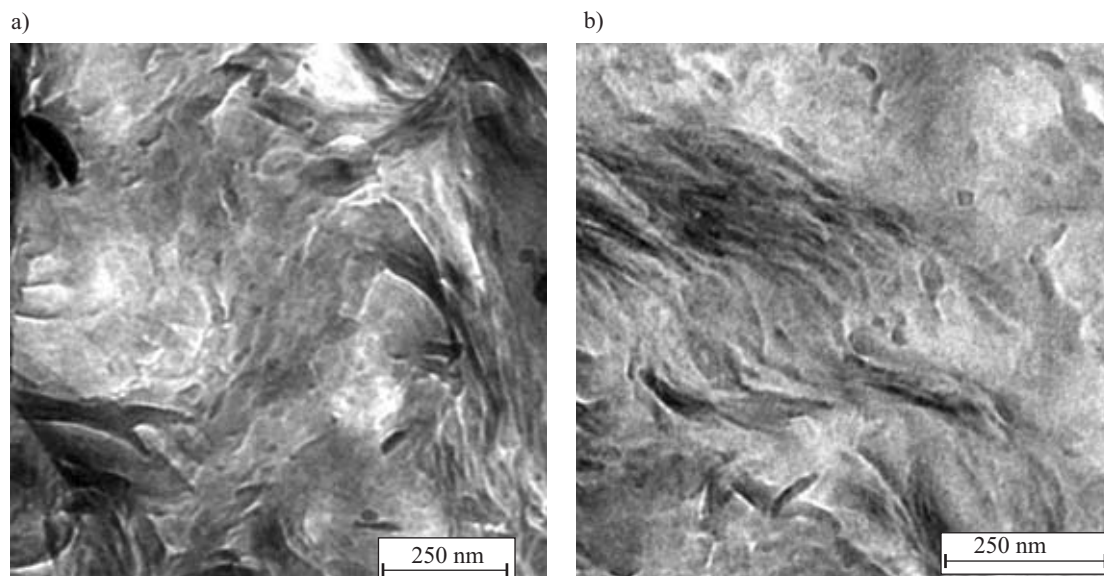
Fig. 3. WAXS curves of composites: a) UP103 + ZR1 and b) UP103 + ZR2

powanie wyraźnych aglomeratów napelnacza w żywicy. Dowodzi to istnienia obszarów struktury mikrokompozytu, znacznie pogarszających właściwości mechaniczne materiału z udziałem Nanobentu® ZR2. Badania mikroskopowe (SEM) kompozytów na osnowie UP109 z dodatkiem ZR1 lub ZR2 dały analogiczne wyniki.

Na dyfraktogramach WAXS kompozytów UP103 z dodatkiem 1,0–3,0 % mas. ZR1 widać zanik pików obecnego na krzywej odpowiadającej oryginalnemu napelniczozi (rys. 3a). Świadczy to o utworzeniu się w tych kompozytach struktury eksfoliowanej, tj. struktury z pełnym rozsunięciem i rozproszeniem płytek bentonitu w osnowie żywicy. W przypadku 5 % stężenia ZR1 w kompozycie, pik charakterystyczny dla występowania galerii płytek w glince pojawia się, chociaż odległość między płytkami jest większa o ok. 1,2 nm niż odpowiednia odległość w ZR1 (rys. 3a). Może to być efektem powstawania struktury interkalowanej, podczas którego polimer penetruje galerie płytek modyfikowanego glinokrzemianu.

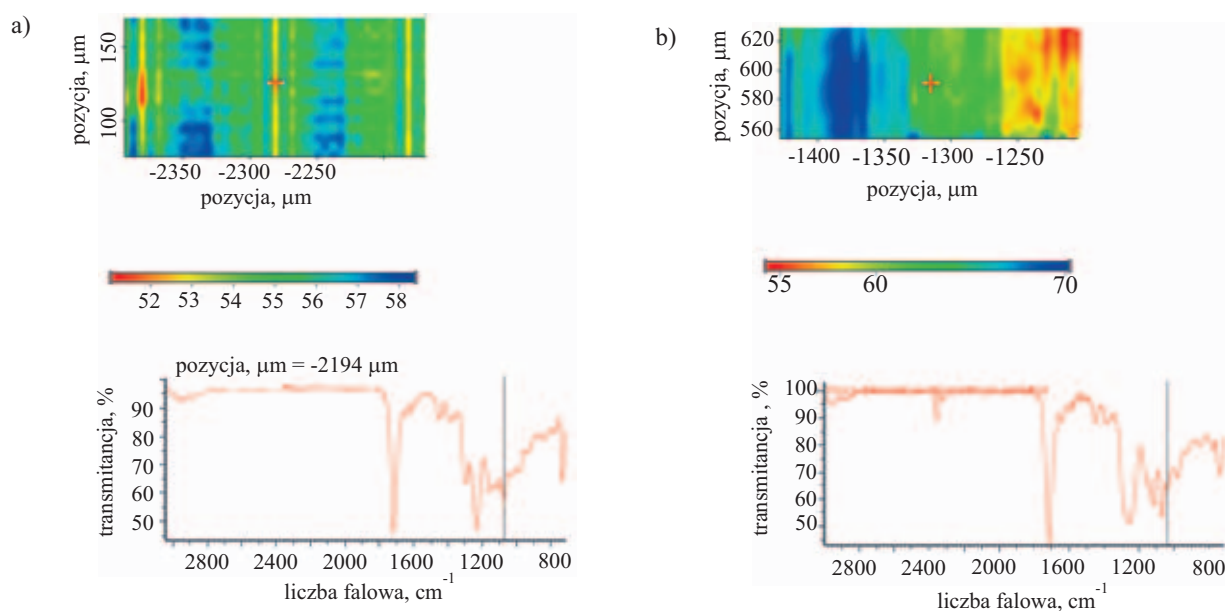
Na krzywych WAXS kompozytów UP103 z 1 % mas. dodatkiem ZR2 obserwuje się zanik pików charakterystycznych dla ZR2, prawdopodobnie w wyniku utworzenia nanokompozytu eksfoliowanego. W zakresie większych stężeń (3–5 %) modyfikowanego glinokrzemianu w żywicy, wierzchołek pików występuje przy takiej samej wartości kąta  $2\theta$ , co oznacza, że ma miejsce zbliżony stopień rozsunięcia płytek organobentonitu. Wynik ten jest spowodowany prawdopodobnie tendencją do aglomeracji nanonapelnacza w żywicy i powstaniem obszarów o strukturze mikrokompozytu, co zaobserwowano także w badaniach mikroskopowych (TEM i SEM).

Na podstawie mikrofotografii TEM ultracienkich ścinków badanych próbek kompozytów stwierdzono, że



Rys. 4. Mikrofotografie TEM ultramikrotomowych ścinków: a) nanokompozytu UP103 + 3 % ZR1, b) nanokompozytu UP103 + 3 % ZR2

Fig. 4. TEM images of ultramicrotome sections: a) nanocomposite UP103 + 3 % ZR1, b) nanocomposite UP103 + 3 % ZR2



Rys. 5. Mapy IR wybranych obszarów powierzchni kompozytów z rozmieszczeniem pasm charakterystycznych dla grup -Si-O-Si-: a) UP103 + 3 % ZR2, b) UP103 + 3 % ZR1

Fig. 5. Infrared maps of the selected surface areas of composites with the location of absorption bands characteristic for -Si-O-Si- groups: a) UP103 + 3 % ZR2, b) UP103 + 3 % ZR1

dodane w ilości 3 % mas. do żywicy UP103 cząstki Nanobentu® ZR1 mają wymiary nanometryczne a kompozyt ma strukturę eksfoliowaną (rys. 4a) [35]. W tym przypadku obserwujemy wyraźne nieregularne rozproszenie płytek nanonapełniacza w żywicy oraz brak jego aglomeratów. W kompozytach z dodatkiem ZR2 nie obserwuje się pełnej eksfoliacji napełniacza, na mikrofotografiach TEM są widoczne obszary struktury interkalowanej (rys. 4b).

Zarejestrowane za pomocą mikroskopu IR mapy wybranych obszarów powierzchni próbek pozwalają, na podstawie pomiaru intensywności charakterystycznego dla wiązań Si-O-Si pasma  $1045\text{ cm}^{-1}$ , na ocenę stopnia rozproszenia modyfikowanych glinokrzemianów w kompozytach. W przypadku kompozytów UP103 + 3 % ZR2 występują skupiska ziaren napełniacza w polimerowej osnowie o wielkości ok. kilkudziesięciu mikrometrów (rys. 5a, wyraźne czerwone pola). W kompozytach z dodatkiem ZR1 (rys. 5b) zwiększenie intensywności charakterystycznego pasma ma wymiar 10–20  $\mu\text{m}$ .

Wynika to z gorszej mieszalności Nanobentu® ZR2 z żywicą poliestrową i utrudnioną w związku z tym penetracją łańcuchów polimeru pomiędzy galerię bentonitu. W takich warunkach płytki bentonitu nie ulegają procesowi interkalacji, a ziarna zachowują swoje pierwotne, mikrometryczne wymiary.

## Właściwości mechaniczne kompozytów

### Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

Dodatek napełniaczy ZR1 lub ZR2 do handlowych nienasyconych żywic poliestrowych UP103 i UP109 skut-

kował wzrostem zarówno wytrzymałości na rozciąganie, jak i modułu Younga wytworzonych kompozytów (tabela 1). W przypadku kompozytów na osnowie UP103 stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości ZR1 w kompozycie od 1 do 3 % następuje wyraźne, wynoszące ok. 50 % zwiększenie naprężenia zrywającego i o ok. 28 % modułu Younga. Wzrost z 3 % do 5 % mas. udziału nanonapełniacza w kompozycie na osnowie UP103 nie wpłynął już w istotnym stopniu na wartość naprężenia zrywającego i modułu Younga. Może to świadczyć o tym, że zostało osiągnięte pewne graniczne stężenie nanonapełniacza w tych kompozytach. Znacznie mniejsze naprężenie zrywające i moduł Younga wykazywały kompozyty na osnowie UP103 z dodatkiem ZR2, a zwiększanie stężenia nanonapełniacza nie wpływało na znaczną poprawę omawianych cech wytrzymałościowych (tabela 1). Prawdopodobnie przyczyną była aglomeracja ziaren nanonapełniacza w żywicy UP103 prowadząca do otrzymania mikrokompozytów (co potwierdziły badania WAXS, TEM i SEM), a nie nanokompozytów, jak tego oczekiwano.

W przypadku kompozytów na osnowie UP109, dodatek nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 korzystnie zwiększał ich wytrzymałość. Wraz ze wzrostem do 3 % mas. zawartości Nanobent® ZR1 w kompozycie następowała poprawa właściwości, 11–46 % w przypadku naprężenia zrywającego i o 7–32 % w przypadku modułu Younga. Kompozyty UP109 z dodatkiem ZR2, podobnie jak poprzednio, charakteryzowały się mniejszymi wartościami naprężenia zrywającego (wzrost o 7–24 %) i modułu Younga (wzrost o 7–18 %) wraz ze wzrostem stężenia nanonapełniacza w kompozycie do 3 % mas. I tu również stwierdzono, że zwiększanie do 5 % mas. zawartości

**Tabela 1.** Wpływ zawartości napełniacza Nanobent® (ZR1 lub ZR2) na właściwości mechaniczne kompozytów utwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej Polimal® (UP103 lub UP109)

**T a b l e 1.** The effect of Nanobent® (ZR1 or ZR2) filler content on the mechanical properties of the cured unsaturated polyester resin Polimal® (UP103 or UP109) composites

Kompozyty na osnowie UP103							
Rodzaj użytego nanonapełniacza		ZR1				ZR2	
Zawartość nanonapełniacza, % mas.	0,0	1,0	3,0	5,0	1,0	3,0	5,0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	53,5 ± 4,3	62,5 ± 5,1	79,6 ± 8,2	80,3 ± 4,3	60,3 ± 1,1	66,3 ± 4,1	65,1 ± 2,9
Moduł Younga, MPa	3 450 ± 35	3 687 ± 27	4 420 ± 31	4 390 ± 13	3 601 ± 11	3 930 ± 31	3 890 ± 13
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m <sup>2</sup>	7,7 ± 1,1	8,7 ± 0,8	10,2 ± 0,6	10,6 ± 0,4	8,2 ± 0,7	8,9 ± 0,3	9,2 ± 0,7
Twardość wg Rockwella, N/mm <sup>2</sup>	52,5 ± 6,7	51,3 ± 9,3	48,3 ± 4,7	47,8 ± 3,5	51,5 ± 5,5	49,1 ± 6,6	48,9 ± 4,3
Kompozyty na osnowie UP109							
Rodzaj użytego nanonapełniacza		ZR1				ZR2	
Zawartość nanonapełniacza, % mas.	0,0	1,0	3,0	5,0	1,0	3,0	5,0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	60,4 ± 4,7	67,1 ± 3,8	86,9 ± 4,3	88,2 ± 7,9	64,6 ± 4,2	74,3 ± 5,6	75,2 ± 3,2
Moduł Younga, MPa	3 960 ± 25	4 256 ± 31	5 267 ± 26	5 245 ± 14	4 187 ± 23	4 600 ± 18	4 680 ± 11
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m <sup>2</sup>	5,6 ± 0,9	6,7 ± 0,8	8,9 ± 0,2	9,3 ± 0,9	6,2 ± 0,3	7,3 ± 0,7	7,7 ± 0,2
Twardość wg Rockwella, N/mm <sup>2</sup>	49,3 ± 4,7	48,6 ± 1,9	46,3 ± 4,2	45,9 ± 5,5	48,8 ± 2,1	47,2 ± 0,9	47,0 ± 0,4

nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 nie ma tak wyraźnego wpływu na badane cechy wytrzymałościowe.

#### Twardość wg Rockwella

Wszystkie badane w tej pracy czynniki, tj. rodzaj i zawartość użytego nanonapełniacza, oraz rodzaj zastosowanej żywicy wywierały wpływ na twardość wytworzonych kompozytów. Twardość wg Rockwella kompozytów na osnowie obu żywic UP103 i UP109 napełnionych Nanobentem® ZR1 lub ZR2 jest mniejsza niż odpowiednich, nienapełnionych żywic. Najwyraźniejsze pogorszenie twardości wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w żywicy zaobserwowano w przypadku kompozytów na osnowie UP103 z dodatkiem ZR1 (o 2,3–9,8 %, tabela 1). Kompozyty UP103 z udziałem ZR2 wykazywały twardość wg Rockwella mniejszą niż sama żywica o 1,9–7,4 %. Wyniki te świadczą o uelastycznieniu żywicy UP103 pod wpływem Nanobentu®. W przypadku kompozytów na osnowie UP109 spadek wartości twardości jest nieco mniejszy – od 1,5 do 7 % kompozytów z dodatkiem ZR1 oraz od 1 do 5 % kompozytów z dodatkiem ZR2.

#### Udarność wg Charpy'ego

Dodatek nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 do nienasyconych żywic poliestrowych UP103 lub UP109 korzystnie zwiększa ich udarność, przy czym najwyraźniejsze zmiany zachodzą w przypadku kompozytów z nanonapełniaczem ZR1 (tabela 1). Należy przy tym zauważyć, że duży wpływ na wartość udarności ma stężenie nanonapełniacza w kompozycie oraz typ poliestrowej żywicy UP. Spośród przebadanych próbek, największy wzrost udarności zaobserwowano w odniesieniu do kompozytu

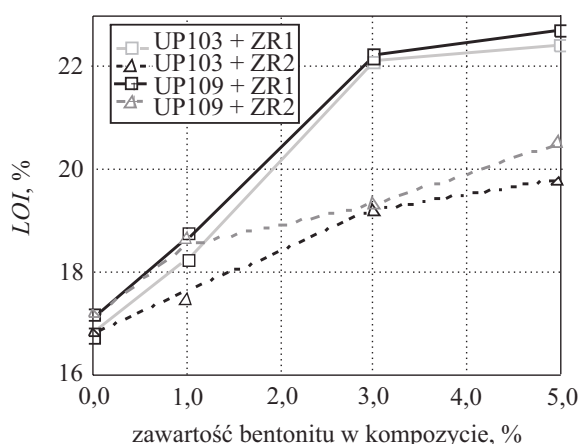
UP103 z dodatkiem 5 % mas. ZR1. Udarność kompozytów UP103 z 3 % mas. ZR1 była mniejsza tylko o 0,4 kJ/m<sup>2</sup>, co potwierdza, że trzyprocentowa zawartość każdego z użytych nanonapełniaczy w kompozycie jest optymalna ze względu na możliwą poprawę właściwości mechanicznych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że lepsze właściwości mechaniczne wykazywały kompozyty z udziałem nanonapełniacza ZR1. Obecność pierścienia aromatycznego w modyfikatorze amoniowym QAS1, korzystnie wpływa na kompatybilność modyfikowanego napełniacza z żywicą poliestrową, nadając mu charakter napełniacza aktywnego, który odpowiednio zdyspergowany w matrycy polimeru, lepiej przenosi naprężenia mechaniczne w utwardzonej żywicy.

#### Palność wytworzonych nanokompozytów

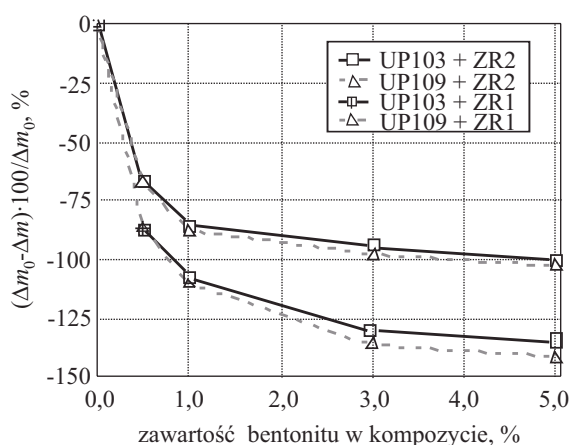
Dodatek nanonapełniaczy ZR1 i ZR2 do żywicy poliestrowej UP korzystnie zwiększył wartość indeksu tlenowego *LOI* otrzymanych kompozytów (rys. 6), co oznacza, że minimalna wartość procentowego stężenia tlenu podtrzymującego ich palenie jest większa, niż w przypadku nienapełnionej nienasyconej żywicy poliestrowej. Największy wzrost indeksu tlenowego zaobserwowano w przypadku kompozytu UP109 zawierającego 5 % mas. ZR1.

Zgodnie z danymi literaturowymi dodatek nanonapełniaczy (modyfikowanych bentonitów) może wpływać na ograniczenie palności materiałów polimerowych. W toku badań zaobserwowano, że kompozyty z dodatkiem 3–5 % ZR1 charakteryzowały się znacznie zmniejszoną palnością w porównaniu z palnością utwardzonej żywicy, niezawierającej napełniaczy (układ odniesienia). Biorąc pod uwagę względny ubytek spalonej masy beleczi



Rys. 6. Indeks tlenowy (LOI) kompozytów żywicy poliestrowej UP napełnionej bentonitami ZR1 lub ZR2

Fig. 6. Limiting oxygen index of polyester resin UP composites filled with ZR1 or ZR2 bentonites



Rys. 7. Zależność względnej zmiany masy pozostałej po spalaniu części beleczyki od zawartości bentonitu ZR1 lub ZR2 w kompozycie na osnowie żywicy poliestrowej UP

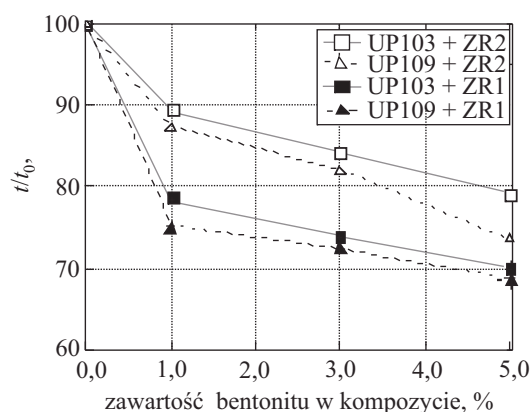
Fig. 7. Dependence of the relative change of residual sample weight after burning test on the bentonite ZR1 or ZR2 content for the composite with polyester resin UP matrix

kompozytów (rys. 7) stwierdzono, że zwiększenie dodatku organobentonitu ponad 3 % mas., nie wpływa w istotnym stopniu na efektywność uniepalnienia żywic, jest zatem nieekonomiczne. Do podobnych wniosków skłania analiza wyników względnego czasu palenia próbek otrzymywanych kompozytów (rys. 8).

## WNIOSKI

— Nanonapełniacze Nanobent® ZR1 i ZR2, użyte do napełniania handlowych nienasyconych żywic poliestrowych, łatwo mieszały się z nimi i nie ulegały sedymentacji w żywicznej kompozycji UP.

— Dodatek do UP nanonapełniacza ZR1 wpłynął na wyraźną poprawę właściwości wytrzymałościowych utwardzonych kompozytów, w porównaniu z wytrzymałością wyjściowej żywicy.



Rys. 8. Zależność względnego czasu palenia się ( $t/t_0$ ) beleczyki od zawartości bentonitów ZR1 lub ZR2 w kompozycie na osnowie żywicy poliestrowej UP

Fig. 8. Dependence of the relative time of burning ( $t/t_0$ ) of UP specimens on the bentonite ZR1 or ZR2 content for the composite with polyester resin UP matrix

— Wszystkie badane kompozyty charakteryzowały się mniejszą palnością, niż niezawierająca nanonapełniaczy utwardzona żywica poliestrowa, najlepsze efekty uniepalniające uzyskano w przypadku kompozytów UP z dodatkiem ZR1.

— Uzyskane wyniki wskazują, że UP z udziałem badanych nanonapełniaczy mogą być wykorzystywane w charakterze osnowy kompozytów niezawierających halogenowych antypirenów, a o zmniejszonej palności, do wytwarzania elementów budowy środków transportu publicznego, w tym także do zastosowań w przemyśle lotniczym.

Badania realizowane w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

## LITERATURA

1. Ryszkowska J., Jurczyk-Kowalska M., Wiśniewski B.: *Inż. mater.* 2006, **27**, 1319.
2. Toldy A., Anna P., Csontos I., Szabó A., Marosi G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 2223.
3. Tsai Jia-Lin, Wu Ming-Daw: *J. Compos. Mater.* 2008, **42**, 553.
4. Xiaoping H., Shenliang H., Liang Y.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **63**, 155.
5. Mouritz A. P., Mathys Z., Gibson A. G.: *Composites* 2006, **Part A** **37**, 1040.
6. Yokozeki T., Aoki Y., Ogasawara T.: *Compos. Struct.* 2008, **82**, 382.
7. Atkas L., Altan C. M.: *Polym. Compos.* 2010, **31**, 620.
8. Kornmann X., Rees M., Thomann Y., Necala A., Barbezat M., Thomann R.: *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 2259.
9. Suh D. J., Lim Y. T., Park O. O.: *Polymer* 2000, **41**, 8557.



10. Kornmann X., Berglund A. A., Sterte J.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1351.
11. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A.: *Polymer* 2001, **42**, 1303.
12. Fu X., Qutubuddin S.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 345.
13. Li L., Lee J.: *Polym. Eng. Sci.* 2001, **41**, 53.
14. Caba K., Guerrero P. i in.: *Polymer* 1996, **37**, 275.
15. Caba K., Guerrero P. i in.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 19.
16. *Pat. WO 97 09 375* (1997).
17. *Pat. jap. 09 02 816* (1997).
18. *Pat. jap. 09 220522* (1997).
19. *Pat. USA 5 723 653* (1998).
20. Królikowski W., Rośliniec Z.: *Kompozyty* 2004, **9**, 3.
21. Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 15.
22. Jeziórska R., Świerż-Motyśia B., Szadkowska A.: *Czasopismo Techniczne* 2009, **3**, 141.
23. Boczkowska A.: „Kompozyty”, WPW, Warszawa 2003.
24. Chen D. Z., He P. S., Pant L. J.: *Polym. Test.* 2003, **28**, 689.
25. Wang Z., Pinavaia T. J.: *Chem. Mater.* 1999, **10**, 1820.
26. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2004, **49**, 747.
27. Okamoto M., Sinha Ray S.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
28. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **3**, 793.
29. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Przem. Chem.* 2010, **89**, 1487.
30. Oleksy M., Heneczkowski M., Mossety-Leszczak B., Galina H., Budzik G.: *Inż. mater.* 2010, **31**, 1372.
31. Spychaj T., Heneczkowski M., Pięłowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Kiersnowski K., Galina H.: *Inż. mater.* 2006, **27**, 1296.
32. Sprawozdanie z projektu celowego nr 03933/C ZR7-6/2007 – wdrożenie do produkcji w ZGM „Zębiec” bentonitów modyfikowanych IV-rzędowymi solami amoniowymi przeznaczonych do nanonapełniania polimerów.
33. Dul M., Bażela W.: *Czasopismo techniczne Politechniki Krakowskiej* 2010, **1**, 71.
34. Oleksy M., Budzik G., Heneczkowski M., Markowski T.: *Polimery* 2010, **55**, 195.
35. Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 376.



Wyatt Technology Europe GmbH serdecznie Państwa zaprasza na wykład dr. Christopha Johanna, pt.: „Recent developments in the separation and characterization of particles and proteins” (Najnowsze osiągnięcia w rozdziale i charakterystyce cząstek i białek) podczas XIV Międzynarodowych Targów Analityki i Techniki Pomiarowych w Warszawie, ul. Marsa 56c. Wykład odbędzie się 29 marca 2012 r. (czwartek) w sali konferencyjnej nr 1 o godz. 11:15. Zapewnione będzie bezpośrednie tłumaczenie wykładu na język polski. Zapraszamy Państwa do odwiedzenia naszego stoiska na terenie Targów w dniach 28—30 marca br.

Informacji udziela przedstawiciel firmy Wyatt Technology w Polsce – dr Jacek Achrem-Achremowicz (tel. 503 488 376, [jacek.achremowicz@wyatt.eu](mailto:jacek.achremowicz@wyatt.eu) lub [info@wyatt.eu](mailto:info@wyatt.eu))